

ADSORPSI ION KALSIMUM MENGGUNAKAN BIOMASSA ECENG GONDOK (*Eichhornia crassipes*) DIREGENERASI HCL

Citra Dewi Rakhmania, Indah Khaeronnisa, Bambang Ismuyanto^{*)}, Juliananda, dan Nurul Faiqotul Himma

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Brawijaya
Jl. MT. Haryono No. 167, Malang, 6541, Telp: (0341) 587710 ext: 1333, Fax: (0341)574140

^{*)}Penulis korespondensi: bambangismu@ub.ac.id

Abstract

Water hyacinth (Eichhornia crassipes) is known as an aquatic weed that has rapid growth. However, the water hyacinth has the ability to remove metals from water as it acts as a natural adsorbent. Calcium ion is one of the metallic ions which can cause hardness and scaling in a high temperature, resulting in a decrease of the efficiency of industrial equipment. In this research, the water hyacinth was regenerated with HCl and used as an adsorbent to adsorb calcium ion. The effects of HCl concentration and calcium ion concentration on the adsorption capacity of calcium ion were investigated. The results show that adsorption capacity of calcium ion increased as the concentration of HCl increased up to 3 M. At higher concentration of HCl, 4 M and 5 M, the adsorption capacity decreased because some functional groups of hydroxyl and carboxyl which play an important role in adsorption process are cleavage. Maximum adsorption capacity was achieved at 38,733 mg Ca/gr adsorbent with regeneration of adsorbent at HCl 3M and 500 ppm of calcium ion.

Keywords: adsorbent; *Eichhornia crassipes*; regeneration; HCl; calcium

Abstrak

Eceng gondok (Eichhornia crassipes) dikenal sebagai tanaman pengganggu akibat laju pertumbuhannya yang luar biasa. Namun, eceng gondok juga dikenal memiliki kemampuan untuk menghilangkan logam dari dalam air dengan bertindak sebagai adsorben alami. Ion kalsium merupakan salah satu ion logam yang dapat menyebabkan kesadahan dan menimbulkan kerak pada suhu tinggi sehingga dapat menurunkan efisiensi pada peralatan industri. Pada penelitian ini, eceng gondok diregenerasi dengan HCl dan dijadikan sebagai adsorben untuk mengadsorpsi ion kalsium. Pengaruh variasi konsentrasi HCl dan konsentrasi ion kalsium terhadap kapasitas adsorpsi ion kalsium diuji. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi ion kalsium meningkat dengan semakin meningkatnya konsentrasi HCl sampai 3 M. Pada konsentrasi HCl yang lebih tinggi, 4 M dan 5 M, kapasitas adsorpsi menurun karena beberapa gugus fungsi hidroksil dan karboksil yang merupakan gugus fungsi yang berperan pada proses adsorpsi ion kalsium rusak. Kapasitas adsorpsi maksimum dicapai pada perlakuan 3M HCl dan 500 ppm ion kalsium, dengan nilai kapasitas adsorpsi sebesar 38,733 mg Ca/gr adsorben.

Kata kunci: adsorben; *Eichhornia crassipes*; regenerasi; HCl; kalsium

PENDAHULUAN

Eceng gondok (*Eichhornia crassipes*) merupakan tanaman yang memiliki laju pertumbuhan luar biasa (pertumbuhan eceng gondok berekspansi dan mengganda melalui pembentukan stolon) yakni berkisar antara 400–700 ton biomasa per ha per hari sehingga eceng gondok dikenal sebagai tanaman pengganggu (Tellez dkk., 2008). Eceng gondok

memiliki kemampuan untuk menghilangkan kontaminan dari dalam air. Ketika eceng gondok dikembangkan dalam sebuah sungai yang dialiri limbah industri dan domestik, konsentrasi dari Cu, Cd, Ni, Pb, dan Zn dari akar eceng gondok meningkat hingga 3–15 kali dari kadar normal (Tham, 2012). Hal ini menunjukkan bahwa akar eceng gondok bertindak sebagai natural biosorben. Eceng gondok juga dapat

digunakan sebagai adsorben untuk menyerap logam berat, seperti Cu, Pb dan Ni, dimana dalam waktu 60 menit eceng gondok mampu menyerap logam Pb(II) sebesar 27,47 mg/g, Cu(II) sebesar 16,69 mg/g dan Ni(II) sebesar 15,04 mg/g (Shofiyani dan Gusrizal, 2006).

Adsorpsi logam berat terjadi karena adanya interaksi antara gugus fungsi aktif dari adsorben, sehingga struktur kimia dari adsorben akan mempengaruhi proses adsorpsi. Adsorpsi pada biomassa eceng gondok terjadi terutama pada situs aktif, seperti karboksil (-COOH) dan hidroksil (-OH) (Shofiyani dan Gusrizal, 2006).

Ion kalsium merupakan salah satu ion logam bivalen yang menyebabkan kesadahan. Kesadahan merupakan salah satu parameter kualitas air bersih karena kesadahan menunjukkan ukuran pencemaran air oleh mineral-mineral terlarut. Ion kalsium menyebabkan terakumulasinya senyawa karbonat pada logam dan permukaan lain dalam bentuk kerak. Kerak dapat terjadi karena ion kalsium bereaksi dalam air membentuk senyawa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yang sukar larut dalam air sehingga membentuk endapan yang selanjutnya mengendap dalam peralatan pemanas dan membentuk kerak (Benjamin dan Lawler, 2013). Akumulasi dari senyawa karbonat tersebut dapat menyebabkan penurunan kinerja boiler serta menurunkan kapasitas dari *heat exchanger*, terutama pada proses yang menggunakan air dalam suhu tinggi, sehingga kesadahan dapat menyebabkan kerusakan dan penurunan efisiensi peralatan (Manahan, 2001).

Dalam penelitian ini, eceng gondok digunakan sebagai adsorben untuk menurunkan kadar kalsium dalam air. Eceng gondok yang digunakan diperoleh dari Telaga Ngipik, Kabupaten Gresik, Jawa Timur, dimana telaga tersebut merupakan telaga hasil reklamasi lahan tambang bahan baku semen dan eceng gondok yang bersifat sebagai biosorben alami, sehingga sebelum digunakan sebagai adsorben diperlukan regenerasi adsorben eceng gondok. Perlakuan dengan menggunakan larutan asam seperti larutan HNO_3 (El-Khaiary, 2007), H_3PO_4 (El-Nabarawy dan Khedr, 2000) dan HCl (Shofiyani dan Gusrizal, 2006; Priya dan Selvan, 2014) umumnya digunakan untuk regenerasi adsorben eceng gondok. Pada penelitian ini, HCl digunakan untuk regenerasi adsorben eceng gondok karena HCl adalah yang paling banyak digunakan. Konsentrasi HCl yang digunakan divariasikan untuk menentukan konsentrasi HCl optimum yang memberikan kapasitas adsorpsi Ca terbesar.

METODE PENELITIAN

Penelitian eksperimental untuk adsorpsi ion kalsium dengan eceng gondok ini dilakukan melalui empat tahap. Tahap yang pertama adalah persiapan biomassa eceng gondok, tahap kedua adalah regenerasi adsorben, tahap ketiga adalah karakterisasi adsorben eceng gondok, dan tahap keempat penentuan kapasitas adsorpsi dari adsorben.

Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu biomassa eceng gondok dari Telaga Ngipik, padatan CaCl_2 *ProAnalysis*, larutan HCl 37% MERCK *ProAnalysis*, indikator EBT, larutan buffer pH 10, padatan Na_2EDTA teknis, indikator pH, kertas saring, dan aquademin.

Alat Penelitian

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain perangkat alat gelas, ayakan 50 mesh dan 100 mesh, neraca analitik, lemari asam, oven, *tray dryer*, *stopwatch*, *chopper*, dan *shaker*.

Prosedur Penelitian

Prosedur penelitian terdiri dari tahapan-tahapan sebagai berikut.

1. Persiapan biomassa eceng gondok
Bagian tanaman eceng gondok selain daun dipisahkan. Daun eceng gondok dibersihkan dan dicuci. Daun eceng gondok tersebut dikeringkan dengan *tray dryer* pada suhu 105 ± 2 °C selama satu jam hingga mencapai berat konstan. Sampel kemudian dihaluskan dengan *chopper* dan disaring dengan ayakan berukuran 50 mesh dan 100 mesh.
2. Regenerasi adsorben
Sampel diregenerasi dengan menggunakan HCl dengan variasi konsentrasi: 0 M (tidak diregenerasi), 1 M, 2 M, 3 M, 4 M, dan 5 M. Regenerasi dilakukan selama 2 jam dengan perbandingan massa adsorben dan larutan pengaktif sebesar 1 gr:17 mL. Setelah diregenerasi, seluruh sampel dicuci dengan aquademin hingga mencapai pH aquademin. Selanjutnya, sampel difiltrasi dengan menggunakan kertas saring. Residu berupa adsorben eceng gondok dikeringkan di dalam oven pada suhu 105 ± 2 °C selama satu jam hingga mencapai berat konstan. Uji nilai pengotor teregenerasi dilakukan dengan mengambil filtrat sebanyak 1 mL kemudian diencerkan dengan menambahkan aquademin hingga tercapai volume 1000 mL. Selanjutnya, larutan hasil pengenceran tersebut akan diukur kandungan pengotornya dengan menggunakan uji titrimetri EDTA. Banyaknya konsentrasi pengotor yang teregenerasi dari larutan uji nilai pengotor teregenerasi didapat dengan menggunakan rumus:

$$\text{Kadar kalsium} \left(\frac{\text{mg Ca}}{\text{L}} \right) = \frac{1000}{V_{\text{contoh uji}}} \times V_{\text{EDTA}} \times M_{\text{EDTA}} \times 40 \quad (1)$$

Selanjutnya, kadar pengotor yang teregenerasi per gram adsorben dapat dihitung dengan menggunakan rumus (Tchnobanoglous, 2003):

$$\text{Ca teregenerasi} = \frac{\text{Ca teregenerasi (ppm)}}{m_{\text{adsorben yang diregenerasi (gr)}}} \times V_{\text{HCl yang digunakan}} \quad (2)$$

3. Karakterisasi adsorben eceng gondok
Biomassa daun eceng gondok yang telah kering diuji komposisi awal (kandungan selulosa, lignin,

hemiselulosa, silika, ADF (*Acid Detergent Fiber*), dan NDF (*Neutral Detergent Fiber*) dengan menggunakan uji *Van Soest* yang dilakukan di Laboratorium Nutrisi Makanan Ternak, Fakultas Peternakan Universitas Brawijaya. Selanjutnya, sampel adsorben dikarakterisasi dengan menggunakan FT-IR di Laboratorium Sentral Mineral dan Material Maju Universitas Negeri Malang, dengan tujuan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang terdapat pada adsorben eceng gondok dan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi HCl pada tahap regenerasi terhadap gugus fungsi yang terdapat pada adsorben eceng gondok.

4. Penentuan kapasitas adsorpsi

Larutan standar kalsium dibuat dengan melarutkan 3,675 gr CaCl_2 dengan menambahkan aquademin hingga diperoleh volume larutan 1 L, sehingga akan diperoleh larutan standar kalsium 1000 ppm. Selanjutnya, larutan standar distandarisasi dengan menggunakan uji titrimetri EDTA. Larutan uji kalsium dengan berbagai variasi konsentrasi didapatkan dengan pengenceran larutan standar kalsium 1000 ppm. Pada penentuan kapasitas adsorpsi, setiap sampel adsorben sebanyak 0,1 g dimasukkan ke dalam erlemeyer 100 mL, kemudian ditambahkan 25 mL larutan uji dengan variasi konsentrasi kalsium 100, 200, 300, 400 dan 500 ppm dan dikocok menggunakan *shaker* selama 60 menit dengan kecepatan 160 rpm, kemudian campuran tersebut disaring dengan kertas saring dan filtratnya dianalisis konsentrasi sisa kalsium dengan menggunakan metode titrimetri EDTA, dimana konsentrasi kalsium akhir dari larutan uji didapat dengan menggunakan Persamaan (1). Kapasitas adsorpsi adsorben eceng gondok dapat dihitung dengan menggunakan rumus (Technobanoglous, 2003):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W_a} \quad (3)$$

dimana, q_e = jumlah ion logam teradsorpsi (mg/g), C_0 = konsentrasi ion logam sebelum adsorpsi (mg/L), C_e = konsentrasi ion logam setelah adsorpsi (mg/L), V = volume larutan ion logam (L), dan W_a = jumlah adsorben (g).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Adsorben Eceng Gondok

Bahan adsorben yang digunakan dalam penelitian ini adalah biomassa daun eceng gondok yang diperoleh dari Telaga Ngipik, Kabupaten Gresik, Jawa Timur. Eceng gondok memiliki komposisi kimia yang bervariasi dengan iklim dan habitat, sehingga diperlukan sebuah pengujian komposisi awal bahan adsorben yang digunakan. Komposisi kimia dari eceng gondok (yang digunakan dalam penelitian) dapat dilihat pada Tabel 1.

Dari Uji *Van Soest*, akan didapatkan data ADF dan NDF yang digunakan untuk menghitung komposisi dari selulosa, hemiselulosa dan lignin. Dimana ADF (*Acid Detergent Fiber*) menunjukkan jumlah banyaknya lignin dan selulosa yang terkandung dalam adsorben, sedangkan NDF (*Neutral Detergent Fiber*) menunjukkan jumlah ADF ditambah dengan hemiselulosa (Nielsen, 2003). Komponen utama penyusun eceng gondok adalah selulosa, hemiselulosa dan lignin, dimana gugus fungsi dalam rantai selulosa adalah gugus alifatik hidroksil (R-OH), dan hemiselulosa memiliki gugus alifatik hidroksil dan karboksil, sedangkan lignin memiliki beragam gugus fungsi diantaranya gugus alifatik dan aromatik hidroksil. Gugus-gugus seperti hidroksil dan karboksil dapat digunakan untuk mengadsorpsi kation logam.

Tabel 1. Kandungan Biomassa Batang dan Daun Eceng Gondok

Bahan	NDF (%)	ADF (%)	Hemi-selulosa (%)	Selulosa (%)	Silikat (%)	Lignin (%)
Daun Eceng Gondok	52,36	26,33	26,03	20,83	2,82	2,62
Batang Eceng Gondok	61,90	27,23	24,67	24,98	0,28	1,97

NDF: *Neutral Detergent Fiber*; ADF: *Acid Detergent Fiber*

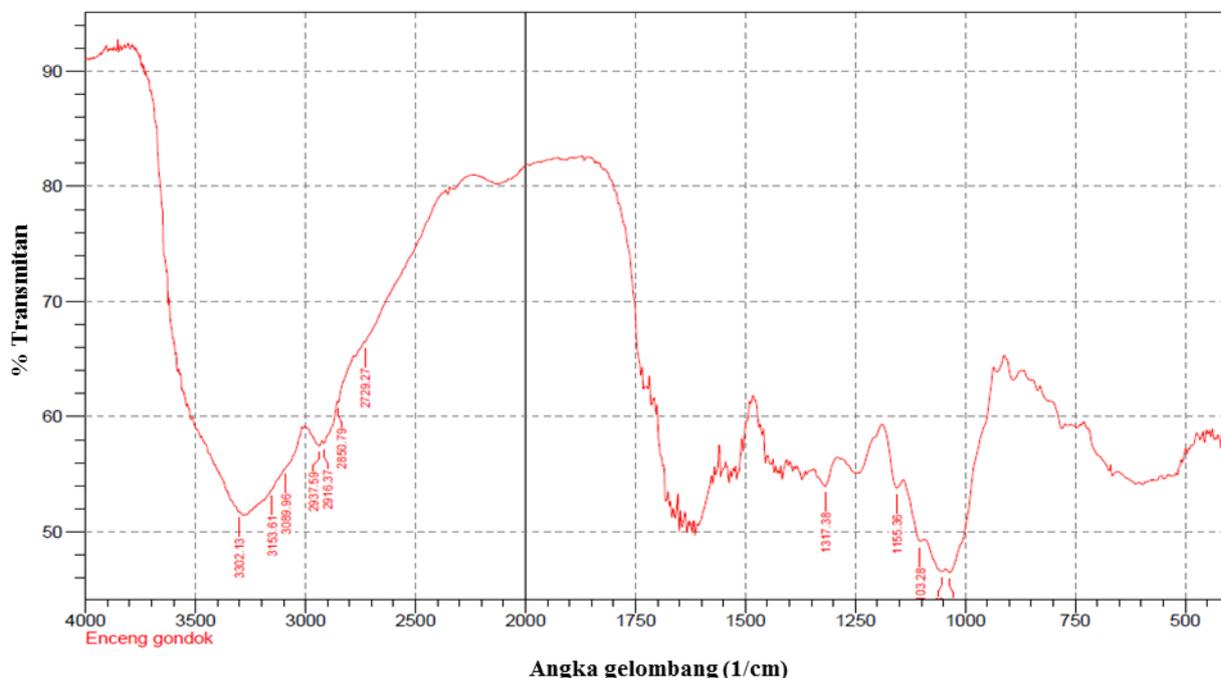
Kecenderungan koordinasi dari pendonor elektron gugus aromatik terhadap ion logam jauh lebih tinggi daripada kelompok alifatik. Kecenderungan yang tinggi dari koordinasi turunan aromatik berasal dari kerapatan elektron yang tinggi dan kemampuan berpartisipasi dalam konjugasi, dimana konjugasi ini akan menstabilkan kompleks logam yang terbentuk, sehingga gugus fungsi tersebut menyebabkan terbentuknya koordinasi dan ikatan kompleks cenderung lebih kuat pada lignin jika dibandingkan pada selulosa dan hemiselulosa (Sadeek dkk., 2015).

Biomassa daun eceng gondok selanjutnya dianalisis dengan spektroskopi FT-IR. Analisis menggunakan FT-IR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada adsorben eceng gondok. Hasil spektra FT-IR biomassa daun eceng gondok dapat dilihat pada Gambar 1. Dari spektra FT-IR adsorben eceng gondok yang ditunjukkan pada Gambar 1 dilakukan analisis vibrasi IR gugus fungsi pada adsorben eceng gondok. Hasil analisis vibrasi IR gugus fungsi yang diperoleh dari Gambar 1 dipaparkan melalui Tabel 2.

Berdasarkan pembacaan spektrum hasil FT-IR tersebut menunjukkan bahwa terdapat berbagai macam senyawa pada permukaan adsorben yang kaya akan gugus fungsi hidroksil, karbonil, karboksil, dan amina. Gugus-gugus tersebut dapat berfungsi sebagai gugus fungsi aktif untuk proses adsorpsi ion. Adanya gugus-gugus fungsi tersebut juga menunjukkan adanya selulosa, hemiselulosa, lignin pada adsorben eceng gondok, dimana gugus aromatik hidroksil menunjukkan secara spesifik adanya lignin, sedangkan

adanya gugus karbonil menunjukkan secara spesifik adanya hemiselulosa dan gugus alifatik OH

menunjukkan adanya selulosa dan hemiselulosa.



Gambar 1. Spektra FT-IR adsorben eceng gondok

Tabel 2. Hasil analisis gugus fungsi adsorben eceng gondok

Ikatan	Tipe Senyawa	Daerah Frekuensi (cm ⁻¹)	Peak Sampel a ¹ (cm ⁻¹)	Peak Sampel b ² (cm ⁻¹)
Si-OH	Uluran Si-OH	3700-3200	3570	-
O-H	Alkohol, Phenol	3550-3200	3362	-
N-H	Amina / Amida	3500-3300	3302.13	3302
O-H	Alkohol, Phenol	3550-3200	3268	3269,34
C-H	Aromatik / Alkena	3100-3000	3089.96	3072
C-H	Alkana	2962-2853	2916.37	2904
O-H	Asam Karboksilat	3300-2500	2850.79	-
C≡C	Alkena	2260-2100	2176	2130
C-H	Aromatik	2000-1700	1794	1835
<i>(combination band)</i>				
C=O	Asam Karboksilat	1790-1710	1737	1711
C=C	Alkena	1680-1620	1635	1649
NO ₂	Aifatik Asimetrik	1560-1530	1543	1535
NO ₂	Aromatik Asimetrik	1540-1500	1524	1520
C=C	Aromatik	1600-1450	1435	1469
C-OH	Asam Karboksilat	1470-1380	1420	1437
NO ₂	Alifatik Simetrik	1390-1370	1372	1371.39
NO ₂	Aromatik Simetrik	1370-1330	1359	1343
C-N	Amina	1360-1250	1317.38	1311
C-O	Asam Karboksilat	~1240	1241	1246.02
C-O	Ester	1300-1100	1155.36	1157.29
C-O	Ether	1275-1020	1103.28	1103.28
C-O	Alkohol	1300-1000	1053.13	1056.99
C-O	Siklik Ether	1250-900	1035.77	1037.7
=C-H	Alkena	1000-600	891	898
C-H	p-Aromatik	1000-600	839	835
C-H	m-aromatik	800-600	672	663.51
≡C-H	Alkana	700-600	618	607.58

Sumber: Pembacaan Hasil Uji FT-IR (Barbara, 2004; Smith, 2011; Solomon dan Fryhle, 2011)

¹adsorben eceng gondok tanpa regenerasi

²adsorben eceng gondok dengan regenerasi HCl 5 M

Mekanisme adsorpsi kation sangat dipengaruhi oleh gugus fungsi yang terdapat pada permukaan adsorben dan karakteristik dari adsorbat, terutama jari-

jari ionik dan elektronegativitas. Proses adsorpsi ion kalsium (Ca²⁺) pada adsorben eceng gondok dapat terjadi melalui beberapa mekanisme, yaitu pertukaran ion dan pemerangkapan.

Mekanisme pertukaran ion terjadi melalui tiga tahapan: (1) deprotonisasi gugus-gugus fungsi, (2) ionisasi sempurna CaCl₂ di dalam air membentuk ion kalsium Ca²⁺, dan (3) adsorpsi ion logam terlarut oleh adsorben (Sadeek dkk., 2015). Gugus asam karboksilat (-COOH) merupakan salah satu gugus aktif yang berperan penting dalam adsorpsi dan akan terdeprotonasi pada pH sekitar 3,5-5 (Wase dan Forster, 2003; Zurich, 1973; Verma dkk. 2008). Pada penelitian ini, adsorpsi dilakukan pada pH 5,5 ± 0,1 sehingga pada pH tersebut gugus-gugus karboksil mengalami deprotonasi.

Mekanisme pertukaran kation terjadi akibat pertukaran kation Ca²⁺ menggantikan ion H⁺ yang terdapat pada adsorben. Pertukaran ion terjadi karena adanya gaya elektrostatis antara kation dan gugus fungsi yang bermuatan negatif. Gugus fungsi (-OH dan -COOH) pada adsorben mengalami deprotonisasi, sehingga gugus fungsi tersebut menjadi bermuatan negatif, yang sangat reaktif dalam menyerap ion Ca²⁺. Interaksi antara Ca²⁺ dan adsorben terjadi karena adanya gaya elektrostatis antara muatan negatif adsorben yang bertindak sebagai situs aktif dengan muatan positif dari ion logam.

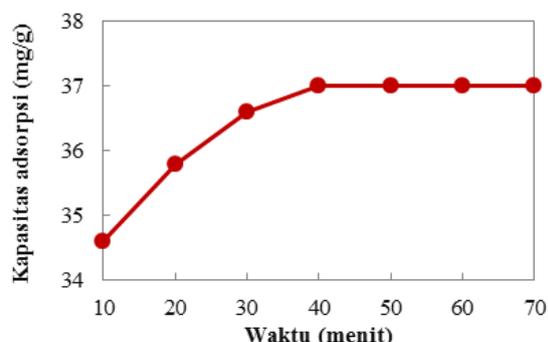
Kekuatan interaksi juga dipengaruhi oleh sifat keras-lunaknya dari adsorbat maupun adsorben. Pusat aktif pada permukaan padatan dapat dianggap sebagai ligan yang dapat mengikat logam secara selektif.

Logam dan ligan dikelompokkan menurut sifat keras dan lunaknya berdasarkan pada polarisabilitas unsur. Menurut prinsip HSAB, ion kalsium termasuk pada golongan asam keras, sedangkan gugus fungsi (seperti $-\text{COO}-$ dan $-\text{OH}-$) tergolong basa keras, dimana interaksi asam keras dengan basa keras merupakan interaksi ionik (Holmberg dkk., 2006).

Mekanisme pemerangkapan terjadi pada saat molekul adsorbat terperangkap di dalam adsorben. Proses ini tidak melibatkan reaksi kimia atau tidak terjadi perubahan sifat kimia dari masing-masing komponen. Mekanisme pemerangkapan sangat mungkin terjadi dikarenakan jari-jari ionik kalsium tergolong kecil, yaitu $0.99\text{--}1.12 \text{ \AA}$. Adsorpsi terjadi karena adanya gaya *van der-walls* (gaya intermolekuler) yang diakibatkan oleh adanya osilasi awan elektron dari atom atau molekul yang berdekatan sehingga mengakibatkan adanya daya tarik yang lemah. Gaya *van der-walls* terjadi antara molekul-molekul adsorbat dengan permukaan aktif pada pori-pori adsorben. Gaya tersebut yang menyebabkan molekul-molekul adsorbat secara difusional terjepit ke dalam pori-pori adsorben dan terikat untuk waktu tertentu. Eceng gondok memiliki pori-pori dan tergolong dalam adsorben mesopori. Eceng gondok merupakan biosorben, dimana biosorben umumnya memiliki diameter pori $2 \text{ nm} \leq D_p \leq 50 \text{ nm}$ (Chojnacka, 2009). Berdasarkan penelitian Komy dkk. (2013), adsorben dari eceng gondok memiliki ukuran jari-jari pori $35,93 \text{ \AA}$ dengan luas permukaan sebesar $4,16 \text{ m}^2/\text{g}$.

Waktu Kesetimbangan Adsorben Eceng Gondok

Waktu kontak juga dapat mempengaruhi proses adsorpsi. Waktu kontak optimum menunjukkan waktu yang digunakan oleh adsorben untuk mengadsorpsi dalam jumlah maksimum ion logam yang dianalisis. Umumnya, waktu kontak optimum juga menggambarkan waktu setimbang pada suatu proses adsorpsi. Penentuan waktu optimum adsorpsi bertujuan untuk mengetahui waktu minimum yang dibutuhkan adsorben untuk menyerap adsorbat secara maksimum sampai tercapai keadaan jenuh.



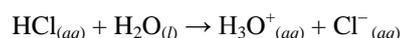
Gambar 2. Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi

Waktu kontak optimum dari adsorpsi ion kalsium oleh biomassa eceng gondok ditentukan dengan menghitung q_e sebagai fungsi waktu seperti yang terlihat pada Gambar 2. Dari grafik hubungan antara kapasitas adsorpsi dengan waktu terlihat bahwa peningkatan waktu kontak akan meningkatkan peluang interaksi antara gugus fungsi aktif di adsorben dan ion logam, sehingga akan meningkatkan daya adsorpsi dari adsorben. Dari Gambar 2, terlihat bahwa laju adsorpsi yang relatif cepat terjadi pada tahapan pertama (hingga waktu kontak 10 menit) dan setelah itu adsorpsi berjalan dengan sedikit lebih lambat hingga akhirnya menjadi konstan, dimana setelah 40 menit adsorpsi sudah mencapai titik setimbangnya. Hal ini disebabkan karena pada saat kesetimbangan, laju adsorpsi akan sama dengan laju desorpsi, sehingga tidak ada net adsorpsi dan laju adsorpsi menjadi konstan. Dalam penelitian ini, waktu kontak optimum yang dicapai adalah 40 menit.

Pengaruh Variasi Konsentrasi HCl terhadap Kinerja Adsorben Eceng Gondok dalam Mengadsorpsi Ion Kalsium

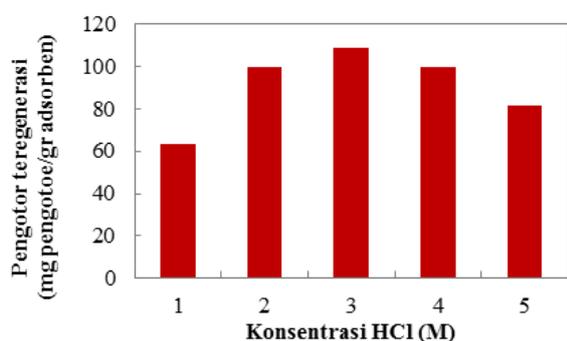
Eceng gondok bertindak sebagai *natural biosorben* sehingga eceng gondok memiliki kemampuan untuk menghilangkan kontaminan dari dalam air secara alami. Oleh karena itu, adsorben eceng gondok harus melalui proses regenerasi kimia sebelum dapat digunakan sebagai adsorben. Pada penelitian ini, regenerasi adsorben dilakukan dengan metode *acid regeneration*, dimana asam yang digunakan adalah HCl. Tahap regenerasi adsorben sangat dipengaruhi konsentrasi larutan asam yang digunakan dan kelarutan dari pengotor.

HCl bekerja dengan melarutkan mineral-mineral anorganik pada adsorben, sehingga dapat mengaktifkan kembali gugus fungsi yang dimiliki oleh adsorben. Mekanisme adsorpsi yang dijelaskan pada sub bab karakterisasi adsorben, bersifat *reversible* sehingga proses regenerasi dapat dicapai dengan meningkatkan konsentrasi ion H^+ pada sistem, dimana ion H^+ akan berperan untuk mengasamkan medium, sehingga permukaan adsorben menjadi bermuatan positif dan dapat melepaskan logam yang berada pada adsorben. Logam yang terlepas tersebut akan larut pada medium asam. HCl merupakan asam kuat, yang akan terdisosiasi sempurna dalam larutan *aqueous* dan membentuk ion H_3O^+ dan Cl^- , sehingga HCl akan sangat efektif untuk digunakan sebagai agen regenerasi (Abdullah dan Loo, 2006).



Dari grafik pada Gambar 3 terlihat bahwa dengan menggunakan HCl sebagai *chemical agent*, mineral-mineral pengotor dalam adsorben akan terlarut pada medium asam, dimana dengan adanya mineral-mineral pengotor yang terlarut menunjukkan bahwa adsorben telah diregenerasi. Pada penggunaan HCl 1 M hingga 3 M, dengan meningkatnya konsentrasi asam akan meningkatkan nilai regenerasi

pengotor, semakin tinggi konsentrasi asam akan semakin banyak ion H^+ pada rentang konsentrasi HCl tersebut menyebabkan akan semakin tinggi jumlah pengotor yang teregenerasi. Namun pada penggunaan konsentrasi HCl yang lebih tinggi, yaitu 4 dan 5 M, terjadi penurunan nilai pengotor teregenerasi, tetapi pengotor teregenerasi pada penggunaan HCl 4 M dan 5 M bernilai lebih tinggi jika dibandingkan dengan regenerasi adsorben dengan HCl 1 M, dimana jumlah pengotor (Ca) teregenerasi untuk konsentrasi HCl 1 M, 4 M, dan 5M secara berturut-turut adalah 63,47 mg pengotor/gr adsorben, 99,73 mg pengotor/gr adsorben, dan 81,6 mg pengotor/gr adsorben.

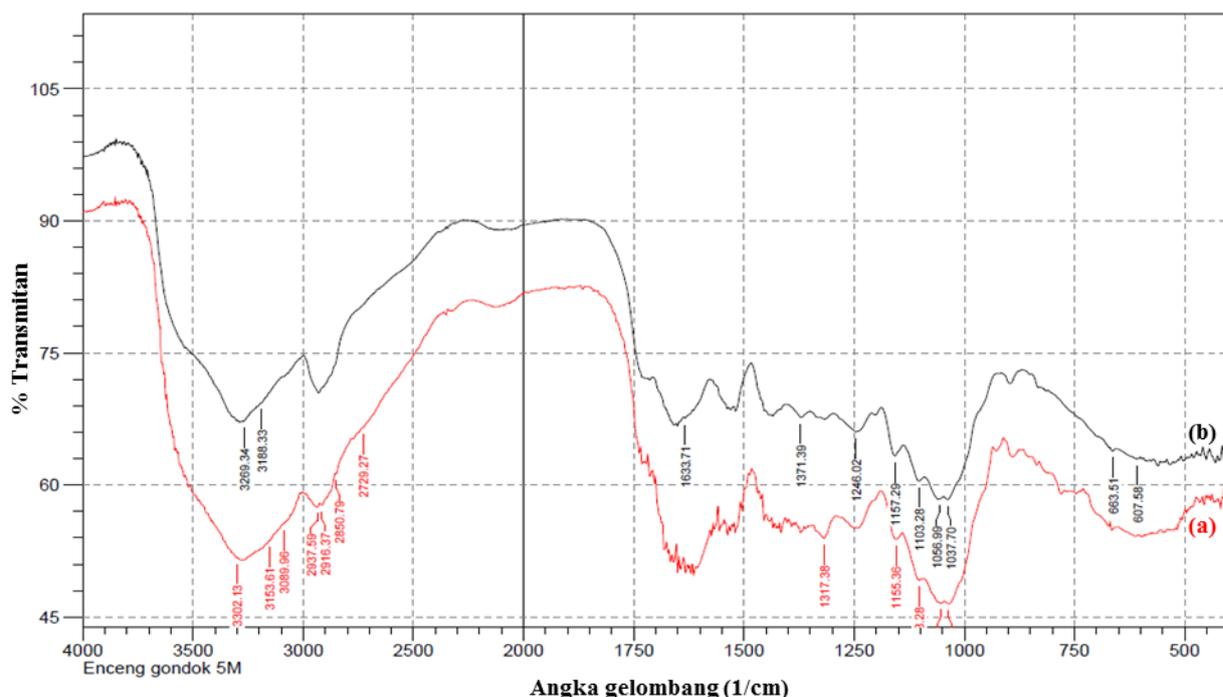


Gambar 3. Pengaruh konsentrasi HCl terhadap pengotor yang teregenerasi

Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi HCl terhadap gugus fungsi yang terdapat pada adsorben eceng gondok dilakukan analisis spektra FT-IR. Berdasarkan Gambar 4 dan Tabel 2, pada penggunaan HCl dalam konsentrasi tinggi, yaitu 4 dan 5 M,

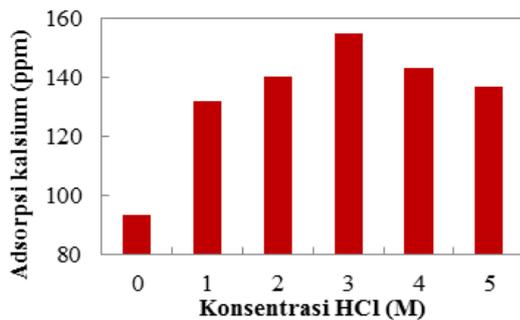
menyebabkan rusaknya beberapa ikatan rangkap dan beberapa gugus fungsi hidroksil dan karboksil yang terdapat pada daerah frekuensi $3500-3200\text{ cm}^{-1}$, $3300-2500\text{ cm}^{-1}$, $1470-1380\text{ cm}^{-1}$, $1790-1710\text{ cm}^{-1}$, dan $\sim 1240\text{ cm}^{-1}$, dimana gugus fungsi hidroksil dan karboksil merupakan gugus fungsi aktif yang berperan dalam proses adsorpsi ion logam. Dari uraian tersebut, dapat diketahui bahwa penggunaan HCl 4 M dan 5 M sebagai agen regenerasi adsorben menyebabkan kerusakan lignin dan kerusakan hemiselulosa. Adanya kerusakan lignin ditunjukkan dengan rusaknya beberapa gugus hidroksil dan ikatan rangkap, sedangkan kerusakan hemiselulosa ditunjukkan dengan rusaknya beberapa gugus karboksil pada senyawa asam karboksilat (Santos dkk., 2013).

Penurunan nilai pengotor teregenerasi pada penggunaan HCl 4 M dan 5 M disebabkan oleh terperangkanya molekul-molekul produk degradasi pada pori-pori adsorben. Hal tersebut dapat dilihat juga dari banyaknya volume yang dibutuhkan untuk pencucian adsorben hingga mencapai pH netral, dimana dibutuhkan volume aquademin yang lebih besar pada penggunaan HCl 4 dan 5 M daripada penggunaan HCl 1 M, 2 M dan 3 M. Hal tersebut menunjukkan bahwa produk pemutusan gugus fungsi tersebut berupa asam dan akan terlepas dari permukaan pori setelah dicuci dengan aquademin. Penggunaan HCl pada konsentrasi tinggi, yaitu 4 M dan 5 M, dapat mengubah struktur dari adsorben dan menyebabkan kerusakan pada beberapa gugus fungsi aktif yang berdampak pada semakin sedikitnya gugus fungsi aktif yang tersedia untuk mengadsorpsi ion kalsium, sehingga akan menurunkan daya adsorpsi dari adsorben.



Gambar 4. Spektra FT-IR Adsorben Eceng Gondok: (a) Tanpa Perlakuan dan (b) Regenerasi dengan HCl 5 M

Untuk mengetahui pengaruh variasi HCl terhadap kinerja adsorben dalam mengadsorpsi ion kalsium, dilakukan uji adsorpsi. Dari Gambar 5 terlihat bahwa adsorben yang sudah diregenerasi memiliki daya adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan adsorben yang tidak diregenerasi, dari grafik pada Gambar 3 dan 5 dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi nilai pengotor teregenerasi, maka akan semakin tinggi daya adsorpsi yang dihasilkan. Dapat dilihat pada Gambar 5, banyaknya ion kalsium yang diadsorpsi oleh adsorben eceng gondok yang diregenerasi 4 M dan 5 M, yakni 143,2 mg Ca/L dan 136,8 mg Ca/L, cenderung menurun jika dibandingkan banyaknya ion kalsium yang diadsorpsi oleh adsorben eceng gondok yang diregenerasi 3 M yang sebesar 154,933 mg Ca/L. Berdasarkan grafik pada Gambar 3 dan 5, konsentrasi ion kalsium tertinggi yang dapat diadsorpsi adalah sebesar 154,9 mg Ca/L, dimana nilai pengotor teregenerasi yang dicapai 108,8 mg pengotor (Ca)/gr adsorben, dengan menggunakan adsorben yang telah diregenerasi dengan HCl 3 M. Sedangkan adsorpsi dengan menggunakan adsorben yang tidak diregenerasi menghasilkan daya adsorpsi konsentrasi ion kalsium terendah yakni sebesar 93,6 mg Ca/L, sehingga dapat diketahui melalui proses regenerasi adsorben dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi sebesar 1,6 kali dari adsorben yang tidak diregenerasi. Jika nilai kapasitas adsorpsi yang didapat dengan menggunakan regenerasi HCl 3 M dibandingkan dengan nilai pengotor teregenerasi (Ca) maka didapatkan nilai 1:3, hal tersebut menunjukkan bahwa daya adsorpsi yang dicapai masih belum mencapai daya adsorpsi maksimum, sehingga diperlukan sebuah optimasi kondisi operasi untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi ion kalsium dengan menggunakan adsorben eceng gondok yang diregenerasi HCl 3 M.

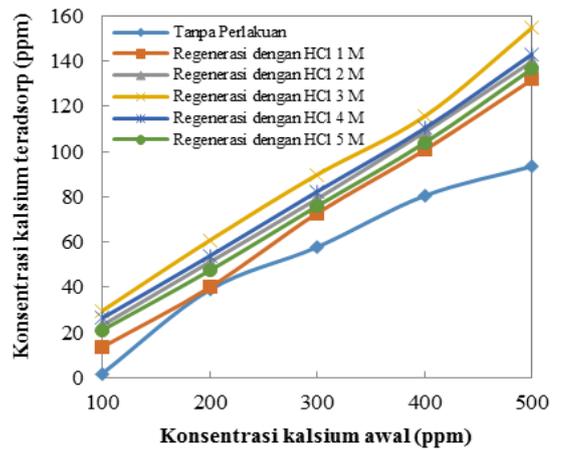


Gambar 5. Pengaruh variasi konsentrasi HCl pada proses regenerasi terhadap adsorpsi kalsium

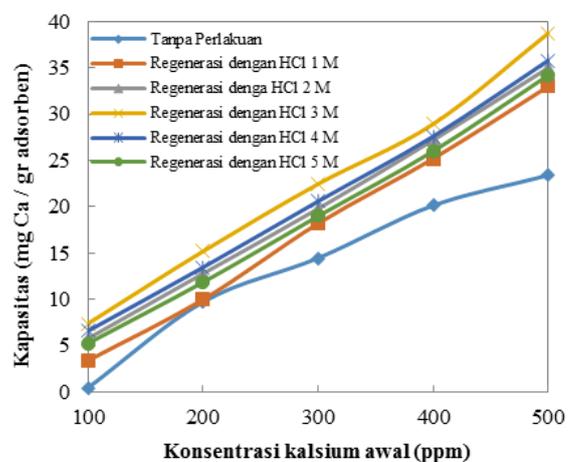
Pengaruh Konsentrasi Adsorbat terhadap Kapasitas Adsorpsi Ion Kalsium Menggunakan Adsorben Eceng Gondok

Untuk mengetahui pengaruh variasi HCl dan variasi konsentrasi adsorbat terhadap kapasitas

adsorpsi ion kalsium, dilakukan uji adsorpsi dengan menggunakan adsorben eceng gondok (untuk setiap variasi regenerasi dengan HCl) dengan berbagai variasi konsentrasi 100, 200, 300, 400 dan 500 ppm. Gambar 6 menunjukkan pengaruh konsentrasi kalsium awal dan konsentrasi HCl pada regenerasi terhadap konsentrasi kalsium yang teradsorpsi. Semakin meningkat konsentrasi ion logam, penyerapan ion kalsium semakin besar. Hal tersebut disebabkan karena kemampuan adsorben eceng gondok terhadap ion kalsium belum mencapai titik jenuhnya. Pada Gambar 5 juga terlihat bahwa adanya perlakuan regenerasi dapat meningkatkan daya adsorpsi sehingga dengan adanya peningkatan konsentrasi adsorbat menyebabkan penyerapan ion kalsium pada adsorben yang telah diregenerasi semakin besar. Akan tetapi, pada adsorben yang diregenerasi dengan HCl 4 M dan 5 M terjadi penurunan daya adsorpsi dikarenakan rusaknya beberapa gugus fungsi yang terdapat pada adsorben.



Gambar 6. Pengaruh konsentrasi kalsium awal terhadap konsentrasi kalsium teradsorpsi



Gambar 7. Pengaruh konsentrasi awal kalsium terhadap kapasitas adsorpsi

Kapasitas adsorpsi akan semakin meningkat seiring dengan kenaikan konsentrasi awal ion kalsium. Semakin besar konsentrasi, semakin banyak jumlah molekul dalam larutan, sehingga interaksi antara molekul adsorbat dan adsorben akan meningkat. Interaksi yang semakin besar ini akan meningkatkan jumlah ion kalsium yang teradsorpsi. Gambar 7 menunjukkan pengaruh konsentrasi kalsium awal dan regenerasi terhadap kapasitas adsorpsi kalsium. Dari gambar tersebut terlihat bahwa kondisi maksimum adsorpsi terjadi pada konsentrasi 500 ppm dengan perlakuan regenerasi HCl 3 M. Pada kondisi tersebut, persen adsorpsi ion kalsium sebesar 30,98% dengan jumlah ion kalsium teradsorpsi sebesar 154,93 ppm dan kapasitas adsorpsi sebesar 38,73 mg/g.

KESIMPULAN

Adsorben dari biomassa enceng gondok memiliki kandungan selulosa, hemiselulosa, dan lignin secara berturut turut sebesar 20,83%, 26,03%, dan 2,62%. Adsorben enceng gondok juga memiliki gugus fungsi hidroksil, karbonil, karboksil dan amine. Gugus fungsi hidroksil dan karboksil berfungsi sebagai gugus fungsi aktif dalam mengadsorpsi ion kalsium. Mekanisme adsorpsi yang terjadi adalah pertukaran ion. Perlakuan regenerasi dengan menggunakan HCl akan meningkatkan daya adsorpsi ion kalsium, namun mengalami penurunan daya adsorpsi pada penggunaan konsentrasi 4 dan 5 M yang disebabkan rusaknya beberapa gugus fungsi hidroksil dan asam karboksilat. Kapasitas maksimum dari adsorben enceng gondok dicapai dengan proses regenerasi adsorben menggunakan HCl 3 M dan konsentrasi ion kalsium sebesar 500 ppm, dengan nilai kapasitas adsorpsi sebesar 38,733 mg Ca/gr adsorben.

DAFTAR PUSTAKA

Abdullah, M.Z. dan Loo, K.P. (2006). Separation of Divalent Metal Ions Using Pandanus amaryllifolius roxb (Pandanus) leaves: Desorption Study. *Journal of Waste Management and Environment III*, 92, 313–321.

Barbara, H.S. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. UK: John Willey & Sons Ltd.

Benjamin, M.M. dan Lawler, D.F. (2013). *Water Quality Engineering: Physical/Chemical Treatment Process*. USA: John Wiley & Sons, Inc.

Chojnacka, K. (2009). *Biosorption and Bioaccumulation*. New York: Nova Science Publishers Inc.,

El-Khaiary, M.I. (2007). Kinetics and mechanism of adsorption of methylene blue from aqueous solution

by nitric-acid treated water-hyacinth. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 28–36.

El-Nabarawy, Th. dan Khedr, S.A. (2000). Removal of Pollutants from Water Using Untreated and Treated Sawdust and Water Hyacinth. *Adsorption Science & Technology*, 18(4), 385–398.

Holmberg, K, Wikander, K. dan Kjellin, P. (2006). Use of Lignin as a Calcium Carbonate Scaling Inhibitor. *Journal of Pulp Paper Research*, 21, 286.

Komy, Z.R., Abdelraheem, W.H., dan Ismail, N.M. (2013). Biosorption of Cu²⁺ by Eichhornia crassipes: Physicochemical characterization, biosorption Modeling and Mechanism. *Journal of King Saud University-Science*, 25(1), 47–56.

Manahan, S. E. (2001). *Fundamentals of Environmental Chemistry*. USA: CRC Press.

Nielsen, S.S. (2003) *Food Analysis*, Edisi 3. New York: Kluwer Academic/plenum Publishers.

Priya, E.S. dan Selvan, P.S. (2014). Water hyacinth (Eichhornia crassipes) – An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment – A review. *Arabian Journal of Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.002>.

Sadeek, S.A., Negm, N.A., Hefni H.H.H, dan Wahab, M.M.A. (2015). Metal Adsorption by Agricultural Biosorbent: Adsorption Isotherm, Kinetic and Biosorbents Chemical Structures. *International Journal of Biological Macromolecules*, 81, 400–409.

Santos, R.B, Hart, P.W., Jameel H., dan Chang H. 2013. Wood Based Lignin Reactions Important to the Biorefinery and Pulp and Paper Industries. *Journal of Bioresources*, 8(1), 1456–1477.

Shofiyani, A. dan Gusrizal (2006) Pengaruh pH dan Penentuan Kapasitas Adsorpsi Logam Berat pada Biomassa Enceng Gondok (*Eichhornia crassipes*). *Indonesian Journal of Chemistry*, 6(1), 56–60.

Smith, B.C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Edisi 2. USA: Taylor and Francis Group.

Solomon, G.T.W dan Fryhle, C.B. (2011). *Organic Chemistry*. USA: John Wiley & Sons, Inc.,

Tellez, T.R., Lopez, E.M.R., Granado, G.L., Perez, E.A., Lopez, R.M., dan Gunzman, J.M.S. (2008). The Water Hyacinth, Eichhornia crassipes an invasive plant in Guadiana River Basin (Spain). *Aquatic Invasion*, 3(1), 42–53

Tham, H.T. (2012). Water Hyacinth (Eichhornia crassipes) – Biomass Production, ensilability and

Feeding Value to Growing Cattle. *Doctoral Thesis*, Swedish University of Agricultural Sciences, Upsala.

Verma, Y., Pandey, P.K., Choubey, S., Pandey, M., dan Chandrasekhar, K. (2008). Biosorptive Removal of Cadmium from Contaminated Groundwater and Industrial Effluents. *Journal of Bioresource Technology*, 99(10), 4420–3327.

Wase, J. and Forster, C. (2003). *Biosorbent for Metal Ions*. UK: Taylor & Francis.

Zurich, J.D.D. (1973). *Structure and Bonding: Alkali Metal Complexes with Organic Ligands*. USA: Springer.