

Pengaruh pH dan Lama Waktu Kontak Arang Ampas Tebu yang Diaktivasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ serta Kombinasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ untuk Menurunkan Ion Logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} pada Limbah Industri Kosmetik X

The Effect of pH and Contact Time of Carbon from Sugarcane Baggase Activated with H_3PO_4 and $CaCl_2$ and the Combination of H_3PO_4 and $CaCl_2$ to Adsorb Metal Ions Ca^{2+} and Mg^{2+} in Waste of a Cosmetic Industry

Fahrudin Arif^{*1}, Nuraini Harmastuti², Mardiyono³

Program Pascasarjana Ilmu Farmasi, Fakultas Farmasi, Universitas Setia Budi
Jl. Letjen Sutoyo, Mojosongo, Surakarta, Jawa Tengah 57127

*Corresponding author email: fahrudinarif01@gmail.com

Received 01-09-2021 Accepted 07-10-2022 Available online 20-01-2023

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan kemampuan arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 , $CaCl_2$ serta kombinasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ dalam menurunkan ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} pada variasi pH dan waktu kontak yang selanjutnya diaplikasikan dalam limbah kosmetik X. Pembuatan arang ampas tebu dilakukan dengan tiga tahapan yaitu dehidrasi, karbonasi, dan aktivasi secara kimia. Rendemen yang diperoleh sebesar 5,48%. Hasil uji karakteristik arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 , $CaCl_2$ serta kombinasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ secara berturut-turut adalah kadar air sebesar 5,76; 7,13; dan 6,75%; kadar abu sebesar 2,96; 4,75; dan 3,62%; SEM dengan diameter 8-9, 6-7, dan 3-6 μm dan FTIR dengan gugus yang terdeteksi -OH, C=O, P=O; -OH, C=O; -OH, C=O, C-H. Variasi pH yang digunakan pada penelitian adalah pH 7, 8, 9, dan 10 dengan waktu kontak 5, 10 dan 20 menit. Hasil uji optimasi pH dan lama waktu kontak, terpilih aktivator H_3PO_4 dengan persentase penurunan paling tinggi terjadi pada pH 10 waktu ke 20 menit untuk Ca^{2+} dan pH 10 waktu ke 10 menit untuk Mg^{2+} . Hasil efisiensi penurunan ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} pada limbah industri kosmetik X sebesar 99,82% dan 96,94%.

Kata kunci: Ampas tebu, $CaCl_2$, H_3PO_4 , kalsium (Ca), magnesium (Mg)

ABSTRACT

The research aims to compare the ability of activated bagasse charcoal H_3PO_4 , $CaCl_2$, and the combination of H_3PO_4 and $CaCl_2$ in reducing ions Ca^{2+} and Mg^{2+} at variations in pH and contact time which were then applied to waste of industry cosmetic X. The manufacture of active carbon from bagasse is carried out in three stages: dehydration, carbonation, and chemical activation. The yield obtained was 5.48%. The results of the

characteristic test of carbon active from bagasse with activators H_3PO_4 , $CaCl_2$, and the combination of H_3PO_4 and $CaCl_2$, respectively, water content 5.76, 7.13, and 6.75%; ash content 2.96, 4.75, and 3.62%; SEM with diameters of 8-9, 6-7, and 3-6 μm , and FTIR with detected groups of -OH, C=O, P=O; -OH, C=O, C-H; -OH, C=O. The pH variations used in this study were pH 7, 8, 9, and 10, with 5-, 10-, and 20-minutes contact times. The optimization test results for pH and length of contact time selected the H_3PO_4 activator with the highest percentage decrease occurring at pH 10 for 20 minutes for Ca^{2+} and pH 10 for 10 minutes for Mg^{2+} . The reduction efficiency of metal ions Ca^{2+} was 99.82%, and Mg^{2+} was 96.94% in waste of X cosmetic industry.

Keywords: Bagasse, $CaCl_2$, calcium (Ca), H_3PO_4 , magnesium (Mg)

Pendahuluan

Perkembangan teknologi industri yang pesat berperan besar terhadap dampak dari pencemaran lingkungan salah satunya adalah industri kosmetik. Industri kosmetik dapat menghasilkan limbah cair sebagai akibat dari proses produksi, pembersihan peralatan produksi, operasi laboratorium, dan residu produk yang tidak memenuhi persyaratan atau kegagalan proses. Limbah cair yang dihasilkan dapat mencemari udara dengan berbagai zat, antara lain nitrat, logam berat, besi terlarut, dan ion yang menginduksi kesadahan (Sutanto dan Artanti 2019). Sumber utama kesadahan air adalah garam kalsium dan magnesium. (Rolence dkk. 2014).

Menurut Organisasi Kesehatan Dunia (WHO), air sadah dapat berdampak negatif bagi kesehatan, menyebabkan penyumbatan pembuluh darah jantung (penyakit kardiovaskular), batu ginjal (urolitiasis), diare, dan gejala keracunan. Sumber air yang memiliki kesadahan total lebih dari 200 mg/L diklasifikasikan sebagai sumber air yang

buruk. Adsorpsi sampah ke dalam suatu media merupakan salah satu metode pengelolaan sampah di lingkungan perairan.

Salah satu jenis material yang berpotensi sebagai adsorben yang sangat baik dan memiliki efisiensi yang tinggi adalah karbon aktif. Limbah pertanian seperti ampas tebu merupakan salah satu prekursor yang dapat dimanfaatkan. Ampas tebu merupakan produk limbah penggilingan tebu di industri gula. Ampas tebu terdiri dari 25% hemiselulosa, 50% selulosa, dan 25% lignin. Selulosa adalah molekul hidrofilik karena adanya gugus hidroksil di setiap unit polimer. Dalam pengikatan ion logam, gugus fungsi selulosa alam atau turunannya dapat berinteraksi secara fisik maupun kimia (Tasanif dkk. 2020).

Aktivator, waktu kontak, pH, berat adsorben, dan ukuran partikel merupakan faktor-faktor yang mempengaruhi kapasitas adsorpsi. massa arang ampas tebu yang meningkat akan berbanding lurus dengan jumlah partikel dan luas

permukaan, sehingga meningkatkan situs adsorpsi aktif dan efisiensi penyerapan ion logam. Peningkatan penyerapan adsorben sebanding dengan lamanya waktu kontak, karena pori-pori akan mengembang seluruhnya sampai mencapai kesetimbangan. Selain faktor peningkatan berat adsorben dan waktu kontak yang dapat meningkatkan adsorpsi adsorben, juga faktor peningkatan pH akan menaikkan kemampuan adsorpsi adsorben. Menurut Maulana dkk. (2017), semakin tinggi pH maka semakin besar kapasitas adsorpsi ampas teh terhadap ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} , sehingga pH yang ideal untuk proses adsorpsi adalah pH 8 untuk logam Ca^{2+} dan pH 9 untuk logam Mg^{2+} . Kemampuan adsorpsi karbon aktif dapat ditingkatkan dengan penambahan aktivator yang meningkatkan kualitas dan mutunya. Penambahan aktivator berfungsi untuk memperbesar diameter pori-pori karbon, serta untuk meningkatkan volume yang diserap dalam pori-pori dan untuk membuka lubang-lubang baru (Mulyati dan Pujiono, 2018).

Tujuan penelitian adalah untuk menentukan kondisi optimum pH dan lama waktu kontak serta kemampuan daya serap arang ampas tebu (*baggage*) yang diaktivasi H_3PO_4 dan CaCl_2 serta kombinasi H_3PO_4 dan CaCl_2 yang diaplikasikan pada limbah cair industri kosmetik "X" untuk mengetahui persentase penurunan kadar ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} . Pemilihan aktivator H_3PO_4 karena lebih banyak melarutkan bahan organik dan anorganik yang

terperangkap di dalam arang, menghasilkan arang dengan pori-pori yang lebih bersih dari pengotor dan berdiameter lebih besar sehingga membuat pori-pori permukaan arang semakin teratur (Aritonang dan Hestina 2018). Penggunaan aktivator tidak hanya terbatas pada asam kuat dan basa kuat, tetapi juga garam mineral. Garam mineral seperti CaCl_2 memiliki keuntungan dengan menghilangkan air yang terperangkap pada celah karbon, membantu menghilangkan endapan hidrokarbon yang tercipta selama proses karbonisasi, dan melindungi permukaan karbon dari oksidasi (Sahraeni dkk. 2019).

Metode Penelitian

Bahan dan Alat

Alat yang digunakan adalah Spektrofometer Serapan Atom (SSA) (Perkin Elmer PinAAcle 900F), *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, spectrometer *Fourier Transform InfraRed reflektansi (ATR-FTIR)*, *muffle furnice*, timbangan analitik (Ohaus), pH meter (Hanna Instrument HI 2210), oven *binder*, *shaker*, desikator, kertas saring whatman no. 42, dan alat-alat gelas.

Bahan yang digunakan adalah ampas tebu (diperoleh dari Pasar Jati, Banyumanik, Semarang), H_3PO_4 dan CaCl_2 , NaOH , HNO_3 , Aqua demineralisata, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ dengan *grade pro analysis* buatan Merck dan limbah cair industri kosmetik "X".

Jalannya Penelitian

1. Identifikasi tanaman tebu

Identifikasi tanaman tebu dilakukan di Laboratorium Biologi Farmasi Sekolah Tinggi Ilmu Farmasi “Yayasan Pharmasi Semarang” dengan nomor 1814/IS-LBF/STIFAR/S.Ket-Det/V/2021.

2. Proses pembuatan arang ampas tebu

Dehidrasi dilakukan dengan mencuci dan memotong kecil-kecil ampas tebu, yang kemudian dijemur di bawah sinar matahari agar kandungan air yang berada dalam ampas tebu tersebut dapat dihilangkan.

Pembentukan arang dari bahan baku 10 kg ampas tebu kering ditempatkan pada sebuah wadah tertutup, kemudian dipanaskan dalam muffle pada suhu 300°C selama 2 jam. Arang yang diperoleh didinginkan, dihaluskan, dan diayak menggunakan ayakan 50 *mesh*.

3. Aktivasi arang ampas tebu dengan H_3PO_4 dan $CaCl_2$ serta kombinasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$

Sebanyak 75 g arang ampas tebu direndam 500 mL larutan H_3PO_4 20%, diaduk dan diamkan selama 24 jam pada suhu kamar. Selanjutnya arang aktif ampas tebu dibilas sampai pH netral. Setelah itu dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 1 jam.

Sebanyak 75 g arang ampas tebu direndam dalam 500 mL larutan $CaCl_2$ 20%, diaduk dan didiamkan selama 24 jam pada suhu kamar. Selanjutnya arang aktif ampas tebu dicuci dibilas sampai pH netral. Setelah itu dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 1 jam.

Sebanyak 75 g arang ampas tebu direndam dalam 500 mL larutan H_3PO_4 20% diaduk dan di diamkan selama 24 jam pada suhu kamar. Arang aktif ampas tebu kemudian dibilas sampai pH netral. Setelah itu dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 1. Selanjutnya arang aktif ampas tebu direndam dalam 500 mL larutan $CaCl_2$ 20% diaduk dan di diamkan selama 24 jam pada suhu kamar. Arang aktif ampas tebu kemudian dibilas sampai pH netral. Setelah itu dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 1 jam.

4. Uji karakteristik arang ampas tebu teraktivasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ serta kombinasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$

Kadar air dianalisis dengan menimbang seksama 1 g arang ampas tebu yang teraktivasi dan diletakkan didalam krus yang telah diketahui beratnya, kemudian dimasukkan kedalam oven pada suhu 105 °C selama 1 jam. Setelah itu didinginkan dalam desikator selanjutnya ditimbang sampai berat tetap.

Kadar abu dianalisis dengan menimbang seksama 1 g arang ampas tebu yang teraktivasi dan dimasukkan kedalam krus yang telah diketahui beratnya, kemudian ditempatkan dalam *muffle* pada suhu 600 °C selama 3 jam. Selanjutnya, sampel tersebut didinginkan dalam desikator dan ditimbang.

Analisis FTIR dilakukan dengan mencampur sejumlah arang aktif teraktivasi dengan KBr (dengan perbandingan 1: 20) dan dibentuk

menjadi pellet dan spektrum diperiksa menggunakan FTIR pada bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} .

Analisis SEM pada α -selulosa dilakukan dengan cara serbuk selulosa dibekukan diatas aluminium sampai kering. Kemudian sampel dipercikan dengan emas selama 30 menit menggunakan palaron. Hasil analisis ditampilkan dalam stereoscan.

5. Pengujian kemampuan terhadap variasi pH dan lama waktu kontak untuk menurunkan ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+}

Ditimbang seksama 1 g arang ampas tebu teraktivasi H_3PO_4 dan CaCl_2 serta kombinasi H_3PO_4 dan CaCl_2 dimasukkan ke dalam *Erlenmeyer*, ditambahkan 25,0 mL larutan $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 50,0 ppm dengan variasi pH 7, 8, 9 dan 10. Pengaturan pH dilakukan dengan menggunakan alat pH meter dan untuk mengatur pH yang dikehendaki digunakan reagen pengatur pH, dimana untuk mengatur menjadi pH asam digunakan HNO_3 dan NaOH untuk basa. Selanjutnya dilakukan pengadukan menggunakan *shaker* dengan waktu 5, 10, 20 menit. Setelah itu larutan disaring menggunakan kertas *Whatman* no.42 dan filtrat yang dihasilkan ditampung ke botol kaca, selanjutnya diukur dengan SSA.

6. Aplikasi penggunaan arang ampas tebu teraktivasi untuk menurunkan ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} pada limbah cair industri kosmetik "X".

Limbah cair dari perusahaan kosmetik "X" disaring untuk memisahkan larutan dari partikel yang tidak larut, dan konsentrasi awal ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} ditentukan (sebelum adsorpsi menggunakan arang ampas tebu aktif). Selain itu, pH limbah diubah untuk mendapatkan pH yang optimal. Ditimbang seksama 1 g arang ampas tebu dengan aktivator terpilih kemudian dimasukkan ke dalam *Erlenmeyer*. Ditambahkan 25,0 mL limbah cair yang sudah diatur dengan pH optimum dan diaduk menggunakan *shaker* dengan waktu kontak optimum. Campuran disaring dengan menggunakan kertas saring *whatman* no. 42. Filtrat ditempatkan pada vial, kemudian diukur dengan SSA.

Analisis Data

Analisis data dihitung dari interpretasi konsentrasi ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} dalam fase air menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (AAS). Hasil pengukuran konsentrasi ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} berdasarkan rasio konsentrasi ion logam. Data yang diperoleh kemudian dihitung untuk mendapatkan persentase penurunan kadar ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} akibat pemberian adsorben arang ampas tebu dengan aktivator terpilih, pH dan lama waktu kontak yang optimum.

Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini arang ampas tebu diaktivasi menggunakan H_3PO_4 ,

CaCl₂ serta kombinasi H₃PO₄ dan CaCl₂. H₃PO₄ dipilih karena memiliki kelebihan untuk membuka permukaan arang aktif yang baru dan menyerap kandungan air yang terdapat pada arang aktif sehingga kualitas arang aktif yang dihasilkan semakin baik untuk digunakan sebagai adsorben, sedangkan CaCl₂ memiliki manfaat menghilangkan air yang terperangkap dalam rongga karbon, membantu menghilangkan endapan hidrokarbon yang terbentuk selama proses karbonisasi, dan melindungi permukaan karbon untuk mengurangi kemungkinan oksidasi. Kombinasi aktivator H₃PO₄ dan CaCl₂ dilakukan dengan tujuan agar arang aktif yang dihasilkan memiliki sifat dari kedua aktivator sehingga diharapkan daya serap terhadap ion logam juga lebih tinggi. Uji karakteristik arang ampas tebu yang diaktivasi H₃PO₄ dan CaCl₂ serta kombinasi H₃PO₄ dan CaCl₂ yang dilakukan adalah kadar air, kadar abu, SEM dan FTIR.

Pengujian kadar air arang aktif ampas tebu dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui kandungan air yang tersisa pada karbon aktif setelah melalui proses pengaktifan dengan zat aktivator. Semakin rendah kadar air maka semakin banyak tempat dalam pori yang dapat ditempati oleh adsorbat sehingga adsorpsi berlangsung secara optimal. Sementara pengujian kadar abu arang aktif ampas tebu bertujuan untuk mengetahui kandungan sisa mineral dalam arang aktif yang tidak terbuang saat karbonisasi dan aktivasi. Mineral yang masih tersisa akan menyebabkan

terjadinya penyumbatan pori-pori arang aktif sehingga mempengaruhi adsorpsi yang terjadi. Konsentrasi kadar abu yang tinggi dalam arang dihasilkan oleh oksidasi karbon lebih lanjut, terutama partikel yang sangat kecil yang merusak adsorben. Rerata hasil uji kadar air dan kadar abu arang ampas tebu yang diaktivasi H₃PO₄ dan CaCl₂ serta kombinasi H₃PO₄ dan CaCl₂ dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil uji kadar air dan kadar abu

Parameter	AATH ₁	AATC ₁	AATH ₁ C ₁
Kadar air	5,76%	7,13%	6,75%
Kadar abu	2,96%	4,75%	3,62%

Keterangan: AATH₁ = arang ampas tebu yang diaktivasi H₃PO₄, AATC₁ = arang ampas tebu yang diaktivasi CaCl₂, AATH₁C₁ = arang ampas tebu yang diaktivasi kombinasi H₃PO₄ dan CaCl₂

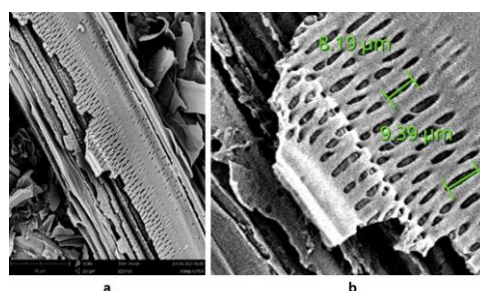
Hasil pengujian kadar air dan kadar abu arang ampas tebu yang diaktivasi H₃PO₄ dan CaCl₂ serta kombinasi H₃PO₄ dan CaCl₂ sudah memenuhi syarat keberterimaan dari SNI 06 0730 1995 yaitu kurang dari 15% untuk kadar air dan kurang dari 10% untuk kadar abu. Parameter uji kadar air dan kadar abu pada arang ampas tebu yang diaktivasi H₃PO₄ lebih kecil dibanding abu arang ampas tebu yang diaktivasi CaCl₂ dan arang ampas tebu yang diaktivasi kombinasi H₃PO₄ dan CaCl₂ yaitu 5,76% untuk kadar air dan 2,96% untuk kadar abu dikarenakan H₃PO₄ mampu menyerap kandungan mineral pada arang aktif sehingga mencegah terbentuknya abu pada arang aktif (Kadang dkk. 2020).

Kandungan kadar air yang paling tinggi terdapat dalam arang ampas tebu yang diaktivasi CaCl_2 sebesar 7,13%, tingginya kadar air kemungkinan dipengaruhi sifat higroskopis dari CaCl_2 yang dapat menyerap kelembapan udara. Setelah pengujian parameter kadar air dan kadar abu pada arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 dan CaCl_2 serta kombinasi H_3PO_4 dan CaCl_2 memenuhi syarat, pengujian selanjutnya adalah analisis morfologi permukaan adsorben dengan *scanning elektron microscopy* (SEM). Pengujian *scanning elektron microscopy* (SEM) bertujuan untuk mendapatkan suatu gambaran morfologi dari permukaan atau pori.

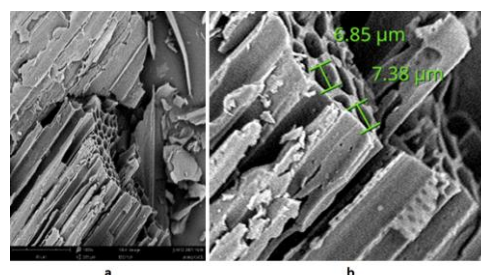
Hasil SEM arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 memiliki ukuran pori yang berukuran 8 sampai 9 μm (mesopori) dengan distribusi pori yang merata serta pori yang terbentuk sampai ke bagian dalam adsorben. Keteraturan pori yang terbentuk pada arang ampas tebu yang diaktivasi dengan H_3PO_4 terjadi karena H_3PO_4 lebih melarutkan unsur organik dan anorganik yang terperangkap dalam arang, menghasilkan arang dengan pori-pori yang lebih bersih dan lebih terbuka, yang menjadikan pori - pori permukaan arang lebih banyak dan teratur (Aritonang dan Hestina 2018).

Diharyo dkk. (2020) menyebutkan dalam penelitiannya bahwa arang yang diaktivasi menggunakan H_3PO_4 menyebabkan pelat pelat karbon kristalit yang tidak teratur mengalami pergeseran sehingga permukaan kristalit menjadi terbuka

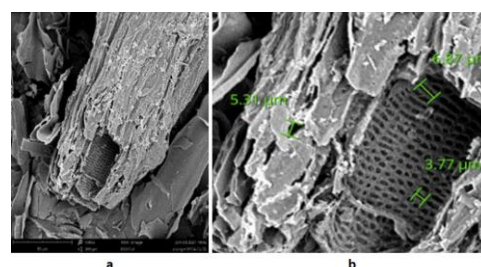
terhadap pengaktif yang dapat mendorong residu hidrokarbon. Pergeseran pelat karbon menghasilkan pori yang baru dan mengembangkan mikropori awal menjadi mesopori atau makropori serta menurunkan derajat kristalinitas.



Gambar 1. SEM arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 perbesaran 1000x (a), ukuran pori (b)



Gambar 2. SEM arang ampas tebu yang diaktivasi CaCl_2 perbesaran 1000x (a) dan ukuran pori (b)



Gambar 3. SEM arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 dan CaCl_2 perbesaran 1000x (a) dan Ukuran Pori (b)

Tabel 2. Karakteristik bilangan gelombang FTIR pada arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ serta kombinasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$

No	Bilangan gelombang (cm^{-1})			Gugus fungsi	Referensi
	AATH ₁	AATC ₁	AAT H ₁ C ₁		
1.	3434.28	3433.58	3436.29	Vibrasi regangan O-H	Lai dan Idris (2013)
2.	1625.75	1626.12	1634.29	Vibrasi C=O terkonjugasi dan cincin aromatik	Lou dkk., (2018)
3.	1229.09			Vibrasi tekuk P=O	Myglovets dkk. (2014)
4.			599.27	Vibrasi tekuk C-H aromatik	Liu dkk. (2019)

Pada Gambar 2 dan 3 menunjukkan hasil SEM arang ampas tebu yang diaktivasi $CaCl_2$ memiliki distribusi ukuran pori 6 sampai 7 μm (mesopori), sementara hasil SEM arang ampas tebu yang diaktivasi kombinasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ memiliki kemiripan karakteristik dengan kedua activator. Kemiripan karakteristik terlihat dari struktur pori yang banyak dan teratur sama dengan struktur pori arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 namun distribusi ukuran pori mendekati ukuran pori arang ampas tebu yang diaktivasi $CaCl_2$ sebesar 5 sampai 6 μm (mesopori). Pembentukan pori pada adsorben disebabkan oleh penguapan komponen selulosa yang terdegradasi. Pengurangan senyawa hidrokarbon menghasilkan permukaan arang aktif terlihat lebih jelas karena terjadinya proses aktivasi. Proses aktivasi bertujuan untuk memperbesar pori dengan cara memecahkan ikatan hidrokarbon atau mengoksidasi molekul-molekul permukaan sehingga karbon mengalami perubahan, yaitu luas permukaannya menjadi lebih besar yang kemudian berpengaruh terhadap daya adsorpsi.

Pengujian selanjutnya dilakukan analisis FTIR untuk mengidentifikasi

gugus fungsional yang terdapat dalam adsorben. Pada pengujian analisis FTIR arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ serta kombinasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ menggunakan bilangan gelombang dengan rentang 4000-400 cm^{-1} . Berdasarkan hasil pengujian karakteristik bilangan gelombang FTIR arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ serta kombinasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ menunjukkan bahwa ketiga adsorben memiliki persamaan gugus fungsi yang teridentifikasi yaitu vibrasi regangan gugus O-H ikatan hidrogen dari karboksil, fenol atau alkohol pada pita serapan dengan intensitas tinggi antara 3000 sampai 3600 cm^{-1} yang memuncak pada 3434.28 cm^{-1} ; 3233.58 cm^{-1} dan 3436.29 cm^{-1} . Pada bilangan gelombang 1800 sampai 1600 cm^{-1} terlihat adanya gugus C=O terkonjugasi dan C=C cincin aromatik yang merupakan daerah sidik jari dari ketiga sampel dengan puncak 1625.75 cm^{-1} untuk arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 , 1626.12 cm^{-1} untuk arang ampas tebu yang diaktivasi $CaCl_2$, serta 1634.29 cm^{-1} arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$. Pada arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 muncul vibrasi tekuk gugus P=O pada gugus fosfat atau polifosfat atau P-

O-C aromatik yang berperan penting pada proses pengikatan ion logam pada serapan bilangan gelombang 1229.09 cm^{-1} .

Selain muncul puncak arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 , pada ampas tebu yang diaktivasi kombinasi H_3PO_4 dan CaCl_2 juga muncul puncak serapan pada bilangan gelombang 599.27 cm^{-1} yang mungkin akibat dari pergeseran C=O ke bilangan gelombang yang lebih rendah.

Setelah pengujian analisis FTIR, langkah selanjutnya adalah menentukan pH dan lama waktu kontak dalam menurunkan ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} . Pada penelitian ini variasi pH dilakukan pada pH 7, 8, 9 dan 10 sementara untuk variasi lama waktu kontak dilakukan pada menit ke 5, 10 dan 20. Pengukuran kadar ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} dengan variasi pH dan lama waktu kontak dilakukan dengan metode spektrofotometri serapan atom.

Hasil analisis variasi pH dan lama waktu kontak arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 dan CaCl_2 serta kombinasi H_3PO_4 dan CaCl_2 terhadap penurunan ion logam Ca^{2+} menunjukkan bahwa nilai efisiensi penurunan ion logam Ca^{2+} tertinggi terjadi pada arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 sebesar 98,72 % pada pH 10 dengan lama waktu kontak 20 menit. Sementara hasil arang ampas tebu yang diaktivasi CaCl_2 dan kombinasi H_3PO_4 dan CaCl_2 menunjukkan hasil sebaliknya yaitu terjadi peningkatan konsentrasi ion logam Ca^{2+} pada semua kelompok variasi pH dan lama waktu kontak Peningkatan

ion logam Ca^{2+} pada kelompok arang ampas tebu yang diaktivasi CaCl_2 dan kombinasi H_3PO_4 dan CaCl_2 kemungkinan berasal dari aktivator CaCl_2 , sehingga pemilihan aktivator tidak boleh sama dengan logam yang akan dianalisis. Pernyataan yang serupa juga terdapat pada temuan Firdiyono dkk. (2012) yang menemukan bahwa zeolit yang digunakan sebagai adsorben tidak mampu menyerap ion logam Ca^{2+} pada semua kelompok pada variasi pH 2, 3, 4, 6, 8, 10 dan variasi lama waktu kontak 5, 10, 20, 30 menit. Ketidakmampuan zeolit dalam mengadsorpsi ion logam Ca^{2+} dikarenakan zeolit mengandung senyawa kalsium oksida. Konsentrasi kalsium oksida zeolit ditentukan dengan menggunakan XRF (X-Ray Fluorescence), yang merupakan teknik untuk menganalisis komposisi unsur sampel dengan mendeteksi unsur berdasarkan interaksi sinar-X dengan bahan.

Konsentrasi ion logam Ca^{2+} meningkat secara signifikan seiring lamanya lama waktu kontak namun pada pH mendekati basa yaitu pH 10 konsentrasi ion logam Ca^{2+} cenderung stabil. Peningkatan konsentrasi ion logam Ca^{2+} tidak terlalu besar pada pH 10 karena pada pH 10 peluang terjadinya pengendapan tinggi (CaOH_2). Selain penelitian Firdiyono dkk. (2012), Chao dkk. (2011) dalam penelitiannya melaporkan bahwa berdasarkan uji XRF terjadi peningkatan kandungan Ca dalam zeolit yang teraktivaasi CaCl_2 46% selama 24 jam sebesar 27,2%, sehingga kadar ion logam Ca^{2+} akan meningkat apabila adsorben diaplikasikan dalam penurunan

lagam Ca^{2+} . Selanjutnya dilakukan optimasi untuk penurunan ion logam Mg^{2+} pada variasi pH dan lama waktu kontak yang sama. Berdasarkan hasil optimasi variasi pH dan lama waktu kontak penurunan ion logam Mg^{2+} menunjukkan bahwa arang ampas tebu dengan ketiga aktivator mampu memberikan persentase penurunan hingga 100% pada aktivator H_3PO_4 ; 87,44% pada aktivator CaCl_2 serta 96,98% pada kombinasi aktivator H_3PO_4 dan CaCl_2 . Persentase efisiensi penurunan pada aktivator H_3PO_4 mencapai 102,51% dikarenakan nilai absorbansi yang terbaca pada AAS terlalu kecil yang berarti bahwa kadar logam Mg^{2+} yang terdeteksi dibawah nilai LOD (*limit of detection*).

Pada semua kelompok terlihat jelas bahwa pH optimum terjadi pada pH 10 dengan waktu kontak 10 menit. Kemampuan dari arang ampas tebu yang diaktivasi CaCl_2 dan kombinasi H_3PO_4 dan CaCl_2 dalam menurunkan ion logam Mg^{2+} mendukung pernyataan bahwasannya aktivator yang digunakan sebagai aktivasi adsorben tidak boleh mengandung logam yang akan dianalisis.

Adsorpsi ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} meningkat dengan meningkatnya pH, dengan pH 10 memberikan penyerapan terbaik. Proses adsorpsi berhubungan dengan pertukaran ion antara adsorben dengan adsorbat. Molekul yang terserap secara kimiawi memiliki sisi aktif atau fungsional yang dapat berinteraksi dengan ion logam. Adsorpsi yang memakan waktu lama disebabkan oleh tingginya konsentrasi

proton pada lintasan ion logam pada saat adsorpsi, sehingga pada pH rendah di bawah pH 5, konsentrasi proton (H^+) berkurang, mengurangi kemungkinan terjadinya degradasi logam akibat adsorpsi yang memakan waktu lama. Berbeda dengan pH netral, ion-ion logam dapat mengalami hidrolisis sepanjang proses larutan, sehingga mengakibatkan ion logam apa adanya kurang stabil dan terjadi penurunan efektivitas penyerapannya. Pada pH 7 atau di atasnya, jumlah proton (H^+) sangat rendah, menghasilkan peluang yang lebih besar untuk karakterisasi logam, yang memungkinkan ion logam membengkokkan endapan melalui interaksi kompleks antara ion logam dan OH.

Selain pengaruh pH, efisiensi penyerapan kadar ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} semakin meningkat sejalan dengan lamanya waktu pengadukan yang menyebabkan pori-pori yang belum terbuka sempurna akan terbuka sempurna sehingga semakin banyak ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} yang teradsorpsi karena semakin banyak tumbukan yang terjadi antara ion logam dengan adsorben. Akan tetapi penurunan efisiensi penyerapan dapat terjadi apabila titik keseimbangan antara adsorben dan adsorbat sudah tercapai. ion logam akibat dari melemahnya ikatan antara ion logam dengan adsorben. Ketika titik kesetimbangan tercapai, akan ada penurunan yang stabil dalam efisiensi penyerapan karena situs aktif permukaan adsorben menjadi jenuh dengan ion logam, yang

menyebabkan desorpsi atau pelepasan logam karena melemahnya ikatan antara ion logam dan zat penyerap.

Pada Tabel 4 menunjukkan pada menit ke 20 efisiensi penyerapan kadar ion logam Mg^{2+} pada semua kelompok mengalami penurunan yang mengindikasikan bahwa pengikatan ion logam Mg^{2+} oleh adsorben mengalami desorpsi.

Hasil optimasi variasi pH dan lama waktu kontak arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ serta kombinasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ menunjukkan

adsorben yang paling tinggi memberikan efisiensi penurunan ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} adalah arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 . pH dan lama waktu kontak optimum arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 pada efisiensi penurunan ion logam Ca^{2+} adalah pH 10 dengan lama waktu kontak 20 menit. Sementara untuk pH dan lama waktu kontak optimum arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 pada efisiensi penurunan ion logam Mg^{2+} adalah pH 10 dengan lama waktu kontak 10 menit.

Tabel 3. Optimasi pH dan lama waktu kontak arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ serta kombinasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ dalam menurunkan ion logam Ca^{2+}

Kelompok	Lama waktu kontak (menit)	Efisiensi penurunan logam Ca (%)			
		pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
AAT H ₁	5	86,91	92,5	94,96	95,2
	10	89,71	95,96	96,67	96,67
	20	89,19	96,78	96,61	98,72
AAT C ₁	5	-461,98	-230,86	-248,75	-174,62
	10	-346,36	-394,6	-205,24	-186,9
	20	-392,46	-320,6	-347,89	-226,93
AAT H ₁ C ₁	5	-327,28	-335,88	-205,84	-192,5
	10	-356,57	-299,72	-177,29	-196,7
	20	-431,49	-235,8	-276,37	-189,16

Tabel 4. Optimasi pH dan lama waktu kontak arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ serta kombinasi H_3PO_4 dan $CaCl_2$ dalam menurunkan ion logam Mg^{2+}

Kelompok	Lama waktu kontak (menit)	Efisiensi penurunan logam Mg (%)			
		pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
AAT H ₁	5	100,03	101,18	101,94	102,2
	10	100,3	101,64	102,4	102,51
	20	100,11	101,21	101,84	102,28
AAT C ₁	5	77,69	81,93	82,72	85,83
	10	80,81	85,18	85,98	87,44
	20	75,94	80,16	82,97	83,78
AAT H ₁ C ₁	5	86,34	91,2	92,83	94,33
	10	89,64	93,12	94,76	96,98
	20	86,52	91,94	93,38	94,11

Terpilihnya arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 untuk menurunkan limbah industri kosmetik X tidak lepas dari keberadaan unsur penyusun H_3PO_4 . Kolenangan dan Harry (2011) dalam penelitiannya menjelaskan bahwa unsur-unsur penyusun H_3PO_4 terikat secara kovalen polar, sedangkan unsur-unsur penyusun $CaCl_2$ terikat secara ionik. Dengan demikian, H_3PO_4 bersifat kovalen, sedangkan $CaCl_2$ bersifat ionik.

Hubungan kovalen antara H_3PO_4 dan $CaCl_2$ berpengaruh terhadap interaksinya dengan arang aktif. Arang aktif yang terbentuk dari atom C yang terikat secara kovalen menjadi struktur heksagonal datar dengan satu atom C di setiap sudutnya, akan berinteraksi lebih baik dengan bahan kimia kovalen daripada yang ionik, sehingga H_3PO_4 lebih aktif daripada $CaCl_2$ dalam membuka pori-pori di arang.

Gugus hidroksil $-OH$ dan karboksil $-COOH$ merupakan Gugus fungsi yang terlibat dalam pengikatan logam pada arang ampas tebu baik pada aktivator H_3PO_4 , $CaCl_2$ dan kombinasi H_3PO_4 $CaCl_2$. Model interaksi yang mungkin terjadi pada pengikatan logam tersaji dalam Gambar 4.

Berdasarkan Gambar 4 tentang kemungkinan model interaksi pengikatan logam dengan gugus karboksil dan hidroksil menjelaskan pada persamaan reaksi (1) mendefinisikan garam anorganik atau kompleks monodentat yang dibentuk oleh salah satu gugus $-COOH$ yang berinteraksi dengan ion logam divalen. Persamaan proses (2) menggambarkan reaksi di mana

satu gugus $-COOH$ dan satu gugus $-OH$ bereaksi dengan ion logam pada saat yang sama untuk menghasilkan kompleks bidentat atau kelat. Selanjutnya, persamaan reaksi (3) menjelaskan dua gugus $-COOH$ terdekat yang berinteraksi dengan ion logam secara bersamaan untuk menghasilkan kelat bidentat. Dari data efisiensi penurunan ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} terlihat jelas bahwa arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4 memberikan hasil yang lebih tinggi dari kedua kelompok lain.

Pada penelitian Wu dkk. (2018) dalam menyebutkan bahwa selain gugus $-OH$ dan $-COOH$, gugus P (phospat) dalam karbon aktif yang diaktivasi H_3PO_4 memiliki peranan dominan dalam pengikatan ion logam Cu^{2+} . Modifikasi penambahan gugus fosfor atau fosforilasi juga dilakukan

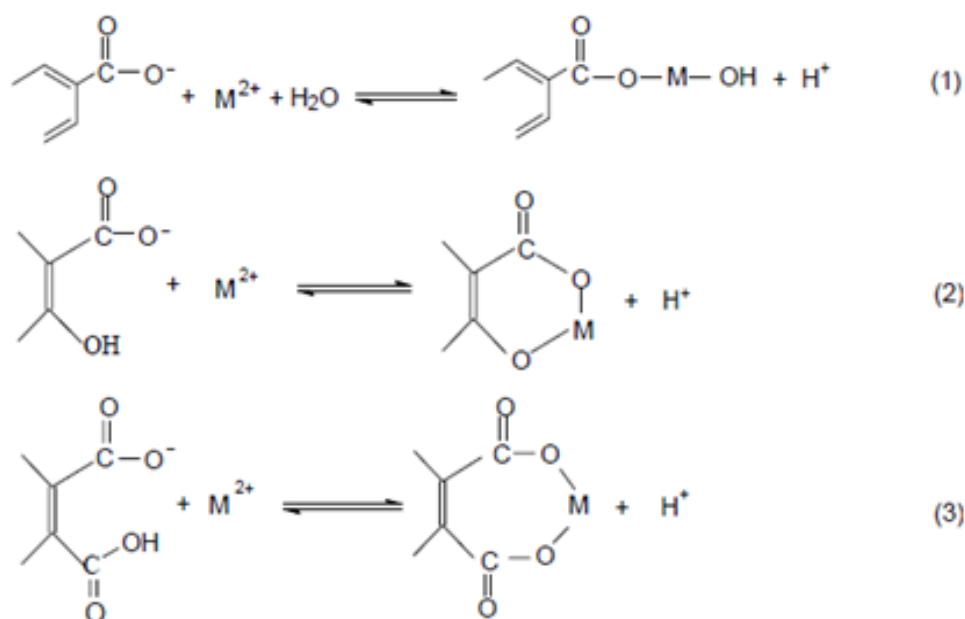
Menurut Setyawan dkk. (2013), proses fosforilasi dapat memfasilitasi pengikatan ikatan elektrostatik dengan ion logam. Selanjutnya gugus fosfor yang terikat pada gugus $-OH$ menjadikan kitin terfosforilasi sebagai penyedia gugus basa keras yang lebih efektif untuk mengikat ion Ca^{2+} , sehingga penggunaan kitin terfosforilasi akan lebih efektif untuk mengikat logam alkali dan alkali tanah. Selanjutnya, penelitian FTIR mengungkapkan bahwa prosedur kitin terfosforilasi tidak menghilangkan gugus kitin yang ada, tetapi hanya menambahkan gugus fosfat yang melekat pada $-OH$ kitin.

Langkah selanjutnya adalah mengaplikasikan ke dalam limbah.

Limbah yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari limbah cair perusahaan kosmetik X. Pemilihan logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} dalam penelitian didasarkan pada uji *screening* menggunakan AAS dengan perolehan konsentrasi sebesar 418,7 ppm untuk logam Ca^{2+} dan 7,201 ppm untuk logam Mg^{2+} . Sebelum diaplikasikan, limbah yang didapatkan disaring menggunakan kertas saring *whatman* No. 42 untuk menghilangkan kotoran yang mungkin masih terkandung di dalam limbah.

Kesimpulan

H_3PO_4 terpilih sebagai aktivator yang digunakan dalam menurunkan limbah industri kosmetik X dengan pH 10 dan waktu kontak 20 menit dalam penurunan ion logam Ca^{2+} , sementara untuk penurunan ion logam Mg^{2+} dengan pH 10 dan waktu kontak 10 menit. Persentase penurunan ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} pada limbah cair industri kosmetik "X" masing-masing sebesar 99,82% dan 96,94%.



Gambar 4. Model interaksi pengikatan logam (Rahmawati, 2011)

Tabel 5. Penurunan kadar ion logam Ca^{2+} dan Mg^{2+} limbah kosmetik X menggunakan arang ampas tebu yang diaktivasi H_3PO_4

Sampel logam	Efisiensi penurunan logam (%)			
	Replikasi (I)	Replikasi (II)	Replikasi (III)	Rerata (Σ)
Ca^{2+}	99,82	99,81	99,82	99,82±0,0057
Mg^{2+}	96,50	97,29	97,94	96,94±0,7211

Daftar Pustaka

- Adip, M. R., Suraya, W. M. S., Rafidah, H., Amirza, A. R. M., Attahirah, H. dan Adnan. 2016. Effect of phosphoric acid concentration on the characteristics of sugarcane bagasse activated carbon. IOP Conference Series. 136: 012061. doi: 10.1088/1757-899X/136/1/012061.
- Aritonang dan Hestina. 2018. Daya adsorpsi karbon aktif dari cangkang kemiri terhadap kadar bilangan peroksida pada minyak goreng bekas. Jurnal Kimia Saintek dan Pendidikan. 2(1): 21–30.
- Chao, C. Y. H., Chan, K. C. dan Hui, K. S. 2011. Development of new zeolite 13x/CaCl₂ composite adsorbent for air-conditioning application. International Conference on Energy Sustainability. Washington. USA.
- Diharyo, S. D. dan Gumiri, S. 2020. Pengaruh lama aktivasi dengan H₃PO₄ dan ukuran butir arang cangkang kelapa sawit terhadap ukuran pori dan luas penampang butir arang aktif. Prosiding Seminar Nasional Lingkungan Lahan Basah. 5(1): 48–54.
- Firdiyono, F., Murni, H., Eko, S. dan Iwan, D. A. 2012. Unsur minor dalam larutan natrium silikat. Majalah Metalurgi. 27(1): 15–26.
- Franco, D. S. P., Tanabe, E. H., Bertuol, D. A., dos Reis, G. S., Lima, E. C. dan Dotto, G. L. 2017. Alternative treatments to improve the potential of rice husk as adsorbent for methylene blue. Water Science and Technology. 75(2): 296–305. doi: 10.2166/wst.2016.504.
- Kadang, M. R. A. M., Anas, M. dan Mongkito, V. H. R. 2020. Efek variasi konsentrasi zat aktivator H₃PO₄ terhadap daya serap karbon aktif cangkang kemiri. Penelitian Pendidikan Fisika. 5(4): 328–33.
- Kolenangan dan Harry. 2011. Kajian stabilitas termal dan karakter kovalen zat aktif limbah gergajian kayu meranti. Jurnal Ilmiah Sains. 8(2):1–10.
- Lai, L. dan Idris. 2013. Disruption of oil palm trunks and fronds by microwave-alkali pretreatment. BioResources, 8(2): 2792-2804.
- Liu, L., Li, Y., dan Fan, S. 2019. Preparation of KOH and H₃PO₄ modified biochar and its application in methylene blue removal from aqueous solution. Processes. 7(12): 891. doi:10.3390/pr7120891.
- Lou, Y., Li, D., Chen, Y., Sun, X., Cao, Q. dan Liu, X. 2018. The performance of phosphoric acid in the preparation of activated carbon-containing phosphorus species from rice husk residue. Journal Materials for Life Sciences. 54: 5008–5021. doi.org/10.1007/s10853-018-03220-x.
- Maulana, I., Iryani, A. dan Husain Nashrianto. 2017. Pemanfaatan ampas teh sebagai adsorben ion kalsium (Ca²⁺) dan ion magnesium (Mg²⁺) dalam air sadah. Universitas Pakuan Bogor. 1–7.
- Mulyati dan Pujiono. 2018. Preparasi dan karakterisasi karbon aktif dari limbah ampas tebu menggunakan aktivator KOH. Indonesian

- Chemistry and Application Journal. 1(2):61. doi: 10.26740/icaej.v1n2.p61-67.
- Myglovets, M., Poddubnaya, O.I., Sevastyanova, Lindstrom, M.E., Gawdzik, B., Sobiesiak, M., Tsyba, M.M., Klymchuk, D.O. dan Puziy, A. 2014. Preparation of carbon adsorbents from liginosulfonate by phosphoric acid activation for the adsorption of metal ions. *Carbon*. 80: 771-783. dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.032.
- Rahmawati, A. 2011. Pengaruh derajat keasaman terhadap adsorpsi logam kadmium (II) dan timbal (II) pada asam humat. *Jurnal Penelitian Sains dan Teknologi*. 12(1): 1-14.
- Rolence, C., Machunda, R. dan Njau, K.N. 2014. Water hardness removal by coconut shel activated carbon. *East Asian Science Technology and Society an International Journal*, 2(5):97-102.
- Sahraeni, S., Syahrir, I. dan Bagus. 2019. Aktivasi kimia menggunakan NaCl pada pembuatan karbon aktif dari tanah gambut. *Prosiding Seminar Nasional Penelitian & Pengabdian Kepada Masyarakat*. 2019:145–50.
- Setyawan, F. L., Darjito dan Khunur, M. M. 2013. Pengaruh pH dan lama waktu kontak pada adsorpsi Ca²⁺ menggunakan adsorben terfosforilasi dari limbah cangkang bekicot. *Kimia Student Journal*. 1(2):201–7.
- Shu, Y., Tang, Y. H. Y., Jiang, L. H. L. dan Zhao, J. 2018. Activated cattail carbon production and aplikation in chromium removal from aqueous solution: Process optimazation and removal mechanism. *Water*. 10(6): 754.
- Sutanto dan Artanti. 2019. Pengolahan limbah cair kosmetik secara elektrokoagulasi sistem batch. *Ekologia*, 19(2):44–54. doi: 10.33751/ekol.v19i2.1645.
- Tasanif, R., Isa, I. dan Kunusa, W. R. 2020. Potensi ampas tebu sebagai adsorben logam berat Cd, Cu dan Cr. *Jambura Journal of Chemistry*. 2(1):35–45.
- WHO. 2011. *Hardness in Drinking - Water Background Document for Development of WHO : Guidelines for Drinking Water Quality*. WHO Press.