

KARBONISASI LIMBAH DAUN KETAPANG UNTUK BIOSORPSI Cr (VI) DALAM AIR

Nurdian Nopitasari, Amilia Linggawati, Muhdarina*

Laboratorium Riset Sains Material, Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Riau
Kampus Bina Widya Pekanbaru, 28293, Indonesia
Email: muhdarina.m@lecturer.unri.ac.id

Abstrak

Limbah daun ketapang (LDK) telah digunakan sebagai bahan baku untuk penyediaan biosorben. Biosorben LDK disiapkan melalui tahap karbonisasi pada suhu 300°C selama 0,5 jam (K-0,5), 1 jam (K-1) dan 2 jam (K-2). Uji daya sorpsi biosorben LDK terhadap kation Cr(VI) dipelajari pada pH larutan, waktu kontak dan konsentrasi adsorbat yang bervariasi. Jumlah kation yang teradsorpsi diukur dengan metoda Spektroskopi Serapan Atom (SSA). Karakteristik gugus fungsi permukaan bioarang sebelum dan setelah proses sorpsi dianalisis secara spektroskopi *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Efisiensi penjerapan (%) kation Cr (VI) oleh bioarang LDK K-0,5; K-1 dan K-2 berturut-turut adalah 83,35; 80,94 dan 82,77. Hasil ini didapat pada kondisi optimum pH 2, waktu kontak 2 jam dan konsentrasi awal adsorbat 30 ppm. Gugus fungsi permukaan bioarang LDK dan bioarang LDK yang telah menyerap Cr(VI) adalah identik, namun adanya Cr(VI) pada permukaan bioarang menyebabkan sedikit pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih pendek.

Kata kunci: Biosorben, Karbonisasi, Limbah daun ketapang

PENDAHULUAN

Ketapang (*Terminalia catappa* Linn) merupakan tanaman pantai dengan daerah penyebaran yang cukup luas. Tanaman ini berasal dari daerah tropis di India, kemudian menyebar ke Asia Tenggara. Di Indonesia tanaman ini dapat tumbuh secara liar di pantai atau ditanam dengan tujuan sebagai peneduh. Tanaman ketapang menggugurkan daunnya setiap hari dan paling banyak berguguran pada musim kemarau, sehingga menimbulkan sampah. Sampah atau Limbah Daun Ketapang (LDK) merupakan sumber karbon yang tinggi sehingga berpotensi digunakan sebagai bahan dasar material biosorben.

Biosorben merupakan salah satu media yang dapat digunakan dalam penanganan limbah logam berat maupun organik karena memiliki banyak keunggulan seperti daya serapnya tinggi, harganya yang relatif murah, mudah didapat dan sifatnya

yang ramah lingkungan. Biosorben dari LDK dapat diperoleh melalui aktivasi secara kimia, fisika maupun gabungan keduanya. Jnr dan Jose (2007) memanfaatkan LDK yang telah diaktivasi dengan asam nitrat sebagai biosorben untuk mengadsorpsi ion Cr(VI) dalam air dengan kemampuan jerapan sebanyak 76%. Rao dkk (2010) memanfaatkan LDK yang dikeringkan di bawah sinar matahari selama 2 minggu dan mampu mengadsorpsi Cd(II) sebesar 84,24%. Yully dkk (2015) mensintesis bioarang LDK secara fisika melalui karbonisasi pada temperatur 300°C dengan waktu 0,5; 1, dan 2 jam. Bioarang ini berperan sebagai adsorben dalam proses adsorpsi metilen biru dengan kapasitas jerapan (mg/g) masing-masing sebanyak 4,3478; 6,0024 dan 5,1282. Bersamaan dengan itu ternyata bioarang dengan kadar abu (13%) terendah dijumpai pada lama waktu karbonisasi 120 menit, meskipun kadar airnya cukup tinggi (2,84%).

Penelitian ini akan mempelajari kemampuan bioarang LDK untuk mengadsorpsi kation logam berat Cr(VI) dengan memperhatikan parameter pH, lama waktu pengadukan dan konsentrasi adsorbat. Karakteristik bioarang sebelum dan sesudah proses biosorpsi juga ditentukan.

BAHAN DAN METODA

Alat yang digunakan spektrofotometri serapan atom (*Parkin Elmer A. Analisis 7000*), *Furnace* (Optic Iuvmen System), water bath shaker (*SIBATA-120*), timbangan analitik (*Mettler Taledo*), pH meter, desikator, krusibel, kertas saring Whatman No. 42 serta peralatan gelas.

Bahan yang digunakan adalah bioarang LDK (Yully dkk, 2015), $K_2Cr_2O_7$ sebagai sumber kation uji, HNO_3 pengatur pH dan akuades sebagai pelarut.

Penyediaan sampel

Sampel bioarang yang dipelajari mengacu kepada Yully dkk (2015). Semua bioarang adalah hasil karbonisasi pada $300^\circ C$ yang masing-masing diberi kode menurut lama waktu karbonisasi: 0,5 jam (K-0,5); 1 jam (K-1) dan 2 jam (K-2).

Penentuan efisiensi penjerapan Cr(VI) oleh bioarang LDK berdasarkan variasi pH

Setiap 0,1 g sampel bioarang dimasukkan ke dalam erlenmeyer 50 mL dan ditambahkan 10 mL larutan Cr(VI) 20 ppm yang telah diatur pHnya (1, 2, dan 3) dengan penambahan HNO_3 kemudian di-aduk dengan kecepatan 120 rpm selama 30 menit. Campuran disaring dan filtratnya dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom.

Penentuan efisiensi penjerapan Cr(VI) oleh bioarang LDK berdasarkan variasi waktu pengadukan

Sebanyak 0,1 g bioarang dimasukkan ke dalam erlenmeyer 50 mL dan ditambahkan 10 mL larutan Cr(VI) 20 ppm dengan kondisi pH optimum, kemudian diaduk dengan kecepatan 120 rpm selama rentang waktu 5-150 menit. Campuran disaring dan filtratnya dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom.

Penentuan efisiensi penjerapan Cr(VI) oleh bioarang LDK berdasarkan variasi konsentrasi

Sebanyak 0,1 g bioarang K-0,5; K-1 dan K-2 masing-masing dimasukkan ke dalam erlenmeyer 50 mL dan ditambahkan 10 mL larutan Cr(VI) dengan variasi konsentrasi 20, 30, 40, dan 45 ppm. Kemudian campuran diaduk dengan kecepatan 120 rpm dengan kondisi pH dan waktu optimum. Campuran disaring dan filtratnya dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom.

Karakteristik gugus fungsi bioarang LDK menggunakan FTIR

Karakterisasi gugus fungsi bioarang LDK 1 jam, 2 jam dan bioarang LDK setelah adsorpsi dengan Cr(VI) ditentukan secara spektroskopi infra merah. Sampel digerus bersamaan dengan bubuk KBr, kemudian campuran diletakkan pada plat analisis alat FTIR. Gugus fungsi bioarang terbaca pada beberapa bilangan gelombang melalui monitor.

Analisis data

Hasil analisis data FTIR dan adsorpsi Cr(VI) oleh bioarang LDK disajikan dalam bentuk spektrogram dan tabel. Untuk menentukan efisiensi penjerapan dinyatakan dengan persamaan:

$$\% \text{adsorpsi} = \frac{C_o - C_e}{C_e} \times 100\% \quad (1)$$

Keterangan:

C_o = konsentrasi awal larutan (mg/L)
 C_e : konsentrasi larutan pada kesetimbangan (mg/L)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan efisiensi penjerapan Cr(VI) oleh bioarang LDK berdasarkan variasi pH

Hasil penentuan daya adsorpsi bioarang LDK terhadap larutan yang mengandung kation Cr(VI) dengan variasi pH yaitu 1, 2, dan 3 (Tabel 1).

Penentuan efisiensi penjerapan Cr(VI) oleh bioarang LDK berdasarkan variasi waktu kontak

Hasil adsorpsi kation Cr(VI) oleh bioarang LDK pada setiap waktu kontak ditunjukkan di dalam Tabel 2.

Penentuan efisiensi penjerapan Cr (VI) oleh bioarang LDK berdasarkan variasi konsentrasi

Penentuan konsentrasi optimum penjerapan Cr(VI) dengan konsentrasi 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm dan 45 ppm dengan kondisi pH dan waktu pengadukan optimum dapat dilihat dalam Tabel 3.

Hasil karakterisasi gugus fungsi

Hasil penentuan gugus fungsi menggunakan FTIR pada sampel LDK, bioarang dan bioarang +Cr dapat dilihat pada Gambar 1 dan 2.

Tabel 1. Kemampuan penjerapan Cr(VI) oleh bioarang LDK berdasarkan variasi pH

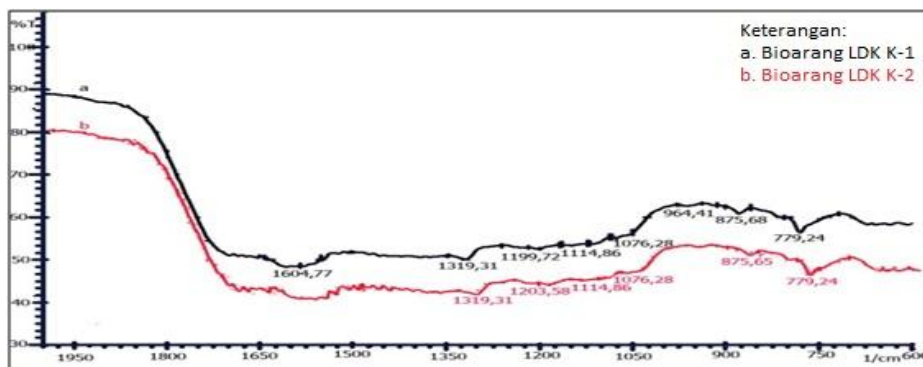
pH	Persentase penjerapan (%)		
	K-0,5	K-1	K-2
1	51,176	48,382	52,793
2	51,628	52,279	50,725
3	24,281	28,502	28,502

Tabel 2. Kemampuan penjerapan Cr(VI) berdasarkan variasi waktu kontak

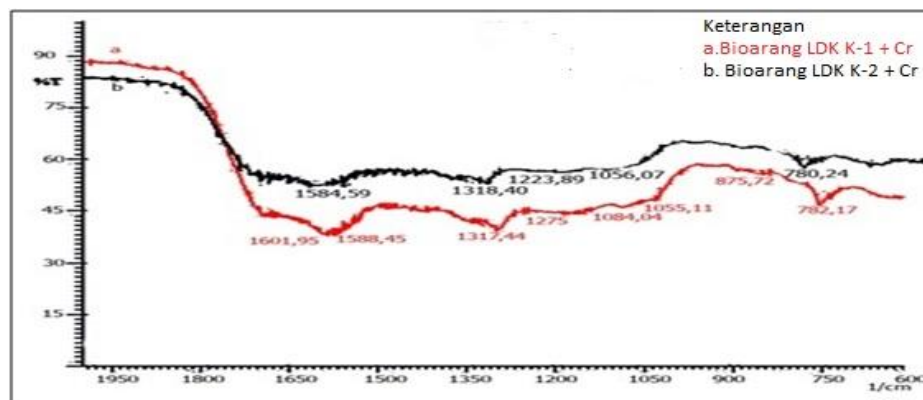
t (menit)	Persentase penjerapan (%)		
	K-0,5	K-1	K-2
5	37,2852	35,8118	36,7093
15	42,607	41,2421	38,5909
30	49,5904	47,6617	46,3163
45	56,1489	51,9349	48,5245
60	59,1068	56,6943	52,756
75	78,8528	76,4879	74,8524
90	80,4256	76,9534	73,3555
120	84,0986	83,671	81,4193
135	82,4334	77,9027	78,2324
150	81,445	79,2107	77,3673

Tabel 3. Hasil penjerapan Cr(VI) oleh bioarang LDK berdasarkan variasi konsentrasi

Co (ppm)	Persentase penjerapan (%)		
	K-0,5	K-1	K-2
20	81,817	78,2335	77,2028
30	83,3503	80,9408	82,7724
40	40,2254	40,1807	40,1503
45	42,0423	42,0209	41,9869



Gambar 1. Spektrum FTIR (a) bioarang LDKK-1 (b) bioarang LDKK-2



Gambar 2. Spektrum FTIR (a) bioarang LDKK-1 + Cr, (b) bioarang LDKK-2+ Cr.

PEMBAHASAN

Efisiensi penjerapan Cr(VI) oleh bioarang LDK

Hasil pengujian daya jerap Cr(VI) oleh bioarang LDK sebagai fungsi pH ditunjukkan pada Tabel 1. Umumnya daya jerap bioarang relatif tinggi ditemui pada larutan adsorbat dengan pH 2. Pada pH asam permukaan biosorben cenderung bermuatan positif, sementara di pihak lain Cr(VI) berbentuk anion seperti HCr_2O_4^- , CrO_4^{2-} dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Dengan demikian anion khrom dapat berinteraksi pada permukaan bioarang. Hal yang senada telah dilaporkan oleh Susanti (2009) untuk penjerapan ion logam kromium menggunakan alga hijau; Altun dan Pehlivan (2012) untuk adsorpsi Cr(VI) menggunakan cangkang walnut serta Sulaiman dan Cahyaningrum (2013) untuk adsorpsi Cr(VI) menggunakan kitosan. Nampak pula bahwa ketiga biosorben LDK memberikan persentase jerapan yang hampir sama, artinya jumlah gugus fungsi yang dimiliki ketiganya juga hampir sama.

Pada Tabel 2 ditunjukkan persentase penjerapan berdasarkan variasi waktu pengadukan bioarang LDK dalam larutan. Didapatkan adsorpsi optimum terjadi pada waktu 120 menit. Pada awal adsorpsi, situs aktif pada permukaan bioarang LDK masih kosong sehingga dapat menyerap Cr(VI) secara maksimal. Peningkatan waktu selanjutnya menyebabkan situs aktif yang tersisa tinggal sedikit, akibatnya terjadi persaingan antara molekul adsorbat untuk menempati pori-pori pada adsorben sehingga adsorpsi cenderung menurun. Persentase Cr(VI) yang terjerap pada waktu 120 menit dengan waktu

karbonisasi 0,5; 1 dan 2 jam masing-masing adalah 84,0986%; 83,671% dan 81,4193%. Waktu pengadukan optimum 120 menit sama dengan hasil penelitian yang dilaporkan oleh Hasrianti (2012) tentang adsorpsi ion Cd^{2+} dan Cr^{6+} menggunakan kulit singkong.

Kemampuan adsorpsi Cr(VI) dari ke tiga adsorben tidak jauh berbeda pada setiap variasi konsentrasi Cr(VI). Pada Tabel 3 dapat diketahui bahwa konsentrasi optimum penjerapan Cr(VI) pada 30 ppm. Pada tahap awal situs aktif adsorben masih kosong sehingga penjerapan meningkat. Peningkatan konsentrasi selanjutnya menyebabkan daya adsorpsi menurun karena sejumlah adsorbat Cr(VI) tidak bisa lagi berinteraksi dengan situs adsorpsi. Jumlah Cr(VI) terjerap pada konsentrasi 30 ppm dengan waktu karbonisasi 0,5; 1 dan 2 jam masing-masing adalah 83,3503%; 80,9408% dan 82,7724%. Di depan disebutkan bahwa bioarang LDK mengandung sejumlah abu (Yully dkk, 2015). Kemampuan jerapan biosorben LDK ini berkorelasi dengan kadar abu yang ada padanya. Pada kondisi asam, kation logam penyusun abu yang melekat pada bioarang terlarutkan, dan pada saat yang sama dimungkinkan terjadi pertukaran kation Cr dengan kation permukaan bioarang.

Karakterisasi gugus fungsional bioarang LDK

Menurut Gambar 1, perbedaan waktu karbonisasi terhadap bubuk LDK hanya menunjukkan sedikit pergeseran bilangan gelombang dari masing-masing gugus fungsi. Hal yang sama juga tampak pada Gambar 2. Tetapi bila dibandingkan antara spektrogram bioarang dengan bioarang yang telah menyerap sejumlah Cr(VI), ada pergeseran

ke arah bilangan gelombang yang lebih pendek setelah terjadi adsorpsi Cr(VI).

Menurut Altun dan Pehlivan (2012) pada bilangan gelombang 1000-1300 cm^{-1} terdapat vibrasi *stretching* dari asam karboksilat dan alkohol. Menurut Haider dkk (2011) Lakton dan senyawa aromatik ditunjukkan pada bilangan gelombang 1060-1275 cm^{-1} . Vibrasi senyawa C=O dari karboksilat, kuinon dan fenolat terdapat pada bilangan gelombang 1540-1725 cm^{-1} . Vibrasi C-H pada cincin aromatik pada bilangan gelombang 650-900 cm^{-1} .

Pada penelitian ini LDK K-1 dan K-2 memiliki bilangan gelombang pada 779,42-964 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi C-H aromatik. Pada bilangan gelombang 1076,28; 1114,86; dan 1199,72 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi *stretching* asam karboksilat dan alkohol. Pada bilangan gelombang 1604,77 cm^{-1} vibrasi gugus C=O dari karboksilat, kuinon dan fenolat. Setelah sampel mengadsorpsi Cr(VI), terjadi penurunan bilangan gelombang yang ditunjukkan melalui vibrasi C-H pada 780,24-875,72 cm^{-1} , vibrasi asam karboksilat dan alkohol terjadi penurunan menjadi 1056,07; 1084,04; 1223,89; dan 1275 cm^{-1} . Vibrasi C=O untuk karboksilat, kuinon dan fenolat menurun menjadi 1584,59; 1588,45 dan 1601,95 cm^{-1} . Berdasarkan pergeseran bilangan gelombang di atas dapat dimaknai bahwa gugus fungsi berperan dalam proses adsorpsi Cr(VI).

KESIMPULAN

Karbonisasi LDK pada 300°C dengan waktu yang bervariasi menghasilkan bio-

arang dengan karakter gugus fungsi dan daya adsorpsi tertentu. Semua bioarang mampu berperan sebagai biosorben bagi kation Cr(VI). Penjerapan Cr(VI) yang paling tinggi dijumpai pada sistem adsorpsi dengan pH larutan adsorbat 2, konsentrasi awal 30 ppm dan waktu kontak 2 jam. Masing-masing biosorben memberikan efisiensi penjerapan sebesar 83,3503% (K-0,5); 80,9408% (K-1) dan 82,7724% (K-2). Variasi waktu karbonisasi tidak banyak mempengaruhi efisiensi penjerapan Cr(VI), dan didapatkan karbonisasi 0,5 jam lebih baik dari waktu lainnya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang terlibat dalam penelitian ini, diantaranya Kepala dan PLP Laboratorium Riset Sains Material dan Laboratorium Kimia Dasar Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Riau. Begitu pula untuk staf Laboratorium Pengujian Air Unit Pelaksanaan Teknis Pengujian Dinas Pekerjaan Umum Provinsi Riau yang telah memfasilitasi penelitian, sehingga penelitian ini dapat diselesaikan

DAFTAR PUSTAKA

- Altun, T., and Pehlivan, E. 2012. Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by modified walnut shells. *Food Chemistry* **132** (2): 693-700.
- Haider, S., Bukhari, N., Park, S., Iqbal, Y., and Masry, W. 2011. Adsorption of bromo-phenol blue from an aqueous solution onto thermally modified granular charcoal. *Chemical Engineering Research and Design* **89** (1): 23-28.
- Hasrianti. 2012. Adsorpsi ion Cd^{2+} dan Cr^{6+} pada limbah cair menggunakan kulit singkong. *Tesis*. Universitas Hasanuddin. Makasar.

- Jnr, M. N., and Jose, V. L. 2007. Kinetic study of liquid-phase adsorptive removal of heavy metals ions by almond tree (*terminalia catappa l.*) leaves waste. *Bulletin of Chemical Society of Ethiopia* **21(3)** : 349-362.
- Kurniawati, D. 2014. Penyerapan ion seng, timbal dan krom oleh abu terbang (fly ash) secara statis. *EKSAKTA* **1(15)** : 29-33.
- Rao, K.S., Anand, S., and Venkateswarlu, P. 2010. Equilibrium and kinetic studies for cd(ii) adsorption from aqueous solution on *terminalia catappa linn* leaf powder biosorbent. *Indian Journal of Chemical Technology* **1(1)** : 329-336.
- Sulaiman, N., dan Cahyaningrum, S. E. 2013. Penentuan pH optimum adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh kitosan *bead* dan kitosan-silika *bead*. *Unesa Journal of Chemistry* **2 (1)**: 89-93.
- Susanti, T. 2009. Studi biosorpsi ion logam Cr (VI) oleh biomassa alga hijau yang diimobilisasi pada kalsium alginat. *Skripsi*. Universitas Indonesia. Depok.
- Yully, A., Muhdarina, dan Nurhayati. 2015. Bioarang limbah daun ketapang (*terminalia catappa l*) sebagai adsorben zat warna metilen biru dalam larutan berair. *JOM FMIPA* **2 (1)**: 246- 256.