**PROSES PENGOLAHAN LOGAM BERAT KHROM PADA LIMBAH CAIR PENYAMAKAN KULIT DENGAN EPS TERIMOBILISASI**

**Nia Anisti Rahmahida, Zainus Salimin, Junaidi**

Jurusan T.Lingkungan FT.UNDIP, Jl.Prof H. Soedarto,S.H Tembalang-Semarang

2012

**ABSTRAK**

Industri penyamakan kulit menimbulkan limbah cair yang mengandung logam berat khrom yang berbahaya bagi lingkungan. Salah satu metode untuk menghilangkan logam Cr tersebut adalah dengan menggunakan *Extracelluler Polymeric Substances* (EPS) yang diekstraksi dari lumpur aktif. Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan EPS yang diimobilisasi dalam resin epoksi sebagai adsorben dan menggunakan limbah artificial dengan konsentrasi awal 15,9 ppm. Percobaan dilakukan menggunakan sistem kontinyu dan resirkulasi dengan variabel pH 5, 6, 7 dan debit 3, 5, 7 ml/menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penjerapan terbaik terjadi pada pH 5, debit 3 ml/menit dengan kapasitas adsorpsi sebesar 6,382 mg/g EPS-epoksi dan efisiensi removal sebesar 89,2 %.

Kata kunci : lumpur aktif, *extracellular polymeric substances,* epoksi, adsorpsi, khrom

***ABSTRACT***

*Leather tanning industry**produced waste water contained of heavy metal Chrom that can be dangerous for the environment. One of the methods to remove Cr in wastewater was used Extracellular Polymeric Substances (EPS) that extracted from the activated sludge. This research was done with used EPS that immobilized in epoxy resin as adsorbent and used artificial waste water with concentration of 15,9 ppm. This research was done in continuous and recirculation process with variable of pH 5, 6, 7 and the flows were 3, 5, 7 ml/min. The result showed that the best adsorption happened in pH 5, the flow**were 3 ml/min with the adsorption capacity was 6,382 mg/g EPS-epoxy and the removal efficiency was 89,2 %*

*Keywords : activated sludge, extracelullar polymeric substances, epoxy, adsorption, chrom*

**Latar Belakang**

Meningkatnya kegiatan industri di Indonesia memiliki dampak positif bagi perekonomian Indonesia, namun disamping itu, limbah yang ditimbulkan, terutama limbah cair yang mengandung logam berat dapat memberikan dampak negatif bagi manusia dan lingkungan jika tidak dikelola dengan baik. Salah satu industri yang menimbulkan limbah cair logam berat tersebut adalah industri penyamakan kulit yang mengandung Cr3+ dan Cr6+ ( khrom total) sebesar 15,2 mg/L dan untuk Cr6+ adalah 0,7 mg/L (Analisis BPPT, 2012) yang bersifat toksik dan menimbulkan efek pada manusia antara lain rusaknya membran hidung, masalah pernafasan dan keluhan pada kulit (Dojlido, 1993).

Salah satu alternatif untuk mengolah limbah cair yang mengandung logam berat tersebut adalah dengan menggunakan *extracelluler polymeric substances* (EPS) yang diekstraksi dari lumpur aktif (*Activated Sludge*) pengolahan limbah industri karena bakteri mempunyai kemampuan biosorpsi dengan adsorpsi, pertukaran ion, pembentukan kompleks, dan ikatan hidrogen (Salimin, 2011).

Penelitian mengenai penggunaan EPS sebagai biosorben telah banyak dilakukan, antara lain penggunaan EPS terdispersi pada limbah cair yang mengandung uranium dengan sistem batch menghasilkan nilai kapasitas adsorpsi sebesar 59,79 mg/g (Rahmasari, 2011). Sedangkan untuk EPS terimobilisasi dalam Kalsium Alginat juga telah digunakan untuk mengadsorpsi uranium dengan sistem kontinyu menghasilkan kapasitas adsorpsi sebesar 785,33 mg/g (Palupi, 2011). Hal ini menunjukkan bahwa penggunaan EPS terimobilisasi dengan sistem kontinyu lebih efisien dalam mengadsorpsi logam.

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan sebelumnya, maka pada penelitian ini akan dilakukan dengan menggunakan EPS yang diimobilisasikan dengan sistem kontinyu. Bahan yang digunakan untuk mengimobilisasi EPS pada penelitian ini berbeda dari penelitian sebelumnya, yaitu resin epoksi. Sehingga pada penelitian selanjutnya dapat dijadikan acuan untuk penggunaan bahan imobilisasi yang terbaik.

**Metodologi**

**Variabel Penelitian**

1. Variabel Bebas : pH (5, 6, 7) dan Debit (3, 5, 7 ml/menit)
2. Variabel kontrol : temperatur, ukuran butir media, massa media adsorben
3. Variabel terikat : Konsentrasi logam berat khrom total setelah mengalami adsorpsi

**Ekstraksi EPS**

Adsorben yang digunakan pada percobaan ini adalah EPS termobilisasi dalam matriks Epoksi. EPS tersebut didapat dari sentrifugasi lumpur aktif, yaitu dengan cara seperti berikut:

1. Lumpur aktif yang didapat dari pengolahan limbah PT. Unilever Skin dibersihkan dengan cara dicuci dengan air.
2. Setelah dicuci dengan air, kemudian disaring untuk mendapatkan cake (residu).
3. Cake yang didapatkan tersebut dicuci kembali menggunakan air kemudian hasilnya diresuspensi, yaitu dilarutkan dalam air dengan perbandingan volume lumpur dengan aquades 5:1.
4. Hasil resuspensi tersebut dipanaskan dalam oven dengan suhu 800C selama 10 menit.
5. Setelah didinginkan, cake tersebut disentrifugasi pada 6000rpm selama 20 menit dengan suhu 4oC.

Kemudian supernatan hasil ekstraksi dipurifikasi untuk meningkatkan konsentrasi EPS dengan cara:

1. Supernatan hasil ekstraksi ditambah etanol 96% dingin sampai konsentrasi akhirnya 70% dan dibiarkan mengendap selama 8 jam pada suhu 4oC.
2. Endapan yang terbentuk dipisahkan dengan sentrifugasi pada 5000 rpm selama 15 menit dan pellet yang terbentuk merupakan EPS.

**Pembuatan Immobilisasi Sel**

1. Endapan hasil sentrifugasi tahap kedua pada ekstraksi EPS dicampur dengan epoksi dan hardener dengan cara diaduk.
2. Setelah homogen, campuran EPS, epoksi dan hardener dicetak, kemudian didiamkan selama 1 hari hingga mengering.
3. Setelah kering, cetakan tersebut kemudian dihancurkan menggunakan *rocklabs* hingga berbentuk butiran.
4. Hasil dari penghancuran menggunakan rocklab, diayak menggunakan *sieves shaker* hingga diperoleh ukuran 30-40 mesh (0,42-0,59 mm). Ukuran ini berdasarkan pada ukuran media yang sering digunakan pada proses kontinyu yaitu 8-50 mesh (Klei,1982 dalam Hadiwidodo,2008)
5. Masukkan media tersebut ke dalam kolom, dalam hal ini digunakan buret sebagai kolom.

**Limbah Simulasi**

Limbah yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah simulasi yang memiliki karakteristik sama dengan limbah penyamakan kulit, yaitu mengandung logam berat Cr3+ dan Cr 6+ (krom total). Senyawa yang digunakan dalam pembuatan limbah simulasi ini yaitu Cr(NO3)3.9H2O dan K2CrO4 yang dilarutkan dalam 1 L aquades.

**Pelaksanaan Biosorpsi dengan Sistem Kolom**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Running | Debit (ml/menit) | pH  |
| 1 | 3 | 5 |
| 2 | 3 | 6 |
| 3 | 3 | 7 |
| 4 | 5 | 5 |
| 5 | 5 | 6 |
| 6 | 5 | 7 |
| 7 | 7 | 5 |
| 8 | 7 | 6 |
| 9 | 7 | 7 |

**Hasil dan Pembahasan**

**Uji Penjerapan Khrom oleh Epoksi**

Uji penjerapan khrom oleh butiran epoksi dilakukan dengan sistem kontinyu menggunakan buret sebagai kolomnya. Percobaan ini dilakukan pada pH 7, debit 5 mL/menit, serta menggunakan butiran epoksi dengan massa 2 g dan tinggi pada kolom 5 cm sebagai variabel kontrolnya. Adsorben berupa butiran epoksi yang dibuat dari campuran epoksi dan *hardener* dengan perbandingan 1:1 yang kemudian dicetak dan dikeringkan, lalu dihancurkan sampai diameternya sebesar 0,42-0,59 mm. Proses pengaliran limbah pada kolom dilakukan secara resirkulasi. Hasil penjerapan epoksi terhadap logam berat khrom atau konsentrasi khrom terjerap dapat dilihat pada Gambar 4.1 berikut :

Cr terjerap = 1,4 mg/L x 0,005 L/menit x 5 jam x 60 menit/jam = 2,1 mg

Jadi banyaknya khrom yang terjerap adalah 2,1 mg per 2 g epoksi atau 1,05 mg per g epoksi. Dari hasil penjerapan logam berat khrom oleh epoksi, dapat dilihat bahwa kapasitas adsorpsi khrom oleh epoksi adalah sebesar 1,05 mg/g dari konsentrasi awal 15,9 ppm.

**Pengaruh pH Terhadap Penjerapan Logam Berat Cr**

1. Debit 3 ml/menit

Gambar di atas menunjukkan banyaknya khrom terjerap dalam EPS-epoksi pada debit 3 ml/menit. Nilai kapasitas adsorpsi pada debit 3 ml/menit ditunjukkan pada tabel berikut ini :

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ph | Volume | Co-Ce | Massa Biosorben | Cr teradsorb |
| (l) | (mg/L) | (g) | (mg/g EPS-epoksi) |
| 5 | 0,9 | 14,182 | 2 | 6,382 |
| 6 | 0,9 | 7,968 | 2 | 3,585 |
| 7 | 0,9 | 5,804 | 2 | 2,612 |

Contoh perhitungan :

Cr terjerap dalam EPS-epoksi

= $\left(Co-Ce\right) x Q x t $

= $14,182 x\frac{0,003 l}{menit}x 300 menit $

= 12,764 mg/ 2 g = 6,382 mg/g

1. Debit 5 ml/menit

Gambar di atas menunjukkan banyaknya khrom terjerap dalam EPS-epoksi pada debit 5 ml/menit. Nilai kapasitas adsorpsi pada debit 5 ml/menit ditunjukkan pada tabel berikut ini :

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ph | Volume | Co-Ce | Massa Biosorben | Cr teradsorb |
| (l) | (mg/L) | (g) | (mg/g EPS-epoksi) |
| 5 | 1,5 | 6,671 | 2 | 5,003 |
| 6 | 1,5 | 3,950 | 2 | 2,963 |
| 7 | 1,5 | 2,280 | 2 | 1,71 |

Contoh perhitungan :

Khrom terjerap dalam EPS-epoksi

= $\left(Co-Ce\right) x Q x t $

= $6,671 x\frac{0,005 l}{menit}x 300 menit $

= 10,006 mg/ 2 g = 5,003 mg/g

1. Debit 7 ml/menit

Gambar di atas menunjukkan banyaknya khrom terjerap dalam EPS-epoksi pada debit 7 ml/menit. Nilai kapasitas adsorpsi pada debit 7 ml/menit ditunjukkan pada tabel berikut ini :

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ph | Volume | Co-Ce | Massa biosorben | Cr teradsorb |
| (l) | (mg/L) | (g) | (mg/g EPS-epoksi) |
| 5 | 2,1 | 4,599 | 2 | 4,829 |
| 6 | 2,1 | 3,099 | 2 | 3,254 |
| 7 | 2,1 | 1,434 | 2 | 1,506 |

Contoh perhitungan :

Cr terjerap dalam EPS-epoksi

= $\left(Co-Ce\right) x Q x t $

= $4,829 x\frac{0,007 l}{menit}x 300 menit $

= 9,658 mg/ 2 g = 4,829 mg/g

 Gugus karboksil mulai terdeprotonasi dan bermuatan negatif pada pH lebih dari 4. Pada pH 5 logam berat dapat terikat dengan baik karena pada pH tersebut gugus karboksilat bermuatan negatif (R-COO-) sehingga dapat menarik ion logam positif dan mengikatnya. Peningkatan pH akan mengakibatkan terbentuknya Cr(OH)3 dan Cr(OH)4- sehingga akan terjadi tolak menolak antara gugus karboksilat yang bermuatan negatif dengan Cr(OH)4- sehingga proses adsorpsi semakin berkurang.

**Pengaruh Debit terhadap Kapasitas Adsorpsi**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Debit (ml/ menit) | Volume (l) | co-ce (mg/l) | Massa Biosorben(g) | Cr teradsorp (mg/g EPS-Epoksi) |
| 3 | 0,9 | 14,182 | 2 | 6,382 |
| 5 | 1,5 | 6,671 | 2 | 5,003 |
| 7 | 2,1 | 4,599 | 2 | 4,829 |

Tabel di atas dapat dilihat bahwa nilai kapasitas adsorpsi terbesar terjadi pada debit 3 ml/menit, yaitu sebesar 6,382 mg/g EPS-Epoksi, sedangkan untuk debit 5 dan 7 ml/menit berturut-turut adalah 5,003 dan 4,829 mg/g EPS-Epoksi. Dari hasil tersebut menunjukkan bahwa semakin besar debit, maka semakin kecil kapasitas adsorpsinya. Hal ini disebabkan karena pada saat penggunaan debit 3 ml/menit, waktu kontak antara logam Cr dan biosorben EPS-Epoksi pada kolom adsorben lebih lama dibandingkan dengan pada saat debit 5 ml/menit dan 7 ml/menit. Sehingga logam berat Cr dapat terjerap pada seluruh permukaan adsorben.

**Efisiensi Penyisihan Cr**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ph | Volume | Massa Adsorben | Co-Ce | Efisiensi Penyisihan  |
| (l) | (g) | (mg/l) | (%) |
| 5 | 0,9 | 2 | 14,182 | 89,20 |
| 6 | 0,9 | 2 | 7,968 | 50,11 |
| 7 | 0,9 | 2 | 5,804 | 36,50 |
| 5 | 1,5 | 2 | 6,601 | 41,52 |
| 6 | 1,5 | 2 | 3,950 | 24,84 |
| 7 | 1,5 | 2 | 2,280 | 14,34 |
| 5 | 2,1 | 2 | 15,9 | 11,301 |
| 6 | 2,1 | 2 | 15,9 | 12,801 |
| 7 | 2,1 | 2 | 15,9 | 14,466 |

$$\%penyisihan Cr=\frac{(Co-Ce)}{Co}$$

$$\%penyisihan Cr=\frac{(15,9-1,718)}{15,9}x100\%$$

 = 89,2 %

**Kesimpulan dan Saran**

**Kesimpulan**

1. Kapasitas adsorpsi maksimum EPS-Epoksi dalam penjerapan logam Cr dengan massa biosorben EPS-Epoksi 2 gam dan konsentrasi awal 15,9 ppm adalah 6,382 mg/g biosorben EPS-Epoksi yang terjadi pada pH 5 dan debit 3 ml/menit.
2. Efisiensi penyisihan maksimum logam Cr oleh biosorben EPS-Epoksi adalah sebesar 89,2 % pada pH 5 dan debit 3 ml/menit.
3. pH dan debit memiliki pengaruh dalam proses adsorpsi Cr oleh EPS-epoksi.

**Saran**

Percobaan penjerapan logam Cr oleh EPS-Epoksi perlu diulang dengan menggunakan rasio antara epoksi dan hardener kurang dari 1 untuk memperoleh nilai porositas biosorben yang optimum. Dengan memperbesar nilai porositas, larutan dapat menembus padatan biosorben untuk memperbesar kontak muka antara Cr dengan gugus fungsional EPS, sehingga dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi Cr pada biosorben.

**Daftar Pustaka**

Aningrum, S. 2006. *Optimalisasi Jerapan Kromium Trivalen oleh Zeolit Lampung dengan Metode Lapik Tetap dan Perlakuan Kromium Limbah Penyamakan Kulit.* Bogor : IPB

Anonim. 1995. *Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No.51 Tahun 1995 mengenai* *Baku Mutu Limbah Cair bagi Kegiatan Industri.* Jakarta : Kementrian Lingkungan Hidup

Anonim. 1998. *Standard Methods : For The Examination of Water And Wastewater.* Washington : APHA

Day, R.A. dan A.L. Underwood. 1986. *Analisis Kimia Kuantitatif Edisi Kelima.* Jakarta : Erlangga

Djolido, J.R. dan A.G. Best. 1993. *Chemistry of Water and Water Pollution.* New York : Ellis Harwood Limited

Eckenfelder, W.W. 2000. *Industrial Water Pollution Control, Third Edition.* New York : Mc. Graw Hill Book Company

Ewing, G.W. 1975. *Instrumental Methods of Chemical Analysis.* Tokyo : Mc Graw Hill Book Company

Fessenden, R.J. dan J.S. Fessenden. 1986. *Kimia Organik Jilid 1 Edisi Ketiga.* Jakarta : Erlangga

Gadd, G.M., J.C. Fry, R.A. Herbert, C.W. Jones, dan I.A.W. Craik I.A.W . 1992. *Microbial Control of Pollution*. Cambridge : Press Syndicate of The University of Cambridge

Hadiwidodo, M. 2008. *Penggunaan Abu Sekam Padi Sebagai Adsorben dalam Pengolahan Air Limbah yang Mengandung Logam Cu*. Teknik. Vol. 29 No.1 (2008). ISSN 0852-1697. Semarang : UNDIP

 <http://ejournal.undip.ac.id/index.php/teknik/article/view/1912/1674>

Herlina. 2011. *Studi Biosorpsi Logam Uranium, Thorium, dan Timbal menggunakan Extracellular Polymeric Substances Terdispersi.* Semarang : UNDIP

Hoa, P.T. 2002. *Effect of Nutrients on Extracellular Polymeric Substance Production and Sludge Characteristics.* Thailand : Asian Institute of Technology

Komari, N., T. Rochman, dan Y. Anjang. 2008. *Penggunaan Biomassa Aspergillus niger Sebagai Biosorben Cr (III).* Sains dan Terapan Kimia. Vol.2 No.1 (2008). Lampung : Unlam

<http://jurnal.pdii.lipi.go.id/admin/jurnal/2108113.pdf>

Paul, A.K. dan A. Pal. 2008. *Microbial Extracellular Polymeric Substances : Central Elements in Heavy Metal Bioremediation.* Indian J. Microbial 48:49-64. Kolkata : University of Calcutta

Palupi, M.N.2011. *Studi Biosorpsi Uranium Menggunakan Extracellular Polymeric Substances yang Diimobilisasi pada Calsium Alginate.* Semarang : UNDIP

Rahmasari, A.P. 2011. *Studi Biosorpsi Uranium Menggunakan Extracellular Polymeric Substances yang Diekstraksi dari Lumpur Aktif.* Semarang : UNDIP

Reynolds, T.D. 1982. *Unit Operations and Processes in Environmental Engineering*. California : Wadsworth, Inc.

Salimin, Z. dan Wati. 2008. *Pemadatan Sludge Hasil Proses Biooksidasi Limbah Organik dari Pemurnian Asam Fosfat menggunakan Bahan Matriks Epoksi.* Tangerang : BATAN

Salimin, Z., Junaidi, dan S. Purnomo. 2011. *Penggunaan Biosorben Extracelluler Polymeric Substance Terimobilisasi pada Kalsium Alginat untuk Penyisihan Uranium*. Tangerang : BATAN

Tchobanoglous, G., F.L. Burton, dan H.D. Stensel. 2003. *Wastewater Engineering Treatment and Reuse Fourth Edition.* New York : Mc Graw Hill Book Company.

Tian, Y. 2008. *Behaviour of Bacterial Extracellular Polymeric Substances from Activated Sludge : a review.* Int. J. Environment and Pollution, Vol. 32, No.1. China : Harbin Institute of Technology