

## I. PENDAHULUAN

### A. Latar Belakang

Bidang industri di Indonesia pada saat ini berkembang cukup pesat. Hal ini dapat dilihat dengan semakin banyaknya industri yang memproduksi berbagai jenis kebutuhan manusia seperti industri kertas, tekstil dan penyamakan kulit. Dengan adanya penambahan industri – industri tersebut, maka semakin banyak pula hasil sampingan dan limbah yang akan mencemari lingkungan sekitar bila tidak dilakukan pengolahan. Salah satu limbah tersebut adalah limbah logam berat. Limbah logam berat merupakan salah satu limbah yang bersifat racun dan berbahaya. Beberapa logam berat yang dapat mencemari lingkungan dan bersifat toksik adalah krom (Cr), perak (Ag), cadmium (Cd), timbal (Pb), seng (Zn), merkuri (Hg), tembaga (Cu), besi (Fe), molibdat (Mo), nikel (Ni), timah (Sn), kobalt (Co) dan unsur-unsur yang termasuk ke dalam logam ringan seperti arsen (As), aluminium (Al) dan selenium (Purwaningsih, 2009).

Logam berat banyak digunakan karena sifatnya yang dapat menghantarkan listrik dan panas serta membentuk logam paduan dengan logam lain (Raya, 1998). Khususnya logam berat krom (Cr) digunakan dalam industri seperti pelapisan krom, pabrik cat, pabrik tinta, pabrik penyamakan kulit, pabrik tekstil. Industri penyamakan kulit menggunakan krom dalam proses penyamakan krom (*tanning*) bertujuan untuk mengubah fibril-fibril pada kolagen kulit menjadi masak dan berikatan dengan bahan penyamak sehingga kulit menjadi stabil dan tahan

terhadap pengaruh fisik, kimia dan mikrobiologis (Purnama, 2001). Limbah industri tersebut yang berbahaya bagi lingkungan sekitar.

Menurut Fahmiati (2004), efek logam berat dapat berpengaruh langsung hingga terakumulasi pada rantai makanan walaupun pada konsentrasi yang sangat rendah. Logam berat tersebut dapat ditransfer dalam jangkauan yang sangat jauh sehingga akhirnya berpengaruh terhadap kesehatan manusia walaupun dalam jangka waktu yang cukup lama dan jauh dari sumber pencemar. Oleh karena itu pengolahan limbah logam berat sangatlah diperlukan. Beberapa proses pengambilan logam berat yang telah ada diantaranya adalah pengendapan secara kimia, pertukaran ion, pemisahan menggunakan membran, elektrolisa dan ekstraksi (Das dkk., 2008).

Logam berat krom (Cr) dijumpai dilingkungan akibat penggunaan bahan kimia krom dalam bidang industri khususnya industri penyamakan kulit. Industri penyamakan kulit menggunakan proses penyamakan krom (*chrome tanning*) yang berfungsi sebagai perontok bulu pada kulit dapat dipastikan menghasilkan limbah cair maupun padat berupa lumpur yang mengandung krom bervalensi 3 ( $\text{Cr}^{3+}$ /trivalent). Limbah tersebut berpotensi membahayakan lingkungan karena krom trivalent dapat mengalami perubahan menjadi krom bervalensi 6 ( $\text{Cr}^{6+}$ /heksavalen) dan pada kondisi basa akan beralih menjadi limbah B3 yang berbahaya bagi kesehatan (Anonim,2009)

Untuk mengatasi hal tersebut maka perlu dilakukan proses pengolahan limbah cair untuk mengurangi kandungan bahan polutan sampai dengan tingkat tertentu sehingga limbah cair yang akan dialirkan ke lingkungan tersebut aman

bagi kehidupan dan lingkungan sekitarnya. Proses pengolahan limbah cair di industri dilakukan secara fisik, kimia dan biologis. Tabel berikut menunjukkan hasil analisis limbah cair di BBKPP (Balai Besar Kulit, Karet dan Plastik) yang telah melalui proses pengolahan limbah.

tabel 1. Hasil analisa limbah cair BBKPP

Nilai Analisa	Baku Mutu Limbah
BOD : 31,1 mg/L	50 mg/L
COD : 74,6 mg/L	100 mg/L
TSS : 2,00 mg/L	50 mg/L
( $NH_3 - N$ ) : 0,09 mg/L	0,4 mg/L
Krom total : <0,20 mg/L	0,4 mg/L
pH : 7,36	6 – 9

Sumber : pengolahan limbah di BBKPP

Menurut Prasad dan Abdullah (2009), proses penghilangan logam berat memiliki beberapa kelemahan, diantaranya adalah produksi lumpur limbah beracun yang tinggi dan dapat menyulitkan proses penanganan serta pembuangannya, memerlukan biaya tinggi dan kurang efektif bila diaplikasikan pada konsentrasi limbah yang rendah (Ashraf, 2010). Contoh salah satu alternatif lain dalam pengolahan logam berat adalah penggunaan bahan-bahan hayati sebagai adsorben. Proses ini disebut biosorpsi. Menurut Ashraf (2010), biosorpsi menunjukkan kemampuan sejumlah biomassa untuk mengikat logam berat dari dalam larutan. Keuntungan penggunaan proses tersebut adalah biaya yang relatif murah, efisiensi tinggi pada larutan encer, minimalisasi pembentukan lumpur, dan kemudahan proses regenerasinya. Bahan bakuhayati yang digunakan disebut biosorben.

Bahan-bahan yang biasa digunakan sebagai biosorben adalah alga, fungi dan bakteri. Bahan lain yang bisa dimanfaatkan sebagai biosorben adalah sisa tanaman pertanian. Pemanfaatan dan penggunaan sisa tanaman pertanian sebagai bahan baku biosorben dapat membantu mengurangi volume limbah dan dapat meningkatkan nilai jual limbah. Limbah pertanian yang dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku biosorben diantaranya adalah jerami padi, kulit kentang, kulit buah-buahan serta daun dan ranting tanaman-tanaman tertentu (Kurniasari, 2012).

Bahan hayati memiliki kemampuan sebagai biosorben logam berat karena memiliki gugus aktif dalam bahan tersebut. Gugus-gugus itu diantaranya adalah gugus hidroksil dan amino pada kitin, gugus fosfat pada asam nukleat, *sulphydryl* dan karboksil pada protein. Gugus-gugus inilah yang akan menarik dan mengikat logam pada biomass (Ahalya dkk., 2003).

Penelitian pemanfaatan bahan hayati yang mengandung senyawa aktif untuk mengurangi kandungan logam berat sudah pernah dilakukan. Sebagai contoh senyawa aktif yang bisa dimanfaatkan menjadi bahan penyerapan logam berat adalah kitin dan pektin. Pemanfaatan kitin dalam penyerapan limbah logam berat dilakukan oleh Cahyanto (2008), hasilnya menunjukkan senyawa kitin dari limbah udang mampu menurunkan logam berat Pb dan Cu dengan penambahan 4 gram kitin dalam 250 ml limbah cair industri batik.

Wong (2008) menggunakan pektin termodifikasi dari kulit durian dan jeruk untuk biosorpsi logam Pb(II), Cd (II), Cu (II), Zn (II) dan Ni(II). Hasil penelitian ini adalah efektifitas biosorpsi logam berat yang paling tinggi oleh pektin citrus

termodifikasi, dibandingkan pektin durian termodifikasi, pektin *citrus* dan pektin durian.

Pektin dimanfaatkan sebagai penyerap logam, karena mengandung gugus aktif karboksilat yang mampu mengikat logam membentuk senyawa kompleks yang tidak larut dalam air (Kupchik, dkk.2005). Pektin membentuk kantung-kantung di dalam larutan yang dapat membentuk kompleks kation logam. Setiap kantung bermuatan negatif sehingga memiliki daya tarik yang kuat terhadap muatan positif dari kation logam. Adanya pengikatan logam karena pektin memiliki gugus-gugus yang berpasangan dengan elektron bebas terhadap kation logam seperti gugus karboksilat dan hidroksi yang terdapat pada polimer pektin, sehingga kation logam dapat tertarik dan berikatan membentuk kompleks pektin dan logam (Endres, 1991).

Pektin yang digunakan dalam penyerapan logam memiliki kadar metoksil yang rendah namun pada umumnya pektin limbah pertanian memiliki kadar metoksil yang tinggi (*high methoxyl pectin*), dan kurang baik apabila digunakan untuk menyerap logam, karena pektin jenis ini (*high methoxyl pectin*) akan membentuk gel pada pH rendah dan dengan adanya padatan terlarut dalam jumlah besar. Gel yang terbentuk akan mudah larut dalam air, sehingga praktis pektin jenis HMP (*high methoxyl pectin*) tidak dapat digunakan sebagai biosorben logam berat. Untuk dapat digunakan sebagai biosorben perlu melewati proses demetilisasi terlebih dahulu sebelum digunakan hingga memiliki kadar metoksil rendah, dan cocok digunakan sebagai biosorben limbah logam berat (Matta, 2009 dalam Kurniasari 2012).

Salah satu buah-buahan yang mengandung pektin adalah keluarga jeruk. Jeruk manis (*Citrus sinensis*) banyak diminati oleh masyarakat karena rasanya manis tanpa diberi penambahan gula, dan jeruk manis pacitan adalah jeruk yang sekitar 30% bagian buahnya berupa kulit yang selama ini tidak dipergunakan serta dibuang begitu saja sehingga menjadi sampah (Wilat,dkk., 2006). Pektin dari kulit jeruk manis termasuk dalam pektin metoksil rendah.

Merujuk pada hal tersebut, dibutuhkan alternatif lain yang lebih mudah dan murah dalam proses pengolahan limbah dengan menggunakan senyawa aktif yaitu pektin. Berdasarkan nilai potensial limbah kulit jeruk manis pacitan (*Citrus sinensis*) yang masih bisa dimanfaatkan untuk menghasilkan pektin, maka penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui kemampuan dan pengaruh berat pektin kulit jeruk manis (*Citrus sinensis*) dengan waktu remediasi terhadap penurunan kadar logam krom (Cr).

## **B. Keaslian Penelitian**

Penelitian tentang pemanfaatan pektin sebagai biosorben logam berat cukup banyak dilakukan. Penelitian oleh Wong (2008) tentang “Modification of Durian Rind Pectin for Improved Biosorbent Ability”. Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah pektin kulit durian termodifikasi memiliki efektifitas lebihkecil dalam penyerapan logam berat Pb, Cd, Cu, Zn dan Ni dibandingkan dengan pektin dari kulit jeruk termodifikasi. Pektin dari kulit jeruk mampu menyerap logam berat. Penelitian oleh Mata (2009) tentang “Sugar-beet Pulp Pectin Gels as Biosorbent for Heavy Metals: Preparation and determination

of Biosorpsi and Desorption Characteristics”. Diperoleh hasil bahwa laju biosorpsi logam berat oleh pektin mengikuti urutan  $Cu > Pb > Cd$ . Penggunaan pektin yang telah didemetilasi atau dimodifikasi terlebih dahulu berpotensi sebagai biosorben, pektin didemetilasi dengan amonia kemudian dibuat menjadi bentuk gel dengan menambahkan kalsium.

Penelitian Fitriani (2003) dalam “Ekstraksi dan Karakteristik Pektin Dari Kulit Jeruk Lemon (*Citrus medica* var Lemon) menunjukkan bahwa pektin mengandung kadar metoksil terendah diperoleh pada perlakuan suhu  $80^{\circ}C$  dalam waktu 40 menit. Syah (2010) meneliti tentang “Daya Serap Pektin Dari Kulit Buah Durian (*Durio zibethinus*) Terhadap Logam Tembaga dan Seng”. Penelitian ini, pektin kulit durian memiliki daya serap terhadap logam tembaga dan seng.

Kupchik, dkk (2005) dalam Syah (2010) menggunakan pektin dari kulit jeruk pomace untuk penggunaan antidotum dengan mengurangi gugus metoksil dari pektin, sehingga jumlah gugus karboksilat mengikat logam lebih besar dibandingkan dengan jumlah logam yang diikat pada pektin yang tidak dimodifikasi. Penelitian Sunarya (2006), “Biosorpsi  $Cd(II)$  dan  $Pb(II)$  Menggunakan Kulit Jeruk Siam (*Citrus reticulate*)”. Hasil penelitian, waktu kontak optimum pada waktu 120 menit dan bobot biosorben optimum 0,5 gram.

Penelitian Ramadhan dan handajani (2010), “ Biosorpsi Logam Berat  $Cr(VI)$  Menggunakan Biomassa *Saccharomyces cerevisiae*”. Penelitian ini dapat disimpulkan bahwa biomassa *Saccharomyces cerevisiae* mampu menyerap logam  $Cr(VI)$  dalam larutan dengan persentasi penyerapan tertinggi mencapai 45%. Penelitian Noer Komari dkk (2008) “Penggunaan Biomassa *Aspergillus*

*niger* Sebagai Biosorben Cr(III)”. Hasil dari penelitian ini biomassa *Aspergillus niger* mampu menyerap logam terbaik pada konsentrasi 10,00 ppm dengan kapasitas adsorpsi sebesar 0,155 mg ion Cr(III)/g biomassa dengan waktu optimum adsorpsi terjadi pada 1 jam pertama.

Berdasarkan penelitian-penelitian yang telah dilakukan, maka penelitian kemampuan pektin kulit jeruk manis (*Citrus sinensis*) dalam menyerap Cr (VI) memang belum pernah ada, oleh karena itu penelitian ini boleh dikatakan dapat memenuhi kriteria sebagai penelitian yang belum pernah dilakukan sebelumnya.

### **C. Rumusan Masalah**

1. Bagaimana kemampuan pektin kulit jeruk manis (*Citrus sinensis*) dalam menyerap logam krom (VI)?
2. Bagaimana korelasi berat pektin dan lama waktu remediasi terhadap penurunan kadar logam krom (VI)?

### **D. Tujuan Penelitian**

1. Mengetahui kemampuan pektin kulit jeruk manis (*Citrus sinensis*) dalam menyerap logam krom (VI)
2. Mengetahui korelasi berat pektin dan lama waktu remediasi terhadap penurunan kadar logam krom (VI)

### **E. Manfaat Penelitian**

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan wawasan, pengetahuan dan kepastian bahwa limbah pertanian khususnya limbah kulit jeruk manis pacitan dapat dijadikan sumber pektin sebagai alternatif biosorben logam krom serta sebagai literatur bahan penelitian selanjutnya.