

## CRUDE PALM OIL'S (CPO) FLY ASH AS A LOW-COST ADSORBEN FOR REMOVAL OF METHYLEN BLUE (MB) FROM AQUEOUS SOLUTION

Deni Agus Triawan\*, Nesbah Nesbah, Dyah Fitriani

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Bengkulu

\*email : deni.agustriawan@unib.ac.id, deni\_agust@ymail.com

Received 20 Desember 2016

Accepted 25 Pebuari 2017

### Abstrak

Adsorben berbahan dasar limbah abu layang pembakaran cangkang sawit pada boiler Pabrik Minyak Kelapa Sawit telah dibuat sebagai alternatif biaya yang mahal dari adsorben lain untuk adsorpsi metilen biru (MB) dalam larutan. Pengaruh perbedaan parameter penelitian seperti jumlah adsorben, konsentrasi dan waktu kontak adsorpsi telah diteliti. Jumlah zat warna yang terserap dalam adsorben meningkat dengan peningkatan jumlah adsorben, waktu kontak dan konsentrasi. Hasil penelitian dikaji dengan model kinetika orde satu semu dan orde dua semu serta model Isotherm Langmuir dan Freundlich. Hasil penelitian menunjukkan bahwa abu layang Pabrik Minyak Kelapa Sawit dapat dijadikan alternatif dalam penghilangan zat warna metilen biru dalam larutan.

**Kata Kunci:** Adsorpsi, metilen biru, abu layang, kapasitas adsorpsi

### Abstract

A lowcost adsorben from crude palm oil's fly ash as an alternative to other expensive option for the removal of methylene blue (MB) from aqueous solution. The effect of different experimental parameters, such as adsorbent dosage, dye concentration and contact time on the adsorption process were investigated. The amount of dye removed per adsorbent unit increased with increasing adsorbent dosage, contact time and initial concentration. Experimental data were modelled using first-order and pseudo-second-order models. The experimental data were fitted to Langmuir and freundlich isotherm models. The obtained result indicated that crude palm oil's (CPO) fly ash as a lowcost adsorbent is an attractive candidate for the removal of basic dye MB from aqueous solution.

**Keywords :** Adsorption, methylene blue, fly ash, adsorption capacity

### Pendahuluan

Salah satu pencemar organik yang bersifat non biodegradable adalah zat warna tekstil. Zat warna tekstil umumnya dibuat dari senyawa azo dan turunannya dari gugus benzen. Diketahui bahwa gugus benzen sangat sulit didegradasi, walaupun dimungkinkan dibutuhkan waktu yang lama. Senyawa azo bila

terlalu lama berada di lingkungan, akan menjadi sumber penyakit karena sifatnya karsinogenik dan mutagenik. Limbah zat warna ini memiliki sifat non biodegradable karena mengandung senyawa kompleks aromatik dan senyawa organik yang sukar diuraikan oleh mikroba sekalipun (Pratiwi L *et al.*, 2011). Berbagai teknik untuk menghilangkan pencemar organik dalam

air telah banyak dilakukan seperti presipitasi, oksidasi/reduksi, filtrasi, penukar ion, pemisahan membran dan adsorpsi. Namun berbagai metode tersebut memiliki berbagai kelemahan dalam penerapannya. Presipitasi menghasilkan endapan berupa lumpur, sementara teknologi membran membutuhkan biaya yang cukup besar. Teknologi yang pada saat ini menguntungkan adalah sistem adsorpsi dimana efisiensi yang tinggi, biaya yang lebih murah serta prosesnya yang dianggap lebih mudah (Mittal A *et al.*, 2005).

Pemanfaatan berbagai limbah pabrik minyak kelapa sawit telah banyak dikembangkan misalnya adalah penggunaan cangkang dan serabut kelapa sawit sebagai bahan bakar boiler untuk pemenuhan energi pabrik tersebut. Hasil pembakaran limbah cangkang kelapa sawit menyisakan produk samping seperti abu layang sebesar kurang lebih 100 kg/minggu dan abu kerak boiler sekitar lebih 3 sampai dengan 5 ton/minggu (Mulia, A, 2007). Sebagai adsorben, abu layang memiliki kemampuan yang cukup baik dikarenakan kandungannya berupa SiO<sub>2</sub> 31,45 %, dan CaO 15,2% dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sebanyak 1,6% (Prianti, E., *et al.*, 2015). Berdasarkan senyawa kimia berupa SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang terdapat dalam abu layang cangkang kelapa sawit serta kelimpahannya yang cukup besar dan harganya yang murah, mudah didapat sehingga abu layang dapat dimanfaatkan untuk material *lowcost adsorben* berbagai polutan berdasarkan interaksinya secara elektrostatik maupun interaksi non ikatan lain. Salah satu interaksi tersebut adalah dengan polutan zat warna akibat limbah tekstil (Hsu, 2008).

## Metode Penelitian

### Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari Spektrofotometer UV-VIS, *hot plate*, krus porselen, mortar agat, ayakan dengan ukuran 200 mesh,

oven, pengaduk magnetik, neraca analitik *Ohaus PAJ603*, termometer, *stirer*, labu ukur, erlenmeyer, dan alat-alat gelas yang lazim digunakan pada laboratorium. Sedangkan bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah abu layang (*fly ash*) pembakaran pada boiler pabrik minyak kelapa sawit, metilen biru, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10%, NaOH, HCl, kertas saring, kertas pH universal, akuades.

### Prosedur Penelitian

#### Aktivasi abu layang

Aktivasi yang dilakukan adalah aktivasi fisik dan kimia. Aktivasi dilakukan dengan perendaman abu layang dalam larutan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 10 % selama 24 jam kemudian setelah itu abu layang dioven pada suhu 110 °C selama 2 jam. Aktivasi abu dasar bertujuan menghilangkan senyawa-senyawa pengotor yang kemungkinan berada dan tercampur dalam abu layang. Aktivasi juga bertujuan untuk menambah luas permukaan situs aktif dari adsorben yang sebelumnya tertutup oleh pengotor-pengotor

#### Kajian adsorpsi

Kajian adsorpsi dilakukan dengan sistem *batch* dengan merendam sejumlah adsorben pada larutan zat warna pada waktu tertentu dengan pengadukan yang kontinu. Absorbansi larutan metilen biru sebelum dan setelah adsorpsi diukur dengan spektrofotometer UV-Vis. Kapasitas adsorpsi ditentukan dengan persamaan :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

dengan  $q_e$ , kapasitas adsorpsi (mg/g);  $C_0$ , konsentrasi awal larutan (mg/L);  $C_e$ , konsentrasi akhir larutan (mg/L);  $m$  = massa adsorben (g); dan  $V$ , volume larutan (L).

#### Pengaruh waktu kontak

Kajian pengaruh waktu kontak adsorpsi digunakan untuk mempelajari kinetika adsorpsi. Sebanyak 0,1 gram abu

dasar dalam 50 mL larutan 5 ppm dikocok dengan shaker dengan variasi waktu kontak 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 dan 150 menit. Kajian kinetika adsorpsi dipelajari menggunakan model kinetika orde satu semu menurut Lagergreen dan Ho (Ho, 2006).

#### *Pengaruh konsentrasi awal larutan metilen biru.*

Kajian pengaruh konsentrasi awal larutan metilen biru dilakukan untuk mempelajari isotherm adsorpsi. Sebanyak 0,1 gram abu dasar dalam 50 mL larutan eksperimen dikocok dengan variasi konsentrasi 5, 10, 15, 20, 30, dan 50 ppm pada waktu optimum. Kajian isotherm adsorpsi dipelajari melalui model isotherm Langmuir dan Freundlich (Aydin dan Aksoy, 2009).

### **Hasil dan Pembahasan**

#### *Aktivasi abu layang*

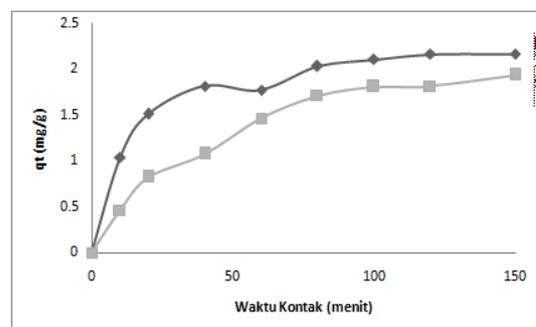
Abu layang yang diperoleh dari salah satu pabrik minyak kelapa sawit di Provinsi Bengkulu disiapkan dengan proses penggerusan dan pengayakan untuk meningkatkan luas permukaan adsorpsi dan untuk mendapatkan ukuran adsorben yang homogen. Ketika adsorben telah halus dan homogen, dilakukan aktivasi dengan  $H_3PO_4$  10% yang bertujuan untuk melarutkan senyawa-senyawa pengotor dari adsorben. Pengotor-pengotor tersebut dapat berupa senyawa-senyawa organik yang menempel pada adsorben. Dengan hilangnya pengotor-pengotor tersebut, diharapkan luas permukaan adsorben akan meningkat seiring dengan meningkatnya situs aktif. Pada penelitian ini dibuat 2 (dua) jenis adsorben yaitu adsorben dengan aktivasi dan adsorben tanpa aktivasi yang bertujuan untuk membandingkan kemampuan adsorpsi kedua perlakuan.

#### *Pengaruh waktu kontak adsorpsi*

Pengaruh waktu kontak dipelajari melalui proses adsorpsi dengan sistem

*batch* yaitu dengan menginteraksikan 0,1 g adsorben pada 50 mL larutan Metilen Biru dengan konsentrasi 5 mg/L. Keseimbangan adsorpsi terjadi bila penambahan waktu interaksi tidak lagi meningkatkan jumlah adsorbat yang terserap pada adsorben secara signifikan.

Gambar 1 menunjukkan peningkatan adsorpsi metilen biru terjadi seiring dengan meningkatnya waktu kontak adsorpsi dengan keseimbangan adsorpsi diperkirakan terjadi pada waktu 80 menit pada kedua adsorben (dengan aktivasi dan tanpa aktivasi). Kecenderungan yang sama terjadi antara adsorben dengan aktivasi dan tanpa aktivasi yaitu pada menit-menit awal terjadi peningkatan yang cukup signifikan sampai akhirnya mencapai kesetimbangan pada menit ke 80 dengan metilen biru yang terserap sebesar 2,26 mg/g (abu layang dengan aktivasi) dan 1,93 mg/g (abu layang tanpa aktivasi)..



**Gambar 1.** Adsorpsi Metilen Biru pada berbagai Waktu Kontak (a. Adsorben Tanpa Aktivasi; b. Adsorben Dengan Aktivasi)

Hal ini dikarenakan pada awal adsorpsi masih banyak sisi adsorben yang kosong sehingga dengan mudah dapat berinteraksi dengan adsorbat yaitu metilen biru. Seiring bertambahnya waktu adsorpsi, sisi-sisi aktif adsorben tersebut akan semakin berkurang karena telah terisi/berinteraksi dengan adsorben sehingga peningkatan penyerapan adsorbat tidak lagi signifikan. Pada saat mencapai kesetimbangan, diperkirakan semua sisi aktif dari adsorben telah

tertutupi oleh metilen biru sehingga penyerapan tidak terjadi lagi.

Berdasarkan data yang diperoleh dengan kedua model kinetika tersebut, adsorpsi metilen biru pada adsorben abu layang boiler mengikuti model kinetika orde dua semu menurut Ho, 2005. Hal ini dibuktikan dengan nilai  $R^2$  yang paling mendekati 1 (satu) yaitu sebesar 0,990 pada abu layang tanpa aktivasi dan sebesar 0,996 pada abu layang dengan aktivasi Tabel 1. Kapasitas adsorpsi pada model kinetika orde dua semu tersebut sebesar 2,53 mg/g dengan nilai  $k = 0,009$  mg/g.min untuk adsorben tanpa aktivasi dan sebesar 5,58 nilai  $k = 0,032$  mg/g.min untuk adsorben dengan aktivasi. Dari

kajian model kinetika tersebut, dapat diketahui bahwa adsorben dengan aktivasi memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan adsorben tanpa aktivasi yang ditunjukkan dari nilai  $q_e$ . Selain itu dengan laju adsorpsi yang sama, adsorben dengan aktivasi memiliki kemampuan yang lebih baik daripada tanpa aktivasi. Hal ini dikarenakan dengan adanya aktivasi akan membuat sisi aktif pada permukaan permukaan adsorben semakin luas dimana sebelum aktivasi permukaan adsorben ini tertutup oleh pengotor-pengotor yang berupa ion ataupun senyawa-senyawa organik.

**Tabel 1.** Parameter Model Kinetika Adsorpsi Metilen Biru pada Abu Layang Boiler

Adsorben	Parameter Model Kinetika	
	Orde satu semu	Orde dua semu
Abu Layang Boiler Tanpa Aktivasi	$R^2 = 0.957$ $q_e = 1,044$ mg/g $k = 0,03$ min <sup>-1</sup>	<b><math>R^2 = 0.990</math></b> <b><math>q_e = 2,53</math> mg/g</b> $k = 0,009$ mg/g.min
Abu Layang Boiler Dengan Aktivasi	$R^2 = 0.748$ $q_e = 5,16$ mg/g $k = 0,027$ min <sup>-1</sup>	<b><math>R^2 = 0.996</math></b> <b><math>q_e = 5,58</math> mg/g</b> $k = 0,032$ mg/g.min
Abu Dasar (Gandhimathi dkk, 2013)	$R^2 = 0.971$ $q_e = 6,51$ mg/g $k = 0,041$ min <sup>-1</sup>	<b><math>R^2 = 0.998</math></b> <b><math>q_e = 8,47</math> mg/g</b> $k = 0,028$ mg/g.min
Abu Layang Batubara (Sari & Widiastuti, 2010)	$R^2 = 0.971$ $q_e = 0,41$ mg/g $k = 0,034$ min <sup>-1</sup>	<b><math>R^2 = 0.999</math></b> <b><math>q_e = 0,94</math> mg/g</b> $k = 0,114$ mg/g.min

**Tabel 2.** Parameter Model Isotherm Adsorpsi Metilen Biru pada Abu Layang Boiler

Adsorben	Parameter Model Isotherm	
	Langmuir	Freundlich
Abu Layang Boiler Tanpa Aktivasi	$R^2 = 0,969$ $q_m = 9,26$ mg/g $K_L = 0,915$	<b><math>R^2 = 0,988</math></b> <b><math>K_F = 19,81</math> mg/g</b> $n_F = 2,44$ mg/g.min
Abu Layang Boiler Dengan Aktivasi	$R^2 = 0,972$ $q_m = 12,34$ mg/g $K_L = 1,42$	<b><math>R^2 = 0,991</math></b> <b><math>K_F = 60,11</math> mg/g</b> $n_F = 2,05$ mg/g.min
Abu Dasar (Gandhimathi dkk, 2013)	$q_e = 4,1$ mg/g	<b><math>q_e = 5,7</math> mg/g</b>
Arang Aktif (Siruru, 2012)	$q_e = 37,27$ mg/g	<b><math>q_e = 128,44</math> mg/g</b>

#### *Pengaruh konsentrasi awal larutan metilen biru*

Isotherm adsorpsi mendeskripsikan nilai konstanta tertentu yang menggambarkan karakteristik permukaan, afinitas adsorben dan kapasitas adsorpsi.

Untuk menggambarkan kesetimbangan adsorpsi pada berbagai konsentrasi adsorbat, model yang umum digunakan adalah model isotherm Langmuir dan Freundlich. Model isotherm Langmuir mengasumsikan bahwa adsorpsi terjadi

pada permukaan adsorben yang homogen dengan distribusi adsorben pada adsorbat yang seragam. Hal ini menyebabkan adsorpsi hanya terjadi pada satu lapisan sehingga apabila situs aktif telah terisi oleh adsorbat, penyerapan pada sisi aktif tersebut tidak terjadi lagi. Sedangkan model isotherm Freundlich mengasumsikan bahwa penyerapan terjadi pada permukaan yang heterogen dengan dengan energy adsorpsi yang tidak seragam pada permukaan adsorben. Pada model isotherm Freundlich juga diasumsikan bahwa penyerapan dapat terjadi pada situs aktif yang sama.

Informasi mengenai model isotherm ini dapat diketahui dari variasi konsentrasi awal metilen biru. Plot antara  $1/q_e$  vs  $1/c_e$  digunakan untuk model isotherm Langmuir sedangkan plot antara  $\ln q_e$  vs  $\ln c_e$  digunakan untuk model isotherm Freundlich. Nilai dari  $R^2$  mendekati 1 menggambarkan model tersebut sesuai untuk proses adsorpsi yang terjadi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorpsi metilen biru mengikuti model isotherm Freundlich dengan nilai  $R^2$  0,988 untuk abu layang tanpa aktivasi dan 0,991 untuk abu layang dengan aktivasi sehingga adsorpsi terjadi pada permukaan yang heterogen. Kapasitas adsorpsi ditunjukkan oleh nilai konstanta Freundlich ( $K_F$ ) yaitu sebesar 19,81 mg/g untuk adsorben tanpa aktivasi dan sebesar 60,11 mg/g untuk adsorben dengan aktivasi Tabel 2. Nilai konstanta Freundlich  $n$  menunjukkan apakah proses adsorpsi menguntungkan atau tidak, apabila nilai  $1/n < 1$  (pada penelitian ini 0,409 dan 0,486) maka proses adsorpsi berlaku untuk semua

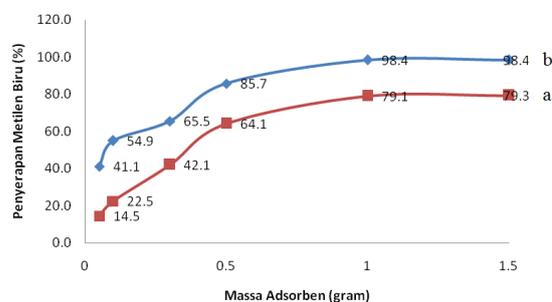
### Kesimpulan

1. Kemampuan adsorpsi metilen biru akan meningkat dengan adanya aktivasi.
2. Berdasarkan kajian kinetika adsorpsi, diketahui bahwa adsorpsi metilen biru mengikuti model kinetika orde dua semu dengan nilai  $k$  0,032 dan 0,009

range/rentang konsentrasi sehingga dapat diaplikasikan pada konsentrasi tinggi pada limbah yang sebenarnya (Zhu, *et al.*, 2014).

### Pengaruh Massa Adsorben

Dengan meningkatnya jumlah adsorben meningkatkan luas permukaan adsorben sehingga meningkatkan jumlah metilen biru yang terserap Gambar 1. Adsorpsi maksimum pada adsorben tanpa aktivasi terjadi pada massa 0,5 gram dengan jumlah metilen biru yang terserap sebesar 64,1%. Sedangkan pada adsorben yang telah diaktivasi, jumlah metilen biru yang terserap sebesar 85,7%. Data ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi metilen biru dapat dilakukan menggunakan adsorben abu layang pembakaran cangkang sawit pada boiler yang memiliki aktifitas cukup besar dengan kelimpahan bahan yang besar dikarenakan abu dasar cangkang sawit merupakan limbah dari pengoperasian pabrik minyak kelapa sawit.



**Gambar 2.** Pengaruh Massa Adsorben pada Adsorpsi Metilen Biru (a. Adsorben Tanpa Aktivasi; b. Adsorben Dengan Aktivasi)

pada adsorben teraktivasi dan non aktivasi.

3. Kapasitas adsorpsi metilen biru pada abu layang tanpa aktivasi sebesar 19,81 mg/g dan sebesar 60,11 mg/g pada abu layang yang telah diaktivasi.

4. Proses adsorpsi berlaku untuk semua range/rentang konsentrasi sehingga dapat diaplikasikan pada konsentrasi tinggi yang ditunjukkan dengan nilai konstanta freundlich,  $1/n < 1$ .

#### **Ucapan Terimakasih**

#### **Daftar Pustaka**

- Aydin, Y. A. & Aksoy, N. D. 2009. Adsorption Of Chromium On Chitosan: Optimization, Kinetics And Thermodynamics. *Chem. Eng. J*, 151, 188-194.
- Gandimathi, R., Ramesh, S T., Sindhu, V., and Nidheesh, PV., 2013, Bottom ash adsorption of basic dyes from their binary aqueous solutions, *J.Sci. Technol.* 35 (3), 339-347.
- Ho, Y., 2004, Pseudo-Isotherm Using a Second Order Kinetic Expression Constant, *Ads*, 10, 151-158.
- Ho, Y., 2006, Review of Second-Order Models Model for Adsorption System, *J. Hazard. Mater.*, B136, 681-689.
- Hsu, T., C, 2008, Adsorption of an acid dye onto coal fly ash, *Fuel* 87 : 3050-3045.
- Mittal A., Kurup L., Gupta V.K., 2005, Use of waste materials—Bottom Ash and De-Oiled Soya, as potential adsorbents for the removal of Amaranth from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.* B117, 171-178.
- Mulia, A., 2007, Pemanfaatan Tandan Kosong dan Cangkang Kelapa Sawit Sebagai Briket Arang, Universitas Sumatera, Medan (*Tesis*).
- Penulis berterimakasih kepada seluruh pihak yang telah membantu sehingga penelitian ini dapat dilaksanakan dan selesai dengan baik terutama kepada Rektor Universitas Bengkulu melalui program Pendanaan Penelitian Pembinaan Universitas Bengkulu.
- Pratiwi L., Ulfin I., dan Widiastuti N., 2011, Adsorpsi Metilen Biru Dengan Abu Dasar PT. IPMOMI Probolinggo Jawa Timur dengan Metode Kolom. *Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Institut Teknologi Sepuluh Nopember*.
- Prianti, E., Malino, B, A., dan Lapanporo, B,P., 2015. Pemanfaatan Abu Kerak Boiler Hasil Pembakaran Limbah Kelapa Sawit Sebagai Pengganti Parsial Pasir pada Pembuatan Beton. *Positron*, Vol, No. 1 : 26-29.
- Sari, I, P., Widiastuti, N., 2010. Adsorpsi Methylen Blue Dengan Abu Dasar Pt.Ipmomi Probolinggo Jawa Timur Dan Zeolit Berkarbon. *Prosiding ITS*.
- Zhu, Y., Hu, J. & Wang, J. 2014. Removal of  $\text{Co}^{2+}$  from radioactive wastewater by polyvinyl alcohol (PVA)/chitosan magnetic composite. *Prog. Nucl. Energy*, 71, 172-17.