

PEMANFAATAN KARBON AKTIF ARANG BATUBARA (KAAB) UNTUK MENURUNKAN KADAR ION LOGAM BERAT Cu^{2+} DAN Ag^+ PADA LIMBAH CAIR INDUSTRI

Kusmiyati^{*}), Puspita Adi Lystanto, dan Kunthi Pratiwi

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Muhammadiyah Surakarta
Jl. A. Yani Tromol Pos 1 Pabelan Kartasura 57102, Telp. 0271-717417 ext 442

^{*}Penulis korespondensi: rahmadini2009@yahoo.com

Abstract

UTILIZATION OF CHAR COAL ACTIVATED CARBON (CCAB) FOR HEAVY IONS (Cu^{2+} AND Ag^+) REDUCTION FROM INDUSTRIAL WASTE WATER. *Industrial wastewater may contain heavy metals such as Cu and Ag those are harmful to the environment if discharged without pretreatment. One of the methods to reduce heavy metals in wastewater is adsorption, to separate certain components from liquid to the surface of solids. Adsorption is a simple method, but most of the adsorbents are expensive, therefore a cheaper adsorbent is required to reduce the cost of the adsorption process. This work utilized bottom ash as an adsorbent. Bottom ash is a waste of combustion products in the coal industry, which contain potentially harmful materials. Activation of bottom ash was made by soaking in peroxide and continuing by heating at a temperature of 500°C. This study was aimed to determine the influence of process parameters (concentration, pH and processing time) to the percentage of amount heavy metals adsorbed, to study the equation isotherm adsorption using Langmuir and Freundlich models, and to calculate the kinetic constants of adsorption based on pseudo -first- order and pseudo-second-order kinetic model. The experiment was conducted in the batch system, where 10 grams bottom ash was mixed with 400 ml of synthetic waste. AAS was used to determine the heavy metals content in the waste solution. The results showed that bottom ash can be used to reduce heavy metals of Cu^{2+} and Ag^+ , the optimum condition when the concentration of 25 ppm under acidic conditions, bottom ash was able to adsorb Cu^{2+} metals ion by 62.79-80.25% at pH 4, and 65.54-85.98% at neutral pH with the same adsorption time of 300 min. For the ion metals Ag^+ , at acidic solution the metals ion can be adsorbed by 56.51-82.21%, while at neutral pH conditions 59.92-87.55%. Adsorption of bottom ash follows the model of Freundlich isotherm adsorption at acidic and neutral condition, the correlation coefficient (R^2) obtained was 0.994 for Cu^{2+} metals ion and 0.984 for the Ag^+ metals ion at acidic solution, whereas 0.986 for Cu^{2+} metals ion and 9.69 for the Ag^+ metals ion at neutral pH. Kinetic model of second order rate describe the adsorption process well at acidic and neutral conditions. At the optimum conditions, the correlation coefficient (R^2) of 0.998 for Cu^{2+} and 0.999 for the Ag^+ at acidic solution, whereas 0.993 for Cu^{2+} and 9.998 for the Ag^+ at neutral pH were obtained.*

Keywords: adsorption; Ag^+ ; Cu^{2+} ; equilibrium; KAAB; kinetic

Abstrak

Limbah cair industri bisa mengandung ion logam berat seperti Cu^{2+} dan Ag^+ yang berbahaya bagi lingkungan jika dibuang tanpa melalui pengolahan dahulu. Metode yang digunakan untuk mengurangi ion logam berat dalam limbah cair sudah banyak dilakukan, salah satu diantaranya adalah adsorpsi, yaitu memisahkan komponen tertentu dari fluida ke permukaan zat padat. Adsorpsi merupakan metode yang mudah, akan tetapi kebanyakan adsorben yang digunakan harganya mahal, sehingga perlu adanya alternatif adsorben yang murah. Penelitian ini memanfaatkan karbon aktif arang batubara (KAAB) sebagai adsorbennya. Arang batubara merupakan limbah hasil pembakaran batubara pada industri, yang berpotensi untuk dikembangkan menjadi adsorben, sehingga dapat mengurangi pencemaran lingkungan. Pengaktifan arang batubara dilakukan dengan merendambnya dalam peroxide kemudian dilakukan pemanasan pada suhu 500°C. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh parameter proses (konsentrasi, pH dan waktu proses) terhadap persentase ion logam berat teradsorpsi dalam KAAB, mempelajari persamaan kesetimbangan adsorpsi dengan

menggunakan model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich, dan menghitung konstanta kinetika adsorpsi dengan pendekatan model kinetika pseudo-first-order dan pseudo-second-order. Pelaksanaan penelitian dengan batch, yaitu mengkontakkan 10 gram KAAB dengan 400 ml limbah sintesis. Pengujian kadar ion logam berat menggunakan AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer). Hasil penelitian menunjukkan bahwa KAAB dapat digunakan untuk mengurangi kandungan ion logam berat Cu^{2+} dan Ag^+ , pada kondisi optimum saat konsentrasi 25 ppm, KAAB mampu mengadsorpsi ion logam Cu^{2+} sebesar 64,60-88,89% pada pH asam sedangkan pada pH netral sebesar 67,02-80,25%. Untuk ion logam Ag^+ pada pH asam mampu mengadsorpsi ion logam sebesar 69,97-82,21% sedangkan pada kondisi pH netral sebesar 72,71-87,55%. Adsorpsi KAAB mengikuti model Isoterm adsorpsi Freundlich pada pH asam dan netral, koefisien korelasi (R^2) 0,994 untuk ion logam Cu^{2+} dan 0,984 untuk ion logam Ag^+ saat pH asam, sedangkan pH netral (R^2) 0,986 untuk ion logam Cu^{2+} dan 0,969 untuk ion logam Ag^+ . Kinetika model second-order rate sesuai untuk proses adsorpsi pH asam dan netral, pada kondisi optimum harga koefisien korelasi (R^2) > 0,998.

Kata kunci: adsorpsi; Ag^+ ; Cu^{2+} ; kesetimbangan; KAAB; kinetika

PENDAHULUAN

Limbah cair industri merupakan buangan yang dihasilkan dari berbagai proses produksi di industri (Quek dkk., 1998). Umumnya limbah cair industri mengandung logam berat seperti Cd, Fe, Cu, Cr, Zn, Ni dan lain sebagainya (Xirokostas dkk., 2003). Limbah cair tersebut jika dibuang ke lingkungan secara langsung dapat merusak ekosistem yang ada bahkan bisa beracun bagi manusia karena di dalam limbah cair bisa mengandung logam berat yang berbahaya dengan konsentrasi tinggi, di atas 500 mg/l (Hui dkk., 2005).

Ada beberapa metode yang dapat digunakan untuk mengurangi konsentrasi logam berat dari limbah cair, diantaranya adalah *advanced oxidation process* (Martinez dkk., 2003), *ion-exchange* (Rengaraj dkk., 2006), *membrane separation* (Mavrov dkk., 2003) dan *reverse osmosis* (Turek dkk., 2006). Kebanyakan beberapa metode tersebut membutuhkan harga peralatan dan biaya operasional yang besar. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian untuk mendapatkan metode yang lebih murah tetapi juga efisien. Pengolahan limbah cair dengan metode *adsorption* merupakan teknologi yang mudah dan sesuai untuk mengolah limbah cair industri. Penggunaan adsorben yang murah dan ramah lingkungan perlu dilakukan agar biaya proses adsorpsi dapat ditekan (Amuda dan Ibrahim, 2005).

Adsorben dari bahan alam yang ramah lingkungan atau material hasil limbah industri merupakan bahan yang potensial untuk digunakan. Adapun syarat sebagai adsorben memiliki luas permukaan adsorben yang luas, volume internal yang besar, yang ditunjukkan dengan porositas. Kekuatan mekanis yang baik serta ketahanan terhadap abrasi merupakan sifat yang penting, mengingat adsorben akan mengalami proses regenerasi berulang-ulang pada saat digunakan. Agar dapat memisahkan bahan dengan baik, maka adsorben harus memiliki kemampuan transfer massa yang baik (Yang, 2003). Arang batubara (*bottom ash*) mempunyai syarat tersebut dan memiliki gugus karbon sehingga dapat dijadikan karbon aktif, selain itu arang batubara (*bottom ash*) telah diketahui dapat digunakan sebagai

adsorben untuk mengurangi berbagai macam logam berat dari limbah cair, karena mempunyai porositas tinggi dan luas permukaan besar (Shim dkk., 2003). Arang batubara adalah material buangan yang berasal dari sisa pembakaran batubara untuk pembangkit listrik. Arang batubara bisa diperoleh di PLTU maupun industri yang berada di Indonesia. Ketersediaan bahan baku arang batubara cukup melimpah dan merupakan material lokal yang murah. Arang batubara merupakan material tidak bernilai ekonomis, biasanya hanya dibuang di tanah yang dapat mengakibatkan tanah menjadi tidak subur sehingga pemanfaatan sebagai adsorben mempunyai keuntungan ekonomi. Arang batubara telah digunakan sebagai zat tambahan pada campuran bangunan beton untuk konstruksi jalan dan jembatan (Gupta dkk., 2000). Arang batubara ini mempunyai kandungan utama silika, iron, alumina, magnesium dan SO_3 , sedangkan konsentrasi komponen lainnya sedikit seperti terlihat pada Tabel 1 (Dincer dkk., 2006).

Tabel 1. Komposisi arang batubara

Major element	Arang batubara (wt.%)	Minor element	Arang batubara (wt.%)
SiO_2	32,35	Cd	<0,005
Fe_2O_3	7,28	Cu	<0,02
Al_2O_3	12	Cr	0,04
TiO_2	0,55	Ni	0,04
CaO	9,83	Pb	<0,02
MgO	4,54	Sb	<0,02
SO_3	7,53	Zn	0,1
Na_2O	3,14	Ba	0,13
K_2O	1,83		
LOI	20,5		

Penelitian tentang adsorpsi logam telah dilakukan oleh Buasri dkk., (2007) dengan menggunakan modifikasi *clinoptilolite* sebagai adsorben untuk mengadsorpsi ion logam Zn^{2+} . Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan diperoleh hasil bahwa modifikasi *clinoptilolite* dapat digunakan sebagai adsorpsi ion logam Zn^{2+} , namun kurang menguntungkan bila digunakan pada ion logam

dengan konsentrasi tinggi. Latif and Fanous (2004) telah melakukan penelitian adsorpsi ion logam Cu^{2+} dan Ni^{2+} dengan menggunakan alumina sebagai adsorben, diperoleh hasil bahwa ion logam Cu^{2+} dapat teradsorpsi lebih banyak dibandingkan dengan ion logam Ni^{2+} , hal ini dikarenakan pengaruh berat molekul ion logam Cu^{2+} yang lebih besar di samping itu juga karena struktur molekulnya sedangkan kecepatan pengadukan tidak banyak berpengaruh. Penelitian tentang adsorpsi campuran ion logam berat (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , dan Co^{2+}) telah dilakukan oleh Hui dkk., (2005). Adsorben yang digunakan dalam penelitian tersebut adalah zeolit 4A dan *coal fly ash*. Berdasarkan penelitian tersebut diketahui bahwa *coal fly ash* sebagai adsorben efektif untuk menghilangkan campuran ion logam berat setara dengan zeolit 4A.

Dalam penelitian ini akan dipelajari pemanfaatan karbon aktif arang batubara (KAAB) sebagai adsorben untuk mengadsorpsi limbah cair yang mengandung ion logam Cu^{2+} dan Ag^+ . Percobaan secara eksperimental dilakukan untuk mengetahui pengaruh parameter proses seperti konsentrasi awal ion logam Cu^{2+} dan Ag^+ , pH awal cairan limbah, waktu proses adsorpsi terhadap persentase ion logam teradsorpsi dalam KAAB. Selain itu, juga akan dipelajari persamaan kesetimbangan adsorpsi ion logam Cu^{2+} dan Ag^+ pada KAAB dengan menggunakan model kesetimbangan Langmuir dan Freundlich. Kemudian juga dihitung konstanta kinetika adsorpsi dengan menggunakan pendekatan model kinetika *pseudo-first-order* dan *pseudo-second-order*.

METODE PENELITIAN

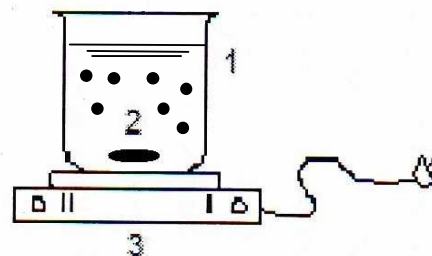
Arang batu bara berasal dari limbah pembakaran batubara pada unit boiler PT. Indo Acidatama di daerah Surakarta, yang merupakan salah satu industri kimia terbesar di Asia Tenggara. Arang batubara sebelum digunakan diaktifasi terlebih dahulu. Arang batubara diayak dengan ukuran ayakan 60 mesh dengan *Sieve Shaker* (AG-515 MBT), lalu dimasukkan ke dalam gelas beker dan ditambahkan 250 ml H_2O_2 0,2 N diaduk dan didiamkan selama 60 menit. Kemudian dicuci dengan aquades demineralisasi, setelah itu dikeringkan dalam oven (*WTB binder*) pada suhu 140°C selama 15 menit. Kemudian dipanaskan dalam furnace (*Thermolyne* 48000) pada suhu 500°C selama 15 menit.

Pembuatan limbah sintesis dengan menggunakan senyawa kimia $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dan AgNO_3 . Mengambil $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,049-0,196 gram dan AgNO_3 sebanyak 0,033-0,134 gram dilarutkan dalam aquades demineralisasi sebanyak 500 ml pada pH netral dan pH asam, untuk membuat limbah sintesis dengan konsentrasi 25, 50 dan 100 ppm.

Untuk pembuatan kurva standar dengan mengambil $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,196 gram dilarutkan dalam 500 ml Aquades demineralisasi untuk membuat larutan Cu^{2+} 100 ppm. Kemudian dilakukan pengenceran untuk mendapatkan

konsentrasi 25, 50 dan 100 ppm. Sedangkan pembuatan kurva standar ion logam Ag dengan mengambil AgNO_3 sebanyak 0,134 gram dilarutkan dalam 500 ml Aquades demineralisasi untuk membuat larutan Ag^+ 100 ppm. Kemudian dilakukan pengenceran untuk mendapatkan konsentrasi 25, 50 dan 100 ppm.

Proses adsorpsi dilakukan dengan cara *batch* seperti terlihat pada Gambar 1. Proses adsorpsi, dimulai dengan mengambil 10 gram KAAB yang sudah diaktifkan dimasukkan ke dalam gelas beker, kemudian ditambahkan 400 ml limbah sintesis variasi konsentrasi (25, 50, dan 100 ppm) pada pH netral dan pada pH asam. Kemudian diaduk menggunakan stirrer pada kecepatan 700 rpm dan diambil sampel pada menit ke 0; 60; 120; 180; 240; dan 300, kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring (*Whatman* 42).



Keterangan:

1. Beaker glass
2. Larutan logam, adsorben dan magnetic stirrer
3. Kompor listrik

Gambar 1. Alat Adsorpsi

Analisis hasil dalam penelitian ini menggunakan AAS (*Atomic Absorption Spectrophotometer*) AA-6650 Shimadzu. Setelah melakukan analisis, akan didapatkan nilai konsentrasi ion logam berat.

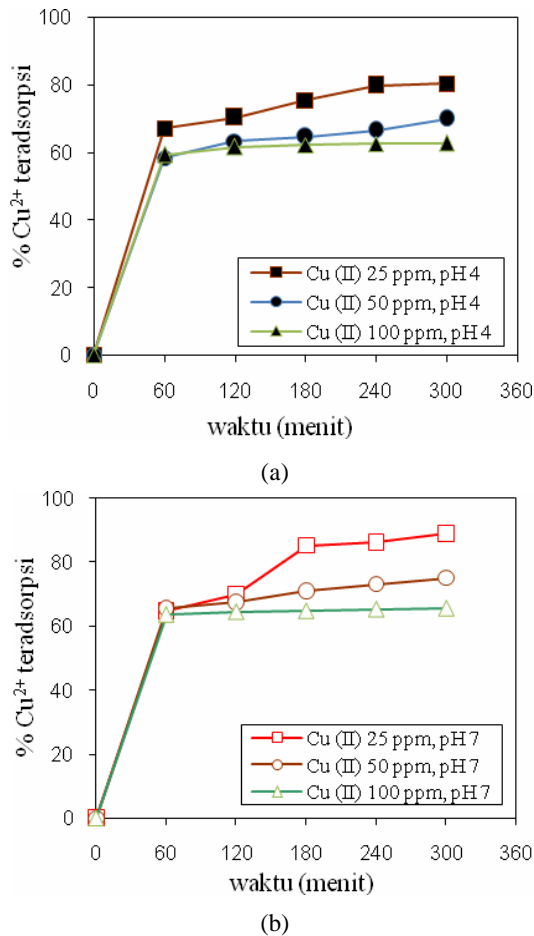
HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian adsorpsi ini menggunakan limbah sintesis berupa $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dan AgNO_3 dengan KAAB (Karbon Aktif Arang Batubara) sebagai adsorben dilakukan dengan berbagai variasi diantaranya variasi konsentrasi (25 ppm, 50 ppm, 100 ppm), variasi pH (4 dan 7), dan variasi waktu (60,120,180,240 dan 300 menit) yang digunakan untuk mengetahui saat terjadinya kesetimbangan.

Pengaruh Waktu Terhadap Persentase Ion Logam Berat yang Teradsorpsi Pengaruh waktu terhadap persentase ion logam Cu^{2+} yang teradsorpsi

Gambar 2 menunjukkan hubungan antara %Cu teradsorpsi pada perubahan waktu adsorpsi (sampai 300 menit) pada berbagai konsentrasi logam Cu^{2+} dalam larutan (25, 50 dan 100 ppm) untuk kondisi pH

larutan yaitu pH 4 (Gambar 2a) dan pada pH 7 (Gambar 2b).



Gambar 2. Pengaruh waktu adsorpsi terhadap persentase ion logam Cu^{2+} teradsorpsi pada berbagai konsentrasi awal Cu^{2+} dalam limbah cair (a) pH 4, (b) pH 7

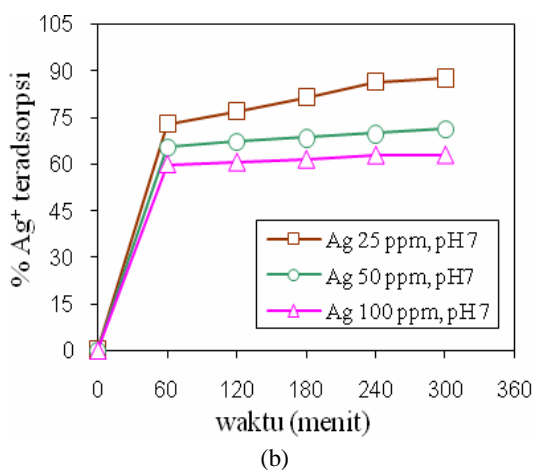
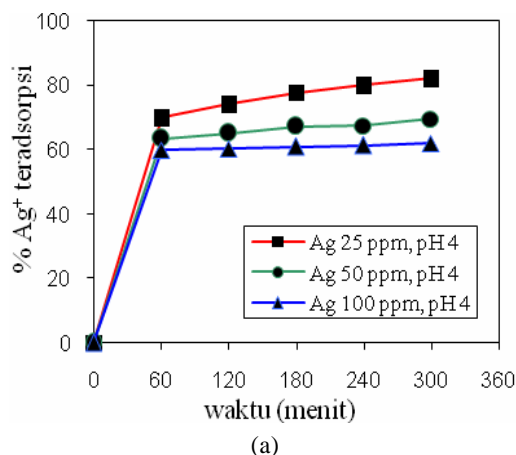
Dari Gambar 2 (a dan b), terlihat bahwa jumlah ion logam berat Cu^{2+} yang teradsorpsi (%) pada pH 4 dan pH 7 yang dapat diadsorpsi semakin bertambah dengan semakin lamanya waktu adsorpsi hingga tercapai titik kesetimbangan. Pada gambar 2a dan 2 b, terlihat pada waktu awal adsorpsi persentase ion logam Cu^{2+} yang teradsorpsi meningkat tajam selama waktu 60 menit pertama, selanjutnya dengan bertambahnya waktu sampai 300 menit persentase ion Cu yang teradsorpsi meningkat sedikit sampai akhirnya mencapai persentase yang konstan yang menunjukkan kondisi kesetimbangan pada waktu 300 menit. Hal ini menunjukkan pada akhir waktu adsorpsi (300 menit) telah tercapai kesetimbangan dimana konsentrasi ion logam pada fase cair sama dengan ion logam pada fase padat (adsorben). Sebelum tercapai kondisi setimbang pada waktu awal adsorpsi 60 menit, *driving force* yaitu perbedaan konsentrasi ion logam pada fase cair-padat sangat tinggi sehingga kecepatan transfer massa dari fase cairan limbah ke dalam

adsorben sangat cepat. Kemudian, dengan semakin meningkatnya waktu adsorpsi *driving force* makin mengecil hingga tercapai kondisi kesetimbangan. Menurut Gamal dkk. (2010), pada saat tercapai kesetimbangan, konsentrasi ion logam yang teradsorpsi mengalami kesetimbangan dinamis dimana ion yang teradsorpsi sama dengan konsentrasi yang keluar (*desorpsi*). Di samping itu, pada Gambar 2a dan 2b menunjukkan pengaruh konsentrasi awal logam Cu terhadap persentase ion teradsorpsi. Pada gambar terlihat semakin meningkat ion logam dalam limbah 25, 50 dan 100 ppm menghasilkan persentase limbah yang teradsorpsi semakin menurun yaitu 80,25%, 69,95%, dan 62,79% pada pH 4 (Gambar 2a). Untuk pH limbah 7 (Gambar 2b), kenaikan konsentrasi logam dalam limbah dari 25, 50, dan 100 ppm menyebabkan penurunan persentase ion logam Cu 85,98%, 73,15%, dan 65,54%. Hal ini sesuai penelitian yang dilakukan sebelumnya oleh Zou dkk. (2006) yang menyimpulkan bahwa kecepatan adsorpsi dan kapasitas adsorben dipengaruhi oleh konsentrasi ion logam dalam limbah cair. Semakin semakin besar konsentrasi menyebabkan penurunan kapasitas adsorpsi pada adsorben. Di samping itu kenaikan pH mempengaruhi persentase logam yang teradsorpsi, dari hasil percobaan pada gambar 2 terlihat persentase ion logam yang terjerap lebih tinggi pada pH larutan limbah 7 (gambar 2b) dibanding pada pH 4 (Gambar 2a). Menurut Buasri dkk. (2005) perbedaan keasaman antara permukaan adsorben dan larutan mempengaruhi proses adsorpsi, hal ini disebabkan terjadinya tarik menarik antara ion di dalam fase cair dan pada permukaan adsorben.

Pengaruh waktu terhadap persentase ion logam Ag^+ yang teradsorpsi

Pengaruh waktu adsorpsi (0-300 menit) dan pH (4 dan 7) pada berbagai konsentrasi awal Ag^+ dalam larutan limbah (25, 50, 100 ppm) terhadap konsentrasi Ag^+ yang teradsorpsi dapat dilihat pada Gambar 3. Pada Gambar 3a dan 3b terlihat bahwa persentase ion Ag yang teradsorpsi naik secara tajam apad awal waktu adsorpsi sampai 60 menit kemudian dengan bertambahnya waktu adsorpsi tidak terjadi kenaikan persentase ion logam Ag secara signifikan selanjutnya dengan bertambahnya waktu tercapai kesetimbangan dimana persentase ion teradsorpsi konstan. Hal ini menunjukkan pada awal adsorpsi transfer masa ion Ag ke dalam rongga adsorben berlangsung secara cepat selanjutnya dengan bertambahnya waktu permukaan adsorben telah terisi penuh ion logam akibatnya *driving force*-nya semakin menurun sehingga kenaikan ion logam yang terjerap semakin kecil sampai dicapai kondisi setimbang. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Osemeahon dkk. (2008) dengan menggunakan membran sebagai adsorben untuk mengadsorpsi ion Cd^{2+} , Fe^{2+} , dan Zn^{2+} pada limbah industri membuktikan bahwa semakin lama waktu adsorpsi maka persentase ion logam yang teradsorpsi semakin bertambah, pada waktu 1 jam

Zn²⁺ dan Fe²⁺ telah teradsorpsi maksimal dari 50% menjadi 66% dan dari 61% menjadi 71% pada waktu berikutnya telah mengalami kejenuhan, sementara untuk ion logam Cd²⁺ teradsorpsi maksimal pada waktu 2 jam dari 65% menjadi 94% dan sudah jenuh pada waktu berikutnya. Pada Gambar 3 menunjukkan pengaruh persentase ion logam pada larutan awal limbah terhadap persentase ion yang terjerap. Hasilnya terlihat semakin tinggi ion Ag dalam limbah awal maka semakin rendah persentase ion yang teradsorpsi yaitu pada konsentrasi 25, 50, 100 ppm persentase ion yang terjerap 82,21%, 74,10%, dan 56,51% pada pH 4 (Gambar 3a), sedangkan pada pH 7 yaitu 87,55%, 76,97%, dan 59,92% (Gambar 3b).

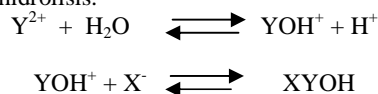


Gambar 3. Pengaruh waktu adsorpsi terhadap persentase ion logam teradsorpsi pada berbagai konsentrasi awal Ag⁺ dalam limbah cair (a) pH 4, (b) pH 7

Menurut penelitian yang dilakukan sebelumnya (Hui dkk., 2005) yang telah melakukan penelitian pengolahan limbah cair mengandung logam berat dengan adsorben Zeolite 4A and *Coal Fly Ash*, semakin tinggi konsentrasi ion logam dalam limbah maka jumlah ion logam teradsorpsi semakin banyak, namun ketika dicapai kesetimbangan ion logam tidak

dapat lagi teradsorpsi. Jadi ketika adsorben sudah jenuh, tidak terjadi lagi transfer masa dari fase cair ke dalam fase padat.

Pengaruh pH larutan menunjukkan persentase ion teradsorpsi untuk konsentrasi 100-25 ppm menghasilkan 74,10-82,21% saat pH 4 sedangkan pada pH 7 76,97-87,55%. Hal ini menunjukkan bahwa pada kondisi pH asam dan pH netral persentase Ag⁺ (%) yang dapat diadsorpsi bertambah sedikit. Menurut penelitian sebelumnya, derajat keasaman (pH) berpengaruh dalam proses adsorpsi. Semakin tinggi pH persentase ion logam yang teradsorpsi semakin besar. Pada pH 7 persentase ion logam yang teradsorpsi lebih besar dibandingkan pada pH 4. Hal ini dikarenakan terjadi kompetisi ion H⁺ dengan ion logam saat pertukaran kation. Kompetisi ion H⁺ dengan ion logam menjadi berkurang saat kondisi pH tinggi sehingga kemampuan ion logam yang terserap semakin besar dibandingkan pada pH rendah (Akaninwor dkk., 2007). Dari Tabel 3, dapat disimpulkan bahwa pH sangat berpengaruh terhadap proses adsorpsi, hal ini dapat dijelaskan dengan metode hidrolisis.



Y²⁺ adalah ion logam yang akan diadsorpsi, dalam hal ini adalah ion logam Cu²⁺ dan Ag⁺ sedangkan X⁻ adalah permukaan adsorben. Asas Le Chatelier menjelaskan bahwa pada saat kesetimbangan, jika salah satu komponen zat dikurangi maka kesetimbangan akan bergeser ke arah zat yang dikurangi tersebut sedangkan dalam hal ini [H⁺] saat pH tinggi semakin berkurang sehingga akan bergeser ke arah kanan yang menyebabkan [YO H⁺] bertambah. Dengan bertambahnya [YO H⁺] menyebabkan persentase ion logam yang teradsorpsi semakin besar. Hal ini dibuktikan oleh Akaninwor dkk. (2007) yang meneliti tentang adsorpsi ion logam Fe²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺ dengan menggunakan adsorben thioglycolic dengan modifikasi serat kelapa sawit diperoleh hasil Fe²⁺(15,0%), Mg²⁺(12,4%) dan Zn²⁺(20,6%) pada pH 2 sedangkan pada pH 6 diperoleh hasil Fe²⁺(83,6%), Mg²⁺(50,8%) dan Zn²⁺(75,6%). Sedangkan pada penelitian yang dilakukan oleh Grossl dan Sparks (1994) tentang kecepatan kinetik adsorpsi ion logam Cu²⁺ dengan menggunakan goethite sebagai adsorben diperoleh hasil persentase ion logam Cu²⁺ yang teradsorpsi meningkat dengan bertambahnya pH yaitu pada pH 3,5 ion logam Cu²⁺ yang teradsorpsi 6% dan mendekati 100% saat pH 6, hal ini membuktikan bahwa semakin tinggi pH persentase ion logam yang teradsorpsi semakin besar.

Isoterm Adsorpsi

Kesetimbangan adsorpsi tercapai saat konsentrasi ion logam yang diserap sama dengan konsentrasi ion logam yang keluar (*desorp*). Isoterm adsorpsi menjelaskan distribusi kesetimbangan

adsorpsi dengan perbedaan konsentrasi adsorben dalam larutan pada temperatur konstan. Umumnya, jumlah bahan yang teradsorpsi per satuan berat adsorben bertambah seiring bertambahnya konsentrasi. Model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich umum digunakan untuk menentukan parameter adsorpsi pada adsorpsi cairan dengan konsentrasi rendah. Model Langmuir dibuat berdasarkan asumsi bahwa *binding sites* terdistribusi secara homogen di seluruh permukaan adsorben, di mana adsorpsi terjadi pada satu lapisan (*single layer*).

$$Q_e = \frac{bQ_0C_e}{1 + bC_e} \quad (1)$$

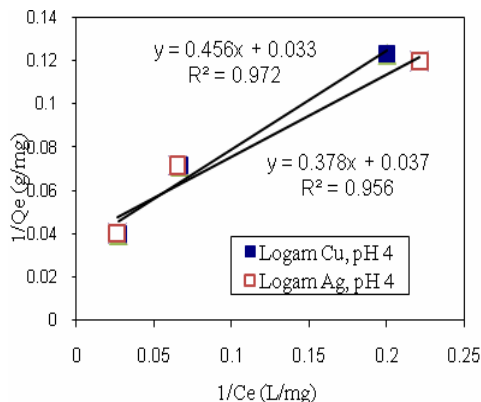
di mana Q_0 (mg g^{-1}) dan b (mg^{-1}) adalah konstanta yang berkaitan dengan kapasitas adsorpsi dan kecepatan adsorpsi, Q_e adalah jumlah zat teradsorpsi tiap unit massa adsorben (mg.g^{-1}) pada kesetimbangan, C_e (mg.l^{-1}) konsentrasi kesetimbangan zat teradsorpsi di fase cair.

Isoterm Freundlich sering digunakan untuk menggambarkan adsorpsi senyawa organik dan inorganik dalam larutan. Asumsi dari isoterm ini didasarkan bahwa ada permukaan heterogen dengan beberapa tipe pusat adsorpsi yang aktif.

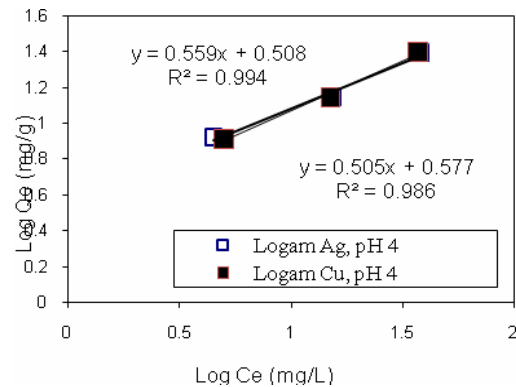
$$Q_e = KC_e^{1/n} \quad (2)$$

K dan $1/n$ adalah konstanta Freundlich berkaitan dengan kapasitas dan afinitas adsorpsi (Hui dkk., 2005).

Gambar 4 (a) merupakan hasil linierisasi data eksperimen dengan model isotherm Langmuir (4a) dan model isotherm Freundlich (4b). Model kesetimbangan adsorpsi dipelajari pada larutan yang mengandung logam Cu dan Ag dan dipelajari pada kondisi keasaman larutan yang berbeda yaitu pH 4 dan 7. Untuk grafik model Langmuir garis linierisasi diperoleh dari plot antara $1/C_e$ dan $1/Q_e$. Untuk model isotherm Freundlich garis linierisasi diperoleh dari plot antara $\log C_e$ dan $\log Q_e$. Hasil perhitungan regresi linier pada kedua model Langmuir dan Freundlich yaitu nilai slope dan intercept maka didapat konstanta-konstanta kesetimbangan adsorpsi.



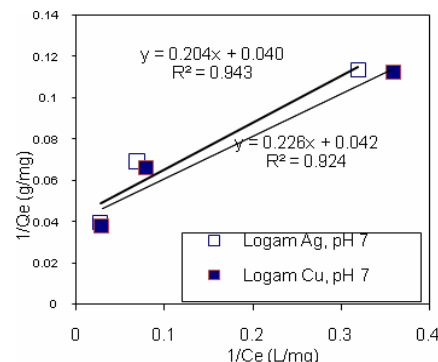
(a)



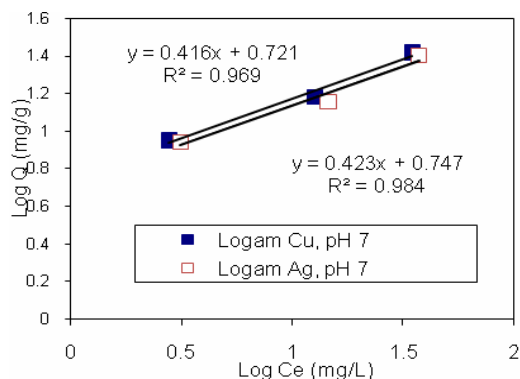
(b)

Gambar 4. Grafik hubungan antara konsentrasi ion logam setelah adsorpsi dengan konsentrasi solut yang teradsorpsi pada larutan mengandung logam Cu dan Ag pada pH 4 untuk (a) isotherm Langmuir (b) isotherm Freundlich

Gambar 5 (a) dan (b) menunjukkan isotherm adsorpsi ion logam Cu^{2+} dan Ag^+ dalam kondisi pH netral ($\text{pH}=7$) untuk model isother Langmuir dan Freundlich. Nilai R^2 pada Isoterm Freundlich lebih mendekati 1 dari pada Isoterm Langmuir, hal ini menunjukkan bahwa isotherm adsorpsi Freundlich sesuai untuk pH 7. Penelitian yang sama, pernah dilakukan oleh Schmuhl dkk. (2001) tentang adsorpsi ion logam Cu^{2+} dan Cr^{3+} yang menggunakan chitosan sebagai adsorben, model Freundlich dipilih karena nilai R^2 mendekati harga 1 yaitu sebesar 0,95 sedangkan harga R^2 dengan model langmuir 0,385. Otun dkk. (2006) melakukan penelitian dengan menggunakan cangkang telur sebagai adsorben untuk mengadsorpsi ion logam Pb^{2+} , Ni^{2+} , dan Cd^{2+} , hasil penelitian menunjukkan model Langmuir lebih tepat digunakan daripada freundlich karena memiliki harga R^2 mendekati 1 yaitu 0,91 (Pb^{2+}), 0,98 (Ni^{2+}), dan 0,99 (Cd^{2+}). Hasil penelitian tersebut masih perlu dikembangkan karena penggunaan cangkang telur sebagai adsorben kurang efektif pada saat digunakan untuk mengolah limbah cair dengan konsentrasi Pb^{2+} , Ni^{2+} , dan Cd^{2+} terlalu tinggi.



(a)



(b)

Gambar 5. Grafik hubungan antara konsentrasi ion logam setelah adsorpsi dengan konsentrasi solut yang teradsorpsi pada larutan mengandung logam Cu dan Ag pada pH 7 untuk (a) isoterm Langmuir, (b) isoterm Freundlich

Tabel 2 menunjukkan hasil konstanta isotherm Langmuir antara lain Q_0 , b dan konstanta untuk model isotherm Freundlich yaitu K dan n pada variasi logam Cu dan Ag dan variasi pH 4 dan 7. Dari tabel tersebut dapat diketahui bahwa model Freundlich lebih baik dari model Langmuir dimana harga koefisien korelasi (R^2) Freundlich lebih besar dari model Langmuir (R^2) yaitu 0,96-0,99 untuk Freundlich dan 0,92-0,97 untuk model Langmuir. Dari tabel memperlihatkan nilai $1/n$ antara 0,42-0,56 atau konstanta n antara 1,0 sampai 10,0, hal ini menunjukkan proses adsorpsi berjalan dengan baik (Gupta, 2007). Kapasitas adsorpsi maksimum untuk ion Cu^{2+} sebesar 5,58 mg/g untuk ion logam ion logam Ag^+ sebesar 5,26 mg/g hal ini menunjukkan adsorpsi $Cu^{2+} \approx Ag^+$.

Kinetika Adsorpsi

Ada tiga tahap dalam proses adsorpsi dalam adsorben berpori. Pertama, transfer zat terlarut dari bulk solution ke permukaan paling luar melalui lapisan batas cairan (resistensi film), transfer zat terlarut dari permukaan paling luar ke intra partikel aktif (intra partikel resistensi) dan interaksi zat terlarut di permukaan dalam dan luar (Hui, 2005). Kesetimbangan atau termodinamika hanya memberikan data mengenai keadaan akhir suatu proses. Untuk mengetahui perubahan adsorpsi terhadap waktu maka perlu dipelajari kinetika

adsorpsi. Model yang cukup sederhana untuk menggambarkan kinetika adsorpsi adalah model pseudo-first-order rate dan model second-order rate (Azizian, 2004).

Model pseudo-first-order rate

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q) \tag{3}$$

dimana Q dan Q_e adalah jumlah zat teradsorpsi tiap unit massa adsorben ($mmol\ g^{-1}$) pada saat t dan pada kesetimbangan, k_1 adalah konstanta kecepatan adsorpsi orde-1 ($menit^{-1}$).

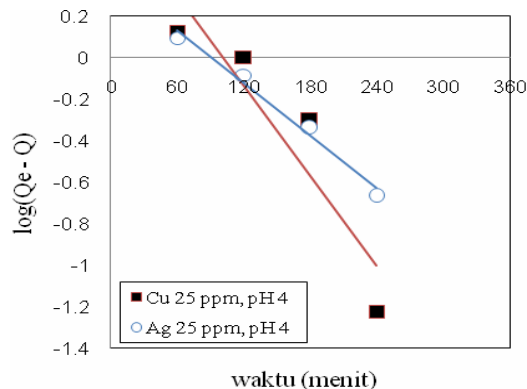
Model second-order rate

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q)^2 \tag{4}$$

dimana k_2 adalah konstanta kecepatan adsorpsi orde-2.

Gambar 6 (a) menunjukkan pada model pseudo-first-order rate, untuk ion logam Cu^{2+} dan Ag^+ pada konsentrasi awal 25 ppm untuk pH 4. Sedangkan Gambar 6 (b) menunjukkan, pada model pseudo-first-order rate, untuk ion logam Cu^{2+} dan Ag^+ pada konsentrasi awal 25 ppm untuk pH 7.

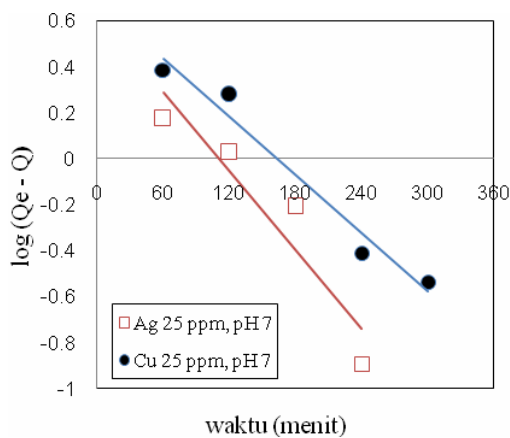
Berdasarkan hasil pada Gambar 6 (a) dan 6(b) menunjukkan, pada model pseudo-first-order rate, harga koefisien korelasi (R^2) untuk ion logam Cu^{2+} dan Ag^+ pada konsentrasi awal 25 ppm untuk pH 4 dan pH 7 terletak pada range 0,75-0,98. Menurut Dincer dkk. (2007) harga $R^2 \leq 0,98$ menunjukkan bahwa model pseudo-first-order rate kurang sesuai untuk menggambarkan hasil ekperimental proses adsorpsi logam Cu^{2+} dan Ag^+ pada adsorben.



(a)

Tabel 2. Isoterm Langmuir dan Freundlich untuk adsorpsi ion logam Cu^{2+} dan Ag^+ pada pH 4 dan 7

Ion logam	pH	Langmuir			Freundlich		
		$Q_0(mg/g)$	b	R^2	$K(mg/g)$	$1/n$	R^2
Cu^{2+}	4	25,13	0,07	0,972	3,22	0,56	0,994
	7	26,30	0,2	0,943	5,58	0,42	0,984
Ag^+	4	27,03	0,10	0,956	3,78	0,51	0,986
	7	23,81	0,19	0,924	5,26	0,42	0,969



(b)

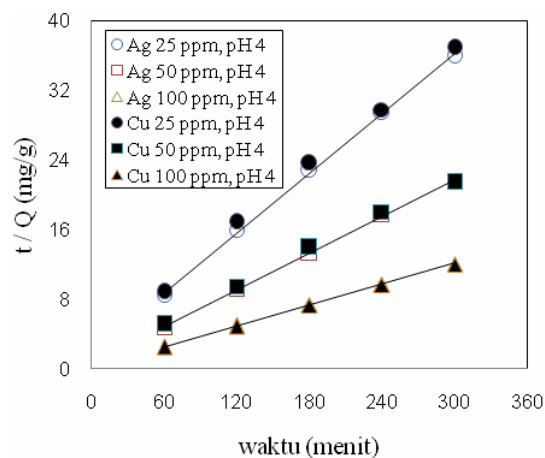
Gambar 6. *Pseudo-first-order rate* untuk konsentrasi 25 ppm pada ion logam Cu^{2+} dan Ag^+ (a) pH 4 (b) pH 7

Gambar 7(a) menunjukkan, pada model *second-order rate*, untuk ion logam Cu^{2+} dan Ag^+ pada berbagai konsentrasi awal limbah 25-100 ppm untuk pH 4. Sedangkan Gambar 7(b) menunjukkan, pada model *second-order rate*, untuk ion logam Cu^{2+} dan Ag^+ pada berbagai konsentrasi awal limbah 25-100 ppm untuk pH 7.

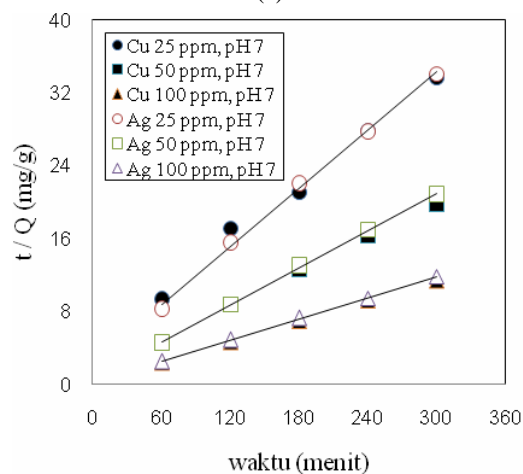
Gambar 7 menunjukkan, harga koefisien korelasi (R^2) model *second-order rate* (orde 2) pada konsentrasi awal ion logam 25 ppm untuk Cu^{2+} dan Ag^+ keadaan asam (pH 4) maupun netral (pH 7) menghasilkan harga $R^2 \geq 0.99$. Hal ini menunjukkan bahwa model *second-order rate* lebih sesuai pada penelitian ini karena harga R^2 mendekati 1 untuk berbagai jenis ion logam, konsentrasi dan derajat keasaman. Penelitian sebelumnya, juga pernah dilakukan oleh Ho dkk. (2000) dengan menggunakan gambut sebagai adsorben untuk mengadsorpsi ion logam Pb^{2+} , Cu^{2+} dan Ni^{2+} pada berbagai konsentrasi, diperoleh harga koefisien korelasi (R^2) 1,000 pada konsentrasi logam 35, 50, 100, 210 ppm. Untuk ion logam Pb^{2+} , untuk ion logam Cu^{2+} harga koefisien korelasi (R^2) sebesar 0,99-1,000 pada konsentrasi 25,50,100, 200 ppm. Sedangkan untuk ion logam Ni^{2+} harga koefisien korelasi (R^2) sebesar 0,99-1,000 pada konsentrasi 10, 25, 50, 100 ppm sehingga pendekatan model *second-order rate* lebih sesuai. Sedangkan pada penelitian yang dilakukan oleh Touaibia and Benayada (2006) tentang adsorpsi ion logam Hg^{2+} dengan bubuk keratin sebagai adsorben juga menggunakan model *second-order rate* karena lebih sesuai dengan dibuktikan harga koefisien korelasi (R^2) mendekati 1 yaitu 0,999 dengan ukuran bubuk keratin kurang dari $63\mu\text{m}$.

Tabel 3 merupakan hasil perhitungan model kinetika orde satu dan orde dua yang menghasilkan konstanta untuk kedua model kinetika. Dari tabel tersebut diketahui bahwa pada model *pseudo-first-order rate*, didapat nilai k_1 pada konsentrasi ion logam Cu^{2+} 25-100 ppm diperoleh nilai 0,016-0,014

min^{-1} pada pH 4 dan 0,005-0,009 min^{-1} pada pH 7, untuk ion logam Ag^+ yaitu 0,007-0,09 min^{-1} pada pH 4 dan 0,007-0,020 pada pH 7.



(a)



(b)

Gambar 7. *Second-order rate* untuk ion logam Cu^{2+} dan Ag^+ pada berbagai konsentrasi awal limbah 25-100 ppm (a) pH 4 (b) pH 7

Sedangkan pada model *second-order rate*, didapat nilai k_2 pada konsentrasi 25-100 ppm yaitu 0,004-0,009 $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ pada pH 4 dan 0,003-0,013 $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ pada pH 7 untuk ion logam Cu^{2+} . Sedangkan untuk ion logam Ag^+ yaitu 0,007-0,011 $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ pada pH 4 dan 0,006-0,008 $\text{g mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ pada pH 7. Penelitian yang sama pernah dilakukan oleh Gupta dkk. (2009) dengan menggunakan minyak kelapa sawit sebagai adsorben untuk mengadsorpsi ion logam Cd diperoleh harga kinetika adsorpsi (k_1) pada model *pseudo-first-order rate* sebesar 0,00640 pada konsentrasi 50 ppm, 0,00697 (100 ppm), 0,00583 (150 ppm), 0,00672 (200 ppm) dan 0,00691 (250 ppm) sedangkan harga k_2 pada model *second-order rate* sebesar 0,02799 pada konsentrasi 50 ppm, 0,01352 (100 ppm), 0,00935 (150 ppm), 0,00487 (200 ppm) dan 0,00386 (250 ppm).

Tabel 3. Model *pseudo-first-order* dan *second-order* pada variasi konsentrasi ion logam berat (C_0) dan pH

Ion logam	pH	Konsentrasi Awal (ppm)	Qe (mg/g)	<i>Pseudo-first-order</i>		<i>second-order</i>	
				$k_1(\text{min}^{-1})$	R ²	k_2 (g mmol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Cu ²⁺	4	25	8,13	0,016	0,849	0,006	0,998
		50	14,00	0,005	0,970	0,004	0,997
		100	25,13	0,014	0,989	0,009	1,000
	7	25	8,90	0,009	0,968	0,003	0,993
		50	15,14	0,005	0,951	0,004	0,998
		100	26,30	0,005	0,881	0,013	1,000
Ag ⁺	4	25	8,36	0,009	0,982	0,007	0,999
		50	13,97	0,005	0,914	0,008	0,999
		100	24,79	0,007	0,980	0,011	0,999
	7	25	8,80	0,011	0,881	0,006	0,998
		50	14,44	0,007	0,980	0,008	0,999
		100	25,32	0,020	0,751	0,007	0,999

Kumar and Kirthika (2009) melakukan penelitian tentang adsorpsi ion logam Ni²⁺ dengan menggunakan *bael tree* sebagai adsorben diperoleh hasil kinetika adsorpsi pada model *pseudo-first-order rate* sebesar 0,1589 untuk konsentrasi 25 ppm dan 0,1290 (50 ppm) sedangkan pada model *second-order rate* diperoleh harga k_2 sebesar 0,1495 untuk konsentrasi 25 ppm dan 0,1381 (50 ppm). Hal ini menunjukkan kecepatan adsorpsi semakin besar jika konsentrasi logam dalam cairan kecil, apabila konsentrasi logam dalam cairan awal semakin tinggi kecepatan adsorpsinya berjalan semakin lambat.

KESIMPULAN

Karbon aktif arang batu bara (KAAB) dapat digunakan sebagai adsorben untuk pengolahan limbah yang mengandung logam terutama Cu²⁺ dan Ag⁺ dengan proses adsorpsi. Dengan penggunaan KAAB sebagai adsorben limbah cair maka dapat meningkatkan nilai KAAB yang selama ini hanya menjadi bahan buangan yang tidak mempunyai nilai ekonomi. Disamping itu, penggunaan KAAB dapat mengurangi pencemaran lingkungan yang diakibatkan oleh pembuangan limbah padat arang batubara dari industri. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi awal ion logam (Cu²⁺ dan Ag⁺) dalam cairan maka persentase ion logam yang terserap dalam adsorben semakin menurun, persentase ion logam terserap maksimal pada konsentrasi awal 25 ppm. Selain itu, penelitian menunjukkan bahwa persentase adsorpsi meningkat sangat cepat sampai waktu 60 menit, kemudian bertambahnya waktu daya adsorpsi relatif konstan dan mencapai titik kesetimbangan pada waktu 300 menit. Daya adsorpsi KAAB sedikit dipengaruhi oleh derajat keasaman (pH), hasil yang diperoleh pada pH asam dan pH netral menunjukkan ion logam yang terserap sedikit berbeda. Model kesetimbangan isoterm Freundlich lebih sesuai untuk menjelaskan hasil penelitian dari pada isoterm Langmuir. Hal ini dapat dilihat dari koefisien korelasi (R²) isoterm Freundlich >0,99. Model kinetika adsorpsi yang sesuai pada penelitian

ini adalah model *second-order rate*. Harga konstanta kecepatan reaksi menunjukkan semakin tinggi konsentrasi awal logam dalam cairan konstanta kecepatan reaksi orde dua semakin lambat.

DAFTAR PUSTAKA

Akaninwor, J.O., Wegwu, M.O., and Iba, I.U., (2007), Removal of iron, zinc and magnesium from polluted water samples using thioglycolic modified oil-palm fibre, *African Journal of Biochemistry Research*, Vol. 1 (2), pp. 011-013

Amuda, O.S. and Ibrahim, A.O., (2006), Industrial wastewater treatment using natural material as adsorbent, *African Journal of Biotechnology*, Vol. 5 (16), pp. 1483-1487

Azizian, S., (2004), Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276(1), pp. 47-52.

Buasri, A., Yongbut, P., Chaiyut, N., and Phattarasirichot, K., (2005), Adsorption Equilibrium of Zinc Ions from Aqueous Solution by Using Modified Clinoptilolite, *Chiang Mai J. Sci.*, Vol. 35(1), pp. 56-62

Dincer, A.R., Gunes, Y., and Karakaya, N., (2007), *Coal-Based Bottom Ash (CBBA) Waste Material as Adsorbent for Removal of Textile Dyestuffs from Aqueous Solution*, 141, pp. 529-535.

Gamal, A.M., Abo Farha, S.A., Sallam, H.B., Mahmoud, G.E.A., and Ismail, L.F.M., (2010), Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analysis of Reactive Dyes Adsorption onto Cotton Fiber, *Nature and Science*, 8(11)

Grossl, P.R. and Sparks, D.L., (1994), Rapid Kinetics of Cu (II) Adsorption/Desorption on Goethite, *Environ. Sci. Technol.*, 28, pp. 1422-1429

- Gupta, M.K., Singh, A.K., and Srivastava, R.K., (2009), Kinetic Sorption Studies of Heavy Metal Contamination on Indian Expansive Soil, *E-Journal of Chemistry*, 6(4), pp. 1125-1132
- Gupta, V.K., Mohan, D., Sharma, S., and Sharma, M., (2007), Removal of Basic Dyes (Rhodamine b and Methylene Blue) from Aqueous Solutions Using Bagasse Fly Ash, *Sep. Science Technology*, 35, pp. 2097-2113
- Ho, Y.S., McKay, G., Wase, D.A.J., and Forster, C.F., (2000), Study of the Sorption of Divalent Metal Ions on to Peat, *Science & Technology*, Vol. 18 No. 7
- Hui, K.S., Chao, C.Y.H., and Kot, S.C., (2005), Removal of Mixed Heavy Metal Ions in Wastewater by Zeolite 4A and Residual Products from Recycled Coal Fly Ash, *Journal of Hazardous Materials*, B127, pp. 89-101
- Kumar, P.S. and Kirthika, K., (2009), Equilibrium And Kinetic Study Of Adsorption of Nickel From Aqueous Solution Onto Bael Tree Leaf Powder, *Journal of Engineering Science and Technology*, Vol. 4, No. 4, pp. 351-363
- Latif, Abd El M. and Fanous, C.K., (2004), Adsorption and equilibrium isotherms of copper or nickel ions using alumina, *Alexandria Engineering Journal*, Vol. 43 (2), pp. 261-268
- Martinez, N.S.S., Fernandez, J.F., Segura, X.F., and Ferrer A.S., (2003), Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, B101, pp. 315-322
- Mavrov, V., Erwe, T., Blocher, C., and Chmiel, H., (2003), Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from waste water, *Desalination*, 157, pp. 97-104
- Osemeahon, S.A., Barminas, J.T., Aliyu, B.A., and Nkafamiya, I. I., (2008), Application of grafted membranes for sorption of Cd^{2+} , Fe^{2+} and Zn^{2+} ions in aqueous solution, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, Vol. 2 (3), pp. 032-036
- Otun, J.A., Oke, I.A., Olarinoye, N.O., Adie, D.B., and Okuofu, C.A., (2006), Adsorption Isotherm of Pb (II), Ni (II) and Cd (II) Ions Onto PES, *Journal of Applied Sciences*, 6 (11), pp. 2368-2376
- Quek, S.Y, Wase, D.A.J., and Forster, C.F., (1998), The use of sago waste for the sorption of lead and copper, *Water SA*, 24 (3), pp. 251-256
- Rengaraj, S., Yeon, J., Kim Y, Jung, Y., Ha, Y., and Kim, W., (2006), Adsorption characteristics of Cu(II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis, *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007), pp. 469-477
- Schmuhl, R., Krieg, H.M., and Keizer, K., (2001), Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, Vol. 27 No. 1
- Shim, Y., Kim, Y., Kong, S., Rhee, S., and Lee, W., (2003), The Adsorption Characteristics of Heavy Metals by Various Particle Sizes of MSWI Bottom Ash, *Waste Management*, 23, pp. 851-857
- Touaibia, D. and Benayada B., (2006), Removal of mercury (II) from aqueous solution by adsorption on keratin powder prepared from Algerian sheep hooves, *Desalination*, 186, pp. 75-80
- Turek, M., Dydo, P., Trojanowska, J., and Campen, A., (2006), Adsorption/co-precipitation reverse osmosis system for boron removal, *Desalination*, 205, pp. 192-199
- Xirokostas, N., Korkolis, A., Diamantopoulou, L., Zarkathoula, Th., and Moutsatsou, A., (2003), Characterisation of metal retention agents and study of their application in liquid wastes, *Global Nest: the Int. J.*, Vol 5, No 1, pp. 29-37
- Yang, R.T., (2003), *Adsorbents: fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., pp. 86-88
- Zou, W., Han, R., Chen, Z., Jinghua, Z., and Shi, J., (2006), Kinetic Study of Adsorption of Cu(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions Using Manganese Oxide Coated Zeolite in Batch Mode, *Journal of Colloids and Surfaces*, 279:238-2