

**PEMANFAATAN BIOSORPEN LIMBAH KULIT JERUK PERES (*Citrus madurensis*) DALAM PENGOLAHAN LIMBAH LOGAM BERAT KROMIUM**

M. Idham. D. Mardjan. Laila Ambar Sari, Setyaningrum, Oky Ragil Nugroho,  
Tutik Dwi Wahyuningsih  
Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara BLS 21, Yogyakarta  
e-mail: [dham7sky@yahoo.com](mailto:dham7sky@yahoo.com)

**Abstrak**

Studi pemanfaatan limbah kulit jeruk peres (*Citrus madurensis*) dalam proses adsorpsi ion Cr(VI) telah dipelajari. Beberapa parameter adsorpsi seperti pH optimum, massa adsorben, kinetika, kapasitas dan energi adsorpsi juga ditentukan. Limbah kulit jeruk dikarakterisasi menggunakan spektrometer FT-IR. Variabel dalam studi adsorpsi ini adalah pH, massa adsorben, waktu kontak, dan konsentrasi awal ion Cr(VI). Jumlah kromium yang teradsorpsi ditentukan berdasarkan konsentrasi ion sebelum dan sesudah adsorpsi menggunakan metode AAS dan spektrofotometer UV-Vis. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa limbah kulit jeruk peres mengandung gugus-gugus fungsi seperti hidroksi, karbonil asam, karbonil ester serta amina yang memiliki afinitas terhadap ion logam. Kondisi adsorpsi optimum dicapai pada pH 2, waktu kontak 6 jam dan konsentrasi 200 mg/L untuk setiap 2,5 g biosorben. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorpsi ion Cr(VI) mengikuti kinetika orde tiga, kapasitas dan energi adsorpsi berturut-turut adalah  $1.04 \times 10^{-2}$  mol/g dan 18,46 kJ/mol.

**Kata kunci:** limbah kulit jeruk peres, Cr(VI), adsorpsi

**PENDAHULUAN**

Telah diketahui secara luas bahwa kromium (Cr) telah banyak digunakan dalam industri besar seperti elektroplating, penyamakan kulit, pemeliharaan kayu dan pigmen, zat warna plastik, cat, tekstil, fungisida hingga skala kecil berupa laboratorium. Penggunaan kromium dalam laboratorium meliputi oksidasi berbagai senyawa organik dan anorganik. Limbah dari industri dan laboratorium di atas umumnya mengandung kromium dalam bentuk trivalen kromium, Cr(III), dan heksavalen kromium, Cr(VI), yang dikategorikan sebagai bahan berbahaya dan beracun (B3) menurut sifatnya.

Mengingat akan bahaya dari senyawa Cr(VI), maka ambang batas yang diperbolehkan berada di lingkungan relatif sangat rendah. Ambang batas Cr(VI) di dalam perairan yang diizinkan oleh departemen Kependudukan dan Lingkungan Hidup melalui SK No.03/MENKLH/II/1991, tentang pedoman baku mutu lingkungan yaitu sebesar 0,05 mg/L (anonim, 1991). Kandungan Cr total, meliputi Cr(III), Cr(VI), dan bentuk Cr lainnya, tidak boleh melebihi 2 mg/L. Oleh karena bahaya yang ditimbulkan serta rendahnya nilai ambang batas yang diperbolehkan oleh senyawa kromium, terutama Cr(VI), maka diperlukan suatu penanganan tertentu untuk mengolah limbah Cr(VI).

Salah satu metode konvensional pengolahan air limbah yang mengandung Cr(VI) adalah reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) menggunakan reduktor kimia dalam suasana sangat asam, kemudian pH diatur mendekati

netral untuk mengendapkan Cr(III) yang dihasilkan. Metode konvensional lainnya adalah pertukaran ion, elektrodialisis, dan ultrafiltrasi. Proses tersebut kurang disukai karena tidak efisien, menggunakan bahan kimia dalam jumlah besar yang berbahaya dan mahal dan menghasilkan limbah sekunder dalam jumlah banyak (Mohan dan Pittman, 2006).

Metode pengolahan limbah Cr(VI) yang baru dan cukup efektif adalah proses adsorpsi. Proses yang dilakukan diantaranya adalah adsorpsi Cr(VI) pada karbon aktif dan material adsorben anorganik lainnya. Proses adsorpsi menggunakan karbon aktif ternyata merupakan proses pengolahan limbah Cr(VI) yang efektif (Mohan dan Pittman, 2006). Bagaimanapun juga, proses adsorpsi dengan karbon aktif juga memiliki kelemahan yaitu membutuhkan biaya yang relatif mahal dalam proses aktivasi dan regenerasi serta kehilangan adsorben pada proses regenerasi. Hal tersebut membuat penggunaan karbon aktif menjadi kurang tepat untuk laboratorium, industri kecil, dan negara berkembang seperti Indonesia. Berangkat dari permasalahan tersebut, maka perlu dicari adsorben lain yang murah, keberadaannya melimpah di alam, dan ramah terhadap lingkungan. Salah satu material alam yang memenuhi kriteria tersebut adalah kulit dari buah jeruk (*Citrus madurensis*).

Karakteristik adsorpsi pada kulit jeruk berasal dari polimer yang terkandung di dalamnya seperti selulosa, hemiselulosa, pektin, dan senyawa kecil lainnya. Hasil

spektra IR dari kulit jeruk (Perez-Marin *et al.*, 2007) menunjukkan adanya gugus hidroksi (-OH) dan karboksilat (-COOH) yang merupakan gugus fungsi penting dalam proses pengambilan ion logam oleh kulit jeruk. Sehingga dapat dikatakan bahwa pemanfaatan kulit jeruk sebagai biosorben adalah pemanfaatan limbah yang tidak terpakai lagi atau terbuang untuk mengolah limbah logam berat dengan cara yang murah dan mudah.

## **METODE PENELITIAN**

### **Peralatan**

Seperangkat alat-alat gelas laboratorium, desikator, oven, alat timbang listrik (Libror EB-330 Shimadzu), satu set alat pengaduk magnetik dan pengaduk magnet, pHmeter (HM-58), Spektrometer Inframerah (FTIR, Shimadzu-8201PC), Spektrometer Ultra violet-Visible (UV-Vis).

### **Bahan**

Kulit jeruk peres (*Citrus madurensis*), kalium dikromat ( $K_2Cr_2O_7$ ), limbah Cr(VI), 1,5-difenilkarbazida, aseton, asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) 98%, asam klorida (HCl) 37%, natrium hidroksida (NaOH). Semua bahan kimia yang digunakan memiliki kualitas analitik (p.a.) yang berasal dari E. Merck. Bahan kulit jeruk peres berasal dari limbah kantin FMIPA UGM.

### **Rancangan Penelitian**

Penelitian ini secara garis besar dapat dibagi menjadi dua tahap, yang pertama adalah preparasi biosorben. Sedangkan tahap yang kedua adalah proses adsorpsi Cr(VI) pada biosorben.

### **Preparasi Biosorben**

Sebanyak 10 g kulit jeruk (*Citrus Sinensis*) dipotong kecil-kecil hingga berukuran 0,2-0,5 cm. Potongan kulit jeruk lalu dimasukkan ke dalam beker gelas yang berisi 1 L akuabides dan diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet pada suhu kamar selama 4 jam. Langkah selanjutnya adalah dilakukan proses pencucian dengan akuabides selama beberapa kali untuk menghilangkan partikel pengotor yang masih ada di permukaan kulit jeruk dan zat lain yang larut air. Kulit jeruk dikeringkan dalam oven pada suhu 60-80°C selama 24 jam setelah sebelumnya dilakukan proses filtrasi. Biomaterial yang telah kering dihaluskan dan diayak dengan penyaring 200 mesh. Biosorben yang didapatkan dianalisis dengan FT-IR. Penyimpanan bubuk biosorben dapat dilakukan di dalam desikator.

### **Proses Adsorpsi Cr(VI) pada Biosorben**

#### *Pengaruh pH pada proses adsorpsi Cr(VI) oleh kulit jeruk*

Biosorben kering sebanyak 5 g, 100 mL larutan Cr(VI) 100 mg/L –berupa  $K_2Cr_2O_7$ – dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 250 mL yang telah dilengkapi pengaduk magnet dan proses dilakukan pada pH 1,5, 2, 3, 4, dan 7 selama masing-masing 0,5, 1, 2, 3 dan 6 jam.

#### *Pengaruh massa biosorben pada proses adsorpsi Cr(VI) oleh kulit jeruk*

Biosorben kering sebanyak masing 2,5, 5, 10 dan 15 g, 100 mL larutan Cr(VI) 100 mg/L –berupa  $K_2Cr_2O_7$ – dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 250 mL yang telah dilengkapi pengaduk magnet dan proses dilakukan pada pH 4 selama masing-masing 6 jam.

#### *Pengaruh waktu kontak pada proses adsorpsi Cr(VI) oleh kulit jeruk*

Biosorben kering sebanyak 5 g, 100 mL larutan Cr(VI) 50 mg/L –berupa  $K_2Cr_2O_7$ – dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 250 mL yang telah dilengkapi pengaduk magnet dan proses dilakukan pada pH 2. Pengaruh waktu kontak dilihat dengan melakukan proses di atas selama masing-masing 0,5, 1, 3, dan 6 jam.

#### *Pengaruh konsentrasi awal Cr(VI) pada proses adsorpsi Cr(VI) oleh kulit jeruk*

Biosorben kering sebanyak masing 10 g, masing-masing 100 mL larutan Cr(VI) 25, 50, 100 dan 200 mg/L –berupa  $K_2Cr_2O_7$ – dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 250 mL yang telah dilengkapi pengaduk magnet dan proses dilakukan pada pH 4 selama masing-masing 6 jam.

#### *Proses adsorpsi Cr(VI) pada limbah laboratorium oleh kulit jeruk*

Kadar Cr(VI) dalam limbah laboratorium awalnya ditentukan terlebih dahulu. Setelah diketahui konsentrasi Cr(VI), maka dilakukan proses adsorpsi Cr(VI) oleh kulit jeruk pada kondisi waktu kontak, pH, massa biosorben yang optimum. Selama proses adsorpsi, pH larutan diatur dengan menggunakan larutan 0,5 M  $H_2SO_4$  atau 1 M NaOH. Setelah proses adsorpsi, konsentrasi Cr(VI) dan Cr total dalam supernatan dianalisis sesegera mungkin.

### **Analisis kromium**

Sebanyak 2 mL supernatan yang mengandung Cr(VI) pada proses di atas ditambahkan 2 mL larutan difenil karbazida dan diasamkan dengan  $H_2SO_4$  lalu diencer-

kan menjadi 25 mL. Larutan kemudian dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 540 nm. Untuk menentukan konsentrasi Cr total, maka Cr(III) dioksidasi menjadi Cr(VI) terlebih dahulu dengan penambahan  $\text{KMnO}_4$ , dilakukan prosedur yang sama seperti penentuan Cr(VI). Konsentrasi Cr(III) dapat ditentukan dengan melihat perbedaan antara konsentrasi Cr total dan Cr(VI).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Analisis kulit jeruk peres dengan spektrometer IR

Kulit jeruk peres dapat diaplikasikan menjadi biosorben karena memiliki gugus aktif yang memiliki afinitas terhadap ion logam. Oleh karena itu, dilakukan analisis menggunakan spektrometer IR guna mengetahui gugus fungsi yang terkandung.

Interpretasi spektra IR (Gambar. 1) menunjukkan adanya beberapa gugus fungsi penting dalam kulit jeruk. Spektra yang melebar pada daerah  $3425\text{ cm}^{-1}$  merupakan serapan gugus hidroksi (-OH) dari gugus asam karboksilat serta gugus hidroksi yang berhimpitan. Adanya gugus karboksilat diperkuat dengan adanya serapan tajam gugus karbonil (C=O) pada bilangan gelombang  $1627\text{ cm}^{-1}$ . Gugus ester dicirikan dengan adanya puncak serapan gugus karbonil (C=O) pada  $1743\text{ cm}^{-1}$  dan serapan karakteristik -CO ester  $1072\text{ cm}^{-1}$ .

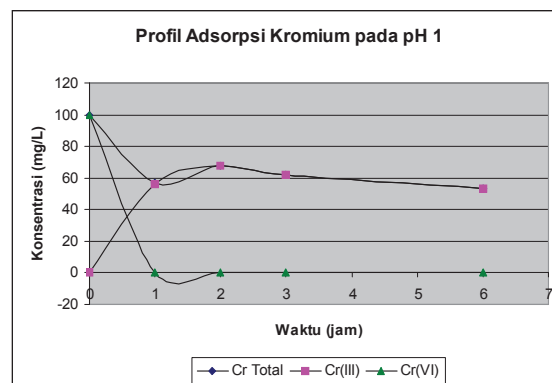
### Studi Adsorpsi Kulit Jeruk Peres terhadap ion Logam Cr (VI)

Pada penelitian ini telah dikaji sifat dan parameter yang mempengaruhi adsorpsi dari biosorben kulit jeruk terhadap logam Cr, yaitu pengaruh waktu kontak, pH sistem dan massa biosorben terhadap kemampuan adsorpsi, kinetika adsorpsi, dan isoterm adsorpsi.

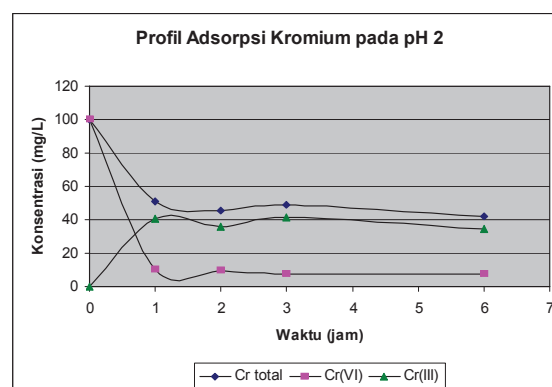
#### Pengaruh pH sistem terhadap adsorpsi Cr (VI) oleh kulit jeruk peres

Kajian pengaruh pH sistem terhadap kemampuan kulit jeruk peres dalam menyerap ion logam Cr (VI) dilakukan untuk mengetahui pH larutan yang memberikan adsorpsi paling optimum. Selain itu, dapat diketahui pula mekanisme adsorpsi yang terjadi. Pengujianya dilakukan dengan menginteraksikan larutan Cr (VI) dengan biosorben pada berbagai variasi pH (1, 2, 3, 4, 7).

Setelah teradsorpsi, selanjutnya konsentrasi Cr total yang tertinggal dalam larutan diukur dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom. Sedangkan konsentrasi Cr (VI) ditentukan dengan spektroskop UV-Vis.



Gambar. 2 Profil adsorpsi pada pH 1

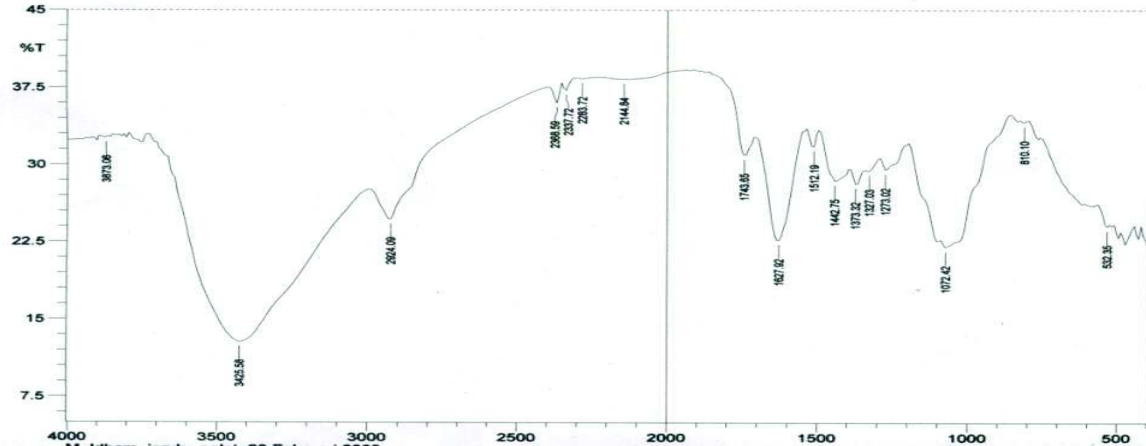
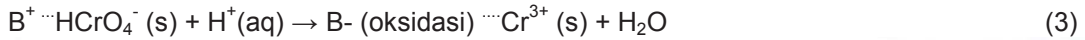
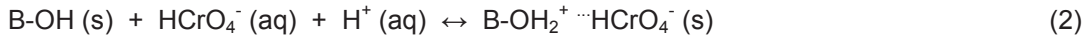
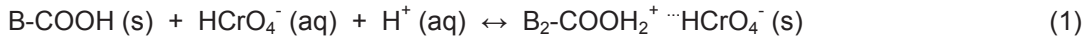


Gambar. 3 Profil adsorpsi pada pH 2

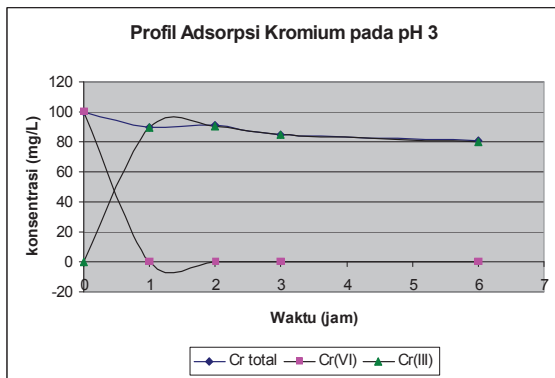
Telah diketahui sebelumnya bahwa bio-sorben kulit jeruk mempunyai gugus fungsi hidroksi, karbonil karboksilat dan ester. Dari profil adsorpsi Cr(VI) (Gambar. 2-6) oleh biosorben tampak bahwa saat terjadi kontak antara ion Cr (VI) dengan permukaan biosorben, sebagian dari Cr (VI) akan tereduksi oleh gugus fungsi pada biosorben menjadi Cr (III). Oleh karena itu, spesies Cr yang teradsorpsi dan yang berada dalam larutan adalah Cr (VI) dan Cr (III). Dengan kata lain, biosorben kulit jeruk tidak hanya mengurangi jumlah Cr(VI) melalui proses adsorpsi, tetapi juga dengan proses detoksifikasi melalui reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III).

Pada pH 2 (Gambar. 7) dapat diamati bahwa kapasitas adsorpsi kulit jeruk adalah yang paling besar. Suasana asam menyebabkan gugus fungsi biosorben menjadi terprotonasi sehingga permukaannya semakin bermuatan positif sehingga lebih kuat menarik anion melalui interaksi elektrostatik. Pada pH rentang 2-6, ion dikromat  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  berada dalam bentuk  $\text{HCrO}_4^-$ . Nilai pH rendah juga meningkatkan kecepatan reaksi reduksi Cr (VI) menjadi Cr (III), karena adanya proton yang ikut berpartisipasi dalam reaksi. Selulosa, lignin dan hemiselulosa berperan sebagai *electron-donor groups* dari

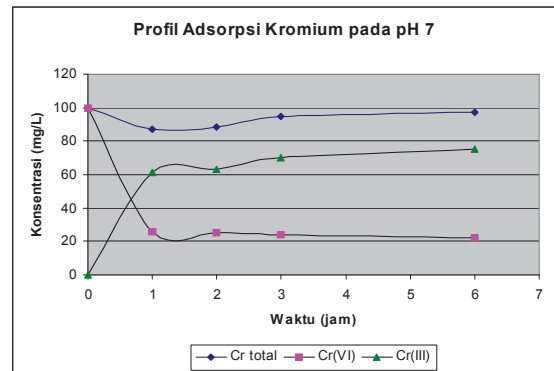
biomaterial kulit jeruk (Park et al., 2008). sehingga proses adsorpsi yang terjadi adalah:



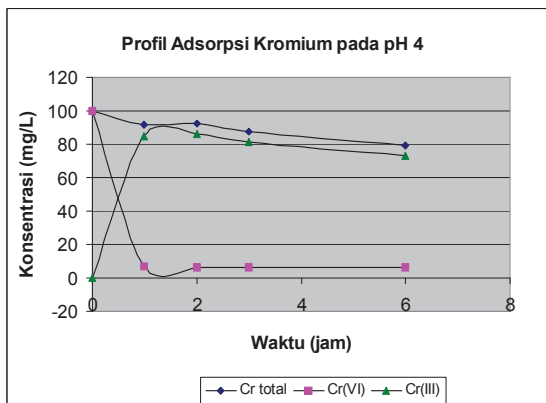
Gambar 1. Spektra IR biosorben kulit jeruk peres



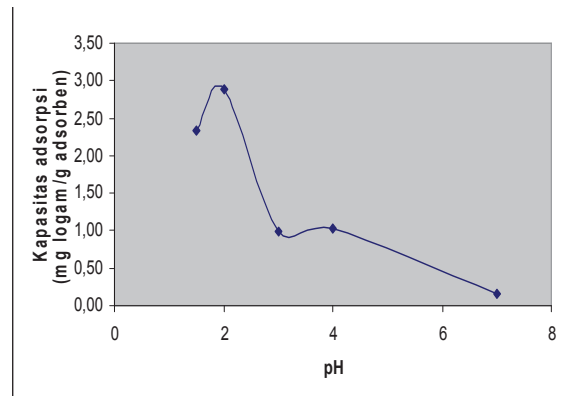
Gambar. 4 Profil adsorpsi pada pH 3



Gambar. 6 Profil adsorpsi pada pH 7



Gambar. 5 Profil adsorpsi pada pH 4



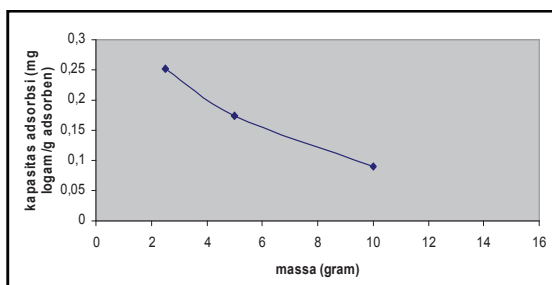
Gambar.7 Pengaruh pH terhadap adsorpsi Cr (VI).

Semakin bertambahnya pH medium menyebabkan gugus fungsi biosorben yang bersifat asam (-COOH dan -OH) terionisasi. Akibatnya, kemampuan adsorpsi Cr (VI) akan berkurang karena interaksi elektrostatis yang terjadi adalah tolak menolak.

**Pengaruh massa adsorben kulit jeruk peres terhadap adsorpsi Cr (VI).**

Berdasarkan Gambar 8, massa optimum biosorben adalah 2,5 gram dan dapat diketahui bahwa semakin besar massa biosorben yang digunakan untuk proses

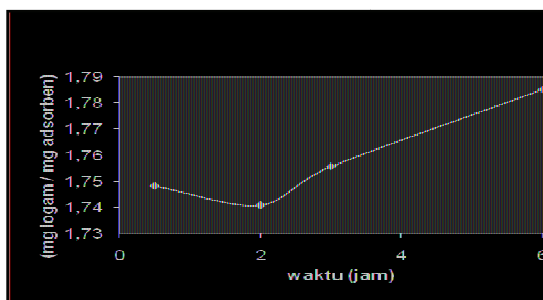
adsorpsi, maka kapasitas adsorpsinya semakin kecil. Secara teori, bertambahnya massa biosorben yang digunakan, maka situs aktif yang tersedia semakin banyak pula. Hal ini memungkinkan Cr(VI) yang teradsorpsi dengan situs aktif biosorben semakin banyak. Namun dalam percobaan ini fakta yang didapat terbalik, semakin banyak biosorben yang ditambahkan, maka sistem akan semakin jenuh dengan biosorben sehingga interaksi antara biosorben dengan dan Cr(VI) semakin kecil. Oleh karena itu, jumlah Cr(VI) yang teradsorpsi semakin kecil.



Gambar.8 Pengaruh massa adsorben terhadap adsorpsi Cr (VI)

**Pengaruh waktu kontak terhadap kemampuan adsorpsi Cr (VI) oleh kulit jeruk peres**

Studi pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi dilakukan untuk mengetahui waktu kontak optimum dalam proses adsorpsi dan juga mengetahui kajian kinetika adsorpsi. Pengaruh waktu kontak dipelajari dengan melakukan adsorpsi 5 gram biosorben dengan 50 ppm larutan Cr (VI) pada pH 2 dengan berbagai variasi waktu kontak (0,5, 1, 3, dan 6 jam).



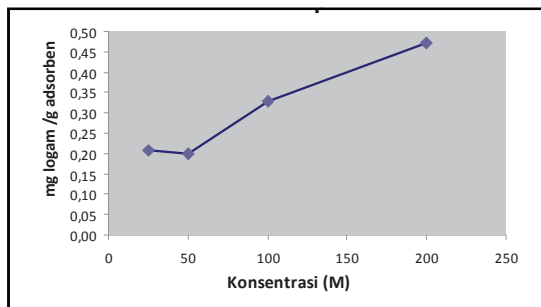
Gambar.9 Pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi Cr (VI)

Kurva pada Gambar. 9 memperlihatkan bahwa semakin lama waktu kontak, maka kapasitas adsorpsi semakin meningkat. Hal ini dikarenakan interaksi antara adsorben dengan adsorben semakin lama sehingga adsorpsi dapat berjalan optimal. Dari kurva diatas didapatkan bahwa waktu kontak optimum adsorpsi Cr (VI) oleh kulit jeruk adalah 6 jam.

Kinetika adsorpsi dapat ditentukan menggunakan parameter konstanta laju reaksi. Untuk menentukan konstanta laju reaksi dan orde reaksi adsorpsi Cr(VI) pada kulit jeruk peres maka dilakukan evaluasi dengan pengoalahan data menggunakan rumus kinetika orde nol, orde satu, orde dua dan orde tiga. Melalui pengolahan data diketahui adsorpsi Cr(VI) oleh biosorben mengikuti kinetika orde tiga.

**Pengaruh konsentrasi awal Cr(VI) terhadap proses adsorpsi Cr(VI) oleh kulit jeruk peres**

Studi pengaruh waktu konsentrasi awal terhadap adsorpsi dilakukan untuk mengetahui kapasitas dan energi adsorpsi. Pengaruh konsentrasi awal dipelajari dengan melakukan adsorpsi 10 gram biosorben dengan larutan Cr(VI) dengan berbagai konsentrasi yaitu 25, 50, 100 dan 200 ppm pada pH 4 dengan waktu 6 jam.

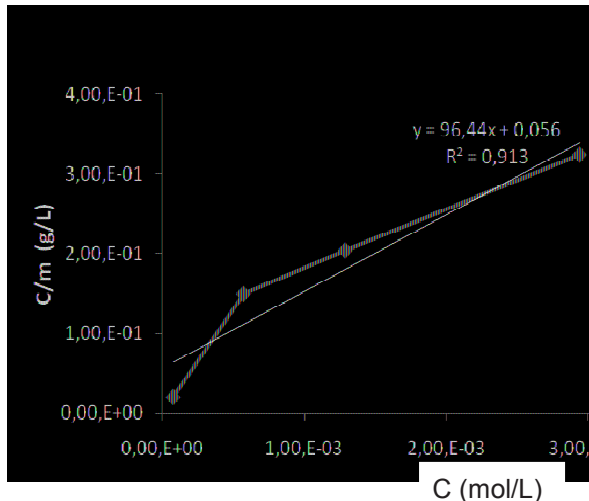


Gambar.10 Pengaruh konsentrasi awal Cr(VI) terhadap adsorpsi Cr (VI)

Dari Gambar 10, diketahui bahwa semakin besar konsentrasi awal adsorbat, maka kapasitas adsorpsi juga meningkat. Dengan bertambahnya konsentrasi, maka semakin banyak Cr(VI) yang tersedia dan mampu berikatan dengan situs aktif pada biosorben, sehingga jumlah Cr(VI) yang terserap juga pada biosorben semakin banyak.

Grafik pada Gambar 10 mengikuti pola isoterm biosorpsi yang diperoleh sesuai dengan Gilles dan Mac Edwan, diklasifikasikan sebagai isoterm biosorpsi tipe L yang lebih dikenal dengan isoterm Langmuir.

Berdasarkan analisis data, diperoleh nilai kapasitas adsorpsi sebesar  $1,037 \times 10^{-2}$  mol/g. Hal ini menunjukkan bahwa setiap 1 gram biosorben dapat menyerap Cr(VI) sebanyak  $1,037 \times 10^{-2}$  mol. Untuk tetapan kesetimbangan (K) diperoleh sebesar 1722,14 L/mol. Nilai K kemudian digunakan untuk menentukan besarnya energi adsorpsi dan dihitung dengan persamaan  $E = -\Delta G^{\circ} = RT \ln K$ , sehingga diperoleh E sebesar 18,46 kJ/mol.



Gambar.11 Isoterm adsorpsi Cr(VI) jeruk peres berdasarkan model L

### Aplikasi biosorben kulit jeruk pa laboratorium

Keadaan optimum proses adsorpsi oleh kulit telah didapatkan melalui hal di atas yaitu waktu kontak optimum optimum adalah pH 2 dan massa optimum adalah 2,5 gram/100 p Aplikasi langsung biosorben dalam pengolahan limbah mengikuti keadaan optimum yang telah diperoleh. Limbah yang diuji berasal dari Limbah Logam Berat dari Laboratorium Analitik FMIPA UGM tertanggal Rabu, 10 Juni 2009.

Limbah diukur menggunakan spektrofotometer serapan atom terlebih dahulu untuk menentukan konsentrasi dari kromium total mula-mula. Setelah proses adsorpsi, kandungan kromium kembali di ukur untuk mengetahui banyaknya kromium yang teradsorpsi oleh biosorben kulit jeruk peres. Limbah mula-mula mengandung 14,44 mg/L Cr total, setelah diadsorpsi konsentrasi Cr yang tersisa adalah 0,37 mg/L atau 97 % Cr telah teradsorpsi. Jumlah Cr yang tersisa ini telah memenuhi standar dari nilai ambang batas yang Cr total (mengandung Cr (VI), Cr (III) dan bentuk Cr lainnya) yang diperbolehkan yaitu 2 mg/L. Sehingga biosorben kulit jeruk terbukti efektif untuk mengurangi konsentrasi dari logam berat yang berbahaya seperti kromium dalam suatu limbah.

### KESIMPULAN

Limbah kulit jeruk peres mengandung gugus-gugus fungsi seperti hidroksi, karbonil asam, karbonil ester serta amina yang memiliki afinitas terhadap ion logam. Kondisi adsorpsi optimum dicapai pada pH 2, waktu kontak 6 jam dan konsentrasi 200 mg/L untuk setiap 2,5 g biosorben. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorpsi ion Cr(VI)

mengikuti kinetika orde tiga, kapasitas dan energi adsorpsi berturut-turut adalah  $1.04 \times 10^{-2}$  mol/g dan 18,46 kJ/mol.

### DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, 1991, *Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 03/MENKLH/II/1991 tentang Pedoman Baku Mutu Lingkungan*, Sekretariat Kementrian Lingkungan Hidup, Jakarta.
- Benaissa, 2005, *Removal of Acid Dyes from Aqueous Solutions Using Orange Peel as a Sorbent Material*, Prosiding Ninth International Water Technology Conference, IWTC9 2005.
- Inoue, K., 2008, *Adsorptive Removal of Hazardous Inorganic Elements from Water by Using Orange Waste*, Prosiding Seminar nasional Kimia XVII, Yogyakarta 10 Juli 2008.
- Mohan. D., dan Pittman Jr, C. U., 2006, Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of tri- and hexavalent Chromium from Water, *J. Hazard Mater.* 137, 762-811.
- Park, D., Lim, S.R., Yun, Y.S., dan Park, J.M., 2008, Development of New Cr(VI) Biosorbent from Agricultural Biowaste, *Bioresour. Technol.* 8810-8818.
- Perez-Marin, A.B., Ballester, Gonzales, F., Blazquez, M.L., Munoz, J.A., Saez, J., dan Zapata, V.M., 2008, Study of Cadmium, Zinc and Lead Biosorption by Orange Wastes Using The Subsequent Addition Method, *J. Bioresour. Technol.*