

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan industri di Indonesia saat ini telah mengalami kemajuan yang semakin pesat. Perkembangan industri yang sangat pesat di samping berdampak positif terhadap perkembangan ekonomi dan kesejahteraan masyarakat, juga menimbulkan dampak negatif berupa pencemaran lingkungan. Dampak negatif ini terjadi ketika tidak ada penanganan serius terhadap limbah yang dihasilkan, sehingga lingkungan yang berada di sekitar industri tersebut tercemar. Limbah aktivitas industri yang dapat mencemari lingkungan dapat berupa limbah cair, padat dan gas.

Limbah cair pada industri dapat memberikan kontribusi terhadap pelepasan logam berat beracun di dalam air melalui berbagai cara seperti melalui *runoff*, langsung dikeluarkan ke badan air, dan air lindi ke lapisan air tanah. Secara umum logam berat masuk ke lingkungan dengan dua cara yaitu secara natural dan antropogenik. Terlepasnya logam secara natural terjadi karena adanya pelapukan sedimen akibat cuaca, erosi dan aktivitas vulkanik. Sedangkan secara antropogenik diakibatkan oleh aktivitas manusia seperti pertambangan, peleburan, penggunaan pestisida, pelapisan logam, dll (Ali *et al.*, 2013).

Logam-logam berat yang terlarut dalam badan perairan pada konsentrasi tertentu akan terakumulasi dalam sedimen dan bertambah sejalannya waktu. Hal tersebut dapat menjadi sumber racun bagi kehidupan air dan dapat membahayakan makhluk hidup terutama manusia apabila masuk ke dalam rantai makanan. Logam berat seperti timbal, kadmium, tembaga, arsenik, nikel, kromium, seng dan merkuri dapat berpindah dari lingkungan ke organisme satu ke organisme yang

lain melalui rantai makanan (Yalcin dkk, 2008). Senyawa logam tersebut mempunyai sifat yang tidak mudah terurai sehingga senyawa logam disebut sebagai polutan yang memiliki tingkat toksisitas tinggi. Salah satu logam berat yang perlu perhatian khusus adalah Cd (kadmium).

Kadmium merupakan logam yang termasuk ke dalam kelompok logam-logam golongan V-A pada tabel periodik, mempunyai nomor atom (NA) 48 dengan berat atom (BA) 112,41. Karakteristik kadmium adalah berwarna putih keperakan seperti logam aluminium, lunak, mengkilap, tidak larut dalam basa, mudah bereaksi, dapat menghasilkan kadmium oksida apabila dipanaskan dan mempunyai sifat tahan panas serta korosi. Kadmium digunakan untuk elektrolisis, enamel, plastik, dan bahan pigmen untuk industri cat (Widowati dkk, 2008). Kadmium di perairan umumnya dalam bentuk ion-ion yang terhidrasi, garam-garam klorida, terkomplekskan dengan ligan organik atau membentuk kompleks dengan ligan organik (Weiner, 2008).

Kadmium yang terlepas ke lingkungan dapat memberikan dampak buruk bagi makhluk hidup. Pada konsentrasi 200 $\mu\text{g/l}$ dapat menyebabkan keracunan pada ikan yang tentunya akan mempengaruhi makhluk hidup yang lain seperti manusia karena kadmium yang terkandung di satu organisme akan berpindah ke organisme lain melalui rantai makanan. Hal ini dikarenakan kadmium mengalami proses biotransformasi dan bioakumulasi dalam organisme hidup seperti tumbuhan, hewan serta manusia. Keracunan kadmium bersifat akut dan kronis serta dapat menyebabkan rusaknya ginjal, paru-paru, sistem reproduksi, kekurangan darah, kerapuhan tulang dan penyebab kanker (Palar, 2008).

Pemerintah Indonesia melakukan berbagai upaya untuk meminimalisir terjadinya kontaminasi logam berat di lingkungan, seperti membuat regulasi yang mengatur tentang pembuangan limbah ke badan air. Regulasi yang mengatur hal tersebut adalah Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 5 Tahun 2014 dan Peraturan Gubernur Jawa Timur Nomor 72 Tahun 2013. Menurut Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 5 Tahun 2014 tentang Baku Mutu Air Limbah, kadar maksimum kadmium (Cd) air limbah yang dibuang ke badan air sebesar 0.05 mg/L untuk golongan I (badan air kelas I, II, III, dan air laut) dan 0,1 mg/L untuk golongan II (badan air kelas IV). Kadar kadmium yang melebihi baku mutu, sifatnya sangat berbahaya apabila langsung dibuang ke badan air tanpa pengolahan terlebih dahulu, sehingga perlu adanya pengolahan lebih lanjut guna menghilangkan keberadaannya dalam lingkungan khususnya perairan.

Pengolahan limbah cair untuk menghilangkan kadar logam berat dapat dilakukan dengan beberapa metode, yaitu dengan proses secara fisika seperti penyaringan, flotasi, filtrasi, adsorpsi, *reverse osmosis*; secara kimia seperti koagulasi flokulasi serta pertukaran ion; dan secara biologi yang memanfaatkan mikroorganisme (Asmadi, 2011). Adsorpsi adalah proses akumulasi adsorbat pada permukaan adsorben yang disebabkan oleh gaya tarik antar molekul adsorbat dengan permukaan adsorben. Interaksi yang terjadi pada molekul adsorbat dengan permukaan adsorben kemungkinan diikuti lebih dari satu interaksi, tergantung pada struktur kimia dari masing-masing komponen (Palar, 2008). Adsorben merupakan zat padat yang dapat menyerap komponen tertentu dari suatu fase fluida berupa bahan yang sangat berpori. Pori pada adsorben digunakan sebagai tempat untuk berlangsungnya proses adsorpsi (Saragih, 2008).

Adsorben yang digunakan untuk menurunkan kadar logam berat pada limbah cair terbagi menjadi dua yaitu adsorben kelompok polar seperti silika gel, alumina aktif, dan zeolit; serta non polar seperti polimer adsorben dan karbon aktif (Saragih, 2008). Belakangan ini banyak penelitian terdahulu yang menggunakan alternatif adsorben dengan sifat yang ramah lingkungan, murah dan tidak menghasilkan zat pencemar yang baru yaitu adsorben alami seperti sekam padi, kulit pisang, kulit singkong, sabut kelapa, dan serbuk kayu. Bahan-bahan tersebut tergolong dalam bahan biomaterial dan dapat digunakan sebagai adsorpsi ion logam karena mengandung gugus fungsi protein, polisakarida, karboksilat, hidroksil, gugus sulfhidril dan biopolimer lain yang terdapat pada sel atau dinding sel (Puspitasari, 2009). Selain itu, jenis adsorben lain yang dapat digunakan untuk mengadsorpsi logam berat adalah selulosa dan lignin. Selulosa dan lignin memiliki gugus fungsi yang dapat melakukan pengikatan dengan ion logam, diantaranya adalah gugus karboksil dan hidroksil (Herwanto & Santoso, 2006).

Serbuk kayu merupakan limbah penggergajian yang berasal dari industri mebel. Di Indonesia kurang lebih sebanyak 6 juta ton limbah penggergajian dihasilkan setiap tahunnya (Sari dkk, 2009). Limbah tersebut belum dimanfaatkan secara maksimal karena kebanyakan masih ditumpuk dan dibuang ke sungai, sehingga menimbulkan pencemaran lingkungan. Oleh karena itu, perlu dilakukan penanganan salah satunya adalah dengan memanfaatkan limbah serbuk kayu menjadi adsorben, mengingat limbah penggergajian kayu merupakan salah satu energi biomassa alternatif pengganti energi fosil yang berpotensi besar di Indonesia. Serbuk kayu yang mudah dan banyak dijumpai adalah kayu mahoni karena kayu mahoni banyak digunakan dalam industri pengolahan kayu di

Indonesia. Komponen struktural serbuk gergaji kayu mahoni adalah selulosa 47,26%, hemiselulosa 27,37%, holoselulosa 74,63% dan lignin 25,82% (Santoso, 2016). Kayu mahoni juga memiliki serat lurus dan terpadu serta memiliki tekstur halus dan berpori. Adanya kandungan selulosa dan lignin pada serbuk gergaji kayu mahoni tersebut dapat berpotensi digunakan sebagai adsorben untuk menurunkan kadar logam berat karena mengandung gugus karboksil dan hidroksil.

Bahan biomaterial lain yang dapat dimanfaatkan sebagai adsorben adalah kulit singkong. Kulit singkong merupakan limbah dari hasil pengupasan pengolahan produk pangan berbahan dasar umbi singkong. Di Indonesia setiap kilogram umbi singkong dapat menghasilkan 15-20% kulit singkong, artinya produksi kulit singkong adalah sebesar 8-15% dari berat umbi yang dikupas (Rahmawati, 2015). Banyaknya kulit singkong yang dihasilkan ini diharapkan dapat meningkatkan nilai ekonomis dengan cara memanfaatkan kulit singkong sebagai bahan yang mampu mengurangi kadar logam berat berbahaya (Hasrianti, 2015). Kulit singkong memiliki kandungan protein, selulosa, non-reduksi, dan serat kasar yang tinggi HCN (asam sianida). Komponen-komponen tersebut mengandung gugus –OH, NH₂, -SH, dan –CN yang dapat mengikat logam. Menurut Ankanbi (2007), kulit singkong mengandung C (karbon) 59,31%, H (hidrogen) 9,78%, O (oksigen) 28,74%, 35 N (nitrogen) 2,06%, S (sulfur) 0,11% dan H₂O (air) 11,4%. Adanya kandungan selulosa dan lignin serta gugus –OH pada kulit singkong tersebut dapat berpotensi digunakan sebagai adsorben untuk menurunkan kadar logam berat.

Bahan alam yang juga dapat dimanfaatkan sebagai adsorben adalah bentonit. Bentonit merupakan lempung (*clay*) yang mengandung montmorillonit di dalam dunia perdagangan dan termasuk kelompok *dioktahedral* (Puslitbang Tekmira, 2005). Bentonit memiliki lapisan yang terdiri dari lembar silika tetrahedral dengan ikatan Si – O – Si bersudut 180^0 dan bidang dasar terdiri dari gugus OH yang terikat dalam silika tetrahedron (Tolstoy, *et al.*, 2003). Bentonit mempunyai sifat mengadsorpsi karena ukuran partikel koloidnya yang sangat kecil dan memiliki kapasitas permukaan ion yang tinggi (Teplitskiy & Kourmev, 2005).

Penelitian tentang pemanfaatan limbah serbuk gergaji kayu mahoni sebagai adsorben logam berat telah dilakukan oleh Lelifajri (2010), menggunakan 0,5 gram serbuk gergaji kayu mahoni dalam 50 ml larutan Cu (II) dengan beberapa variasi perlakuan yaitu pH 3, 4, 5, 7, dan 9; waktu kontak 15, 20, 30, 40 dan 50 menit; konsentrasi logam 5, 10, 15, 20, dan 25 ppm. Pada penelitian tersebut didapatkan pH optimum sebesar pH 6 dengan waktu kontak selama 30 menit pada konsentrasi logam 20 ppm. Tingkat efisiensi penyerapan logam Cu (II) adalah 99,3%.

Penelitian tentang pemanfaatan kulit singkong sebagai adsorben logam berat sudah dilakukan oleh Suprpti dkk (2015), dengan perlakuan variasi massa adsorben yaitu 1 gram; 1,5 gram; dan 2 gram pada waktu kontak 20,40, 60 dan 80 menit. Pada penelitian tersebut didapatkan bahwa penyerapan terbaik logam Pb (II) adalah dengan massa adsorben 1,5 gram dan waktu kontak 80 menit dengan jumlah ion teradsorpsi sebesar 2,0152 mg/L dan efisiensi penyerapan ion logam Pb (II) 20,151%.

Penelitian tentang penggunaan bentonit sebagai adsorben logam berat sudah dilakukan oleh Bath dkk (2012), menggunakan variasi perlakuan yang pertama 3 gram bentonit aktif (0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2 M) dalam 200 ml larutan Cu 100 ppm yang diaduk dengan kecepatan 100 rpm selama 2 jam. Kedua adalah dalam 200 ml larutan Cu ditambahkan bentonit 1, 2, 3, 4 dan 5 gram dengan kecepatan pengadukan 100 rpm selama 1, 2, 3, dan 4 jam. Ketiga adalah dibuat larutan logam Cu 100, 150, 200, 250, 300 dan 350 ppm pada volume 200 ml kemudian ditambahkan bentonit dengan konsentrasi dan berat optimum. Pada penelitian tersebut didapatkan bahwa untuk mengadsorpsi logam Cu digunakan bentonit dengan aktivasi HCl 1,6 M dengan berat 4 gram selama 2 jam dan didapatkan efektifitas penyerapan sebesar 99,16%.

Penggunaan biomassa untuk dijadikan adsorben tidak hanya terbatas pada satu jenis saja, tetapi bisa menggunakan campuran antara satu biomassa dengan biomassa yang lainnya, seperti penelitian yang sudah dilakukan oleh Sukarta (2014), menggunakan campuran arang aktif tempurung kelapa sawit dan tongkol jagung sebagai adsorben logam berat pada limbah batik. Adsorben dimasukkan ke dalam sampel limbah 150 ml, kemudian ditambahkan 5 ml HNO_3 1% dan didestruksi dengan pemanas listrik hingga volume 20 ml kemudian diencerkan dengan aquademin sampai volume menjadi 50 ml. Variasi perlakuan yang dilakukan adalah waktu 30, 60, dan 90 menit serta bobot adsorben 1,2; 0,5; dan 1 gram. Didapatkan hasil bahwa waktu kontak optimum dengan logam selama 90 menit dan bobot adsorben 1 gram. Efektifitas penyerapan terhadap logam Fe dan Cu pada adsorben yang teraktivasi KOH 30% secara berturut-turut yaitu 63,32% dan 79,15%.

Penelitian tentang penggunaan biomassa dengan bentonit secara bersamaan sebagai adsorben sudah dilakukan oleh Sumayya (2017), menggunakan campuran bentonit dan eceng gondok dengan perlakuan variasi berat dan aktivasi pada 10 ppm larutan Pb. Waktu kontak antara adsorben dengan larutan logam adalah 60 menit pada kecepatan pengadukan 200 rpm. Didapatkan hasil bahwa berat total adsorben terbaik adalah 8 gram dengan efisiensi penjerapan 99,990% pada adsorben yang teraktivasi. Adsorben yang tidak teraktivasi efisiensi penjerapannya sebesar 82,050%.

Penelitian terkait penggunaan serbuk gergaji kayu mahoni, kulit singkong dan bentonit secara bersamaan yang dimanfaatkan sebagai adsorben dalam menurunkan kadar logam berat masih belum ada. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan penelitian tentang adsorpsi logam Cd (II) menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni dan kulit singkong dengan bentonit pada limbah cair sintesis untuk mendapatkan tingkat efisiensi terbaik dalam menurunkan kadar logam berat Cd (II). Variasi perlakuan yang digunakan adalah variasi rasio massa campuran adsorben, variasi pH, dan waktu kontak. Disamping itu juga akan dipelajari karakteristik adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni dan kulit singkong dengan bentonit menggunakan analisis *Fourier Transform Infrared* (FTIR), dan *pH Point of Zero Charge* (pH_{pzc}).

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Apakah ada perbedaan efisiensi adsorpsi logam Cd (II) pada limbah cair sintesis menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni

- (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit berdasarkan variasi rasio massa campuran serta berapa rasio massa campuran optimumnya?
2. Bagaimana karakteristik adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit sebelum dan sesudah adsorpsi berdasarkan analisis *Fourier Transform Infrared* (FTIR), dan pH *Point of Zero Charge* (pH_{pzc})?
 3. Apakah ada perbedaan efisiensi adsorpsi logam Cd (II) pada limbah cair sintesis menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit berdasarkan variasi pH serta berapa nilai optimumnya?
 4. Apakah ada perbedaan efisiensi adsorpsi logam Cd (II) pada limbah cair sintesis menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit berdasarkan variasi waktu kontak serta berapa nilai optimumnya?
 5. Bagaimana model kinetika adsorpsi yang terjadi saat penjerapan logam Cd (II) pada limbah cair sintesis menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit?

1.3 Asumsi Penelitian

Pada penelitian ini diasumsikan bahwa adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit dapat mereduksi logam Cd (II). Hal ini dikarenakan serbuk gergaji

kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King) dan kulit singkong (*Manihot esculenta*) mengandung selulosa dan lignin yang cukup tinggi. Selulosa dan lignin memiliki kemampuan dalam mengadsorpsi logam berat Cd (II) karena memiliki ikatan OH yang cukup banyak. Bentonit memiliki ukuran partikel koloid yang sangat kecil dan memiliki kapasitas permukaan ion yang tinggi, sehingga mampu mengadsorpsi ion logam berat Cd (II). Faktor-faktor yang dapat mempengaruhi proses adsorpsi logam Cd (II) adalah pH, dan waktu kontak. Penurunan kadar logam Cd (II) yang optimum berlangsung pada kondisi nilai pH, dan waktu kontak yang paling optimal.

1.4 Hipotesis

Hipotesis statistik dari penelitian ini terdiri dari:

H₀₁ : Tidak ada perbedaan efisiensi adsorpsi logam Cd (II) pada limbah cair sintesis menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit berdasarkan variasi rasio massa campuran.

H_{a1} : Ada perbedaan efisiensi adsorpsi logam Timbal (II) pada limbah cair sintesis menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit berdasarkan variasi rasio massa campuran.

H₀₂ : Tidak ada perbedaan efisiensi adsorpsi logam Cd (II) pada limbah cair sintesis menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit berdasarkan variasi pH.

H_{a2} : Ada perbedaan efisiensi adsorpsi logam Timbal (II) pada limbah cair sintesis menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit berdasarkan variasi pH.

H₀₃ : Tidak ada perbedaan efisiensi adsorpsi logam Cd (II) pada limbah cair sintesis menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit berdasarkan variasi waktu kontak.

H_{a3} : Ada perbedaan efisiensi adsorpsi logam Timbal (II) pada limbah cair sintesis menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit berdasarkan variasi waktu kontak.

1.5 Tujuan

Tujuan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Mengetahui perbedaan efisiensi adsorpsi logam Cd (II) pada limbah cair sintesis menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit berdasarkan variasi rasio massa campuran serta berapa rasio massa campuran optimumnya.
2. Mengetahui karakteristik adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit sebelum dan sesudah adsorpsi pada limbah cair sintesis berdasarkan

analisis *Fourier Transform Infrared* (FTIR), dan pH *Point of Zero Charge* (pH_{pzc}).

3. Mengetahui perbedaan efisiensi adsorpsi logam Cd (II) pada limbah cair sintesis menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit berdasarkan variasi pH serta mengetahui nilai optimumnya.
4. Mengetahui perbedaan efisiensi adsorpsi logam Cd (II) pada limbah cair sintesis menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit berdasarkan variasi waktu kontak serta mengetahui nilai optimumnya.
5. Mengetahui model kinetika adsorpsi yang terjadi saat penjerapan logam Cd (II) pada limbah cair sintesis menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit.

1.6 Manfaat

Manfaat dari penelitian ini adalah dapat memberikan informasi mengenai adanya alternatif teknologi dalam penyisihan logam Cd (II) pada limbah cair industri dengan metode adsorpsi menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit. Penelitian ini juga memberikan informasi terkait tingkat efisiensi penyisihan logam Cd (II) menggunakan adsorben campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit pada variasi pH, dan waktu kontak serta mengetahui berapa nilai

optimumnya. Dengan adanya informasi dari penelitian ini, diharapkan dapat digunakan sebagai alternatif dalam pengolahan limbah cair industri seperti limbah cair industri elektroplating terutama yang mengandung ion logam Cd (II).

1.7 Batasan Penelitian

Adsorben yang digunakan dalam penelitian ini terdapat dua jenis yaitu campuran serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King) dan kulit singkong (*Manihot esculenta*); serta serbuk gergaji kayu mahoni (*Swietenia macrophylla* King), kulit singkong (*Manihot esculenta*) dan bentonit yang dijadikan pasta kemudian dikeringkan pada suhu 110°C selama 24 jam. Adsorben dengan tingkat penyerapan terbaik pada penelitian pendahuluan akan digunakan sebagai percobaan adsorpsi ion logam Cd (II) pada limbah cair sintesis dengan variasi pH, dan waktu kontak.