

PEMANFAATAN LIMBAH KULIT JAGUNG (*Zea mays L.*) SEBAGAI ADSORBEN LOGAM KADMIUM DALAM LARUTAN

Aliyatul Farida, Sinta Ariyani, Nanik Erma Sulistyaningsih dan Laeli Kurniasari*

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Wahid Hasyim
Jl. Menoreh Tengah X/22, Sampangan, Semarang 50236.

*Email: laelikurniasari@unwahas.ac.id

Abstrak

Kadmium (Cd) menjadi salah satu logam berat yang berbahaya di perairan dan bersifat toksik tinggi setelah merkuri. Sumber pencemar Cd terdapat pada limbah cair industri cat, industri peleburan dan lain-lain. Salah satu cara untuk mengurangi kadar Cd yaitu dengan adsorpsi menggunakan serbuk kulit jagung (*Zea mays L.*). Akan tetapi pada kulit jagung diperlukan aktivasi untuk mendapatkan kulit jagung dengan kemampuan adsorpsi tinggi. Aktivasi bertujuan memodifikasi bagian permukaan adsorben sehingga dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi. Proses adsorpsi dipengaruhi berbagai variabel diantaranya pH, dan waktu kontak. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh aktivasi, pH, dan waktu kontak proses adsorpsi Cd oleh kulit jagung. Metode penelitian ini meliputi 3 tahap, tahap preparasi adsorben, proses aktivasi, dan optimasi proses adsorpsi. Proses aktivasi dilakukan dengan variasi HCl-NaOH, NaOH, HNO₃, NaOH-HNO₃, adapun variabel pH dilakukan pada pH 5, 6, 7, 8, 9 dan variasi waktu kontak pada 10, 20, 30, 40, 50 menit. Analisa FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsional kulit jagung dan untuk mengetahui kemampuan adsorpsi kulit jagung terhadap Cd dilakukan analisa AAS. Hasil percobaan diperoleh aktivasi terbaik pada aktivasi NaOH-HNO₃, pH maksimum 8, dan waktu kontak maksimum 40 menit. Kondisi tersebut menghasilkan efisiensi adsorpsi sebesar 88,31% dengan kapasitas adsorpsi 0,8135 mg/g adsorben.

Kata kunci: adsorpsi, kulit jagung, kadmium

1. PENDAHULUAN

Industri di Indonesia dari tahun ke tahun mengalami perkembangan yang signifikan. Seiring berkembangnya industri tersebut menyebabkan meningkatnya kuantitas limbah yang dibuang ke lingkungan yang dapat menimbulkan penyakit pada manusia dan juga mengurangi nilai estetika lingkungan. Pencemaran lingkungan oleh logam berat menjadi masalah yang cukup serius seiring dengan penggunaan logam berat dalam bidang industri yang semakin meningkat (Rahman, 2012).

Kadmium (Cd) merupakan salah satu logam berat yang keberadaannya berbahaya di perairan. Sumber-sumber pencemaran Cd diantaranya terdapat pada limbah cair industri cat, minuman ringan, industri peleburan, pelapisan logam, dan lain-lain. Kadmium termasuk dalam logam berat bersifat toksik tinggi setelah merkuri. Akibat dari sifat toksisitas logam ini maka kadarnya dalam perairan juga harus sangat kecil. Berdasarkan Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001 tentang Kualitas Air kadar untuk logam Cd dalam perairan adalah 0,01 ppm. Kadmium dapat menyebabkan penyakit akut dan berbahaya bagi manusia, seperti kerusakan

ginjal, *emphyseme*, hipertensi, dan lain-lain (Sembiring, 2008).

Menimbang bahaya dan kerugian yang ditimbulkan oleh cemaran logam berat Cd, maka perlu dilakukan pengolahan limbah cair yang mengandung Cd. Cara pengolahan yang mudah, umum, ekonomis serta dapat diregenerasi adalah adsorpsi. Adsorpsi merupakan salah satu metode yang digunakan untuk menghilangkan zat pencemar dari air limbah. Adsorben dapat dibuat dengan bahan yang mengandung selulosa. Hasil studi menyatakan bahwa material-material yang mengandung selulosa dapat digunakan untuk mengolah limbah logam berat (Igwe, dkk, 2005). Salah satu limbah pertanian yang mengandung selulosa dan dapat dimanfaatkan sebagai adsorben adalah kulit jagung.

Berdasarkan Biro Pusat Statistik (2014), Produksi jagung tahun 2014 diperkirakan sebanyak 19,13 juta ton pipilan kering atau mengalami kenaikan sebanyak 0,62 juta ton (3,33 persen) dibandingkan tahun 2013. Dampak dari banyaknya jagung yang dikonsumsi menyebabkan bertambahnya limbah kulit jagung. Disisi lain, kulit jagung merupakan bahan yang bersifat biodegradable sehingga aman untuk lingkungan.

Penelitian Igwe dan Abia (2005) menunjukkan adsorben dari kulit jagung tanpa aktivasi mempunyai kemampuan adsorpsi rendah terhadap Cd yaitu sebesar 456,7 mg/g, sehingga diperlukan aktivasi untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi. Aktivasi adsorben kulit jagung dengan karboksimetilasi telah dilakukan oleh igwe dan Abia (2005) dan mempunyai kemampuan adsorpsi yaitu 215 mg Cd/g adsorben. Hasil tersebut lebih rendah bila dibandingkan adsorben kulit jagung tanpa aktivasi. Hal tersebut dikarenakan gugus karboksimetil menambah persaingan untuk situs adsorpsi. Berdasarkan hal tersebut maka pada penelitian ini akan dilakukan adsorpsi dengan aktivasi HCl-NaOH, NaOH, HNO₃, dan NaOH-HNO₃. Aktivasi bertujuan untuk memodifikasi bagian permukaan adsorben (Gautam dkk, 2014), karena kapasitas adsorpsi dipengaruhi oleh luas permukaan, ukuran pori, jumlah pori, dan adanya gugus fungsi pada permukaan sehingga dengan adanya aktivasi diharapkan dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi.

2. METODOLOGI

Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode eksperimental laboratoris dan larutan limbah Cd yang digunakan berupa larutan limbah Cd sintesis. Secara garis besar rangkaian penelitian yang dilakukan meliputi 3 tahap yaitu persiapan bahan baku, proses aktivasi dan optimasi proses adsorpsi.

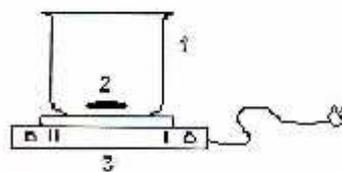
2.1. Waktu dan Tempat penelitian

Penelitian dilaksanakan pada bulan Juli 2017 – November 2017 di Laboratorium Operasi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Wahid Hasyim Semarang.

2.2. Alat dan Bahan penelitian

Alat utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah *magnetic stirrer* (Gambar 1). Alat lain yang digunakan dalam penelitian ini yaitu blender, timbangan analitik, oven, cawan porselin, pH meter, cawan porselin, peralatan gelas. Analisa hasil adsorpsi menggunakan spektrofotometer serapan atom (AAS) dan analisa selulosa dalam kulit jagung menggunakan FTIR.

Bahan utama pada penelitian ini adalah kulit jagung yang diperoleh dari desa Candisari kecamatan Mranggen. Bahan-bahan lain yang digunakan adalah Cd(CH₃COOH)₂, NaOH, HCl, HNO₃, kertas saring, aquades.



Gambar 1. Alat Adsorpsi

Keterangan:

1. Beaker glass
2. Larutan logam, adsorben dan magnetic stirrer
3. Kompor listrik

2.3. Preparasi adsorben

Kulit jagung dicuci bersih kemudian diangin-anginkan pada suhu ruang. Selanjutnya dilakukan pengeringan menggunakan oven pada suhu 50 C selama 24 jam. Kulit jagung yang telah kering diblender sampai halus kemudian diayak dengan ukuran 100 mesh.

2.4. Optimasi Proses Adsorpsi

Serbuk kulit jagung di aktivasi sesuai variasi aktivasi yaitu HCl-NaOH (Mandasari dkk, 2016), NaOH (Wahyuni, 2014), HNO₃ (Marshall dan Mitchell, 1996), NaOH-HNO₃ (Safrianti, 2012). Kemudian sebanyak 0,25 g adsorben kulit jagung teraktivasi ditambahkan kedalam 25 ml larutan Cd. Larutan diaduk menggunakan pengaduk isothermal. pH awal larutan diatur pada pH sesuai variabel 5,6,7,8,9 menggunakan larutan NaOH dan CH₃COOH, dan pada waktu kontak (menit) 10, 20, 30, 40, 50. Pada akhir kesetimbangan, adsorben disaring menggunakan kertas saring Whatman no 41. Konsentrasi logam pada filtrat dianalisa menggunakan AAS.

Data yang diperoleh dari setiap run percobaan adalah data konsentrasi akhir ion logam dalam larutan (C_e). Jumlah ion logam yang teradsorpsi pada kesetimbangan ditentukan menggunakan persamaan (1) kesetimbangan massa:

$$Q = \frac{V(C_0 - C_a)}{m} \quad (1)$$

Dimana Q adalah konsentrasi ion logam yang teradsorpsi dalam adsorben kulit jagung teraktivasi (mg ion logam /g adsorben), V adalah volume awal larutan logam (L), C₀ adalah konsentrasi awal ion logam (mg/L), C_a adalah konsentrasi kesetimbangan atau konsentrasi akhir ion logam, dan m adalah berat adsorben yang digunakan (gram). Persentase

adsorpsi (efisiensi adsorpsi) dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$\%E = \frac{C_0 - C_a}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

2.5. Analisis Gugus Fungsional Adsorben

Analisis gugus fungsional adsorben dilakukan dengan uji *Fourier Transform InfraRed* (FTIR). Uji FTIR pada adsorben dimaksudkan untuk mengetahui gugus fungsi yang terkandung dalam adsorben.

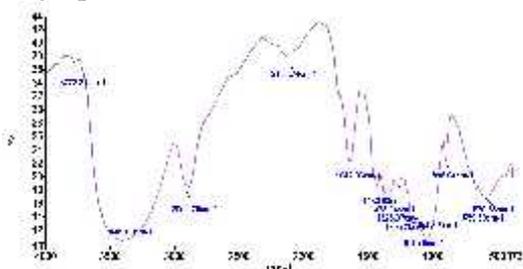
2.6. Analisis kapasitas Adsorpsi

Analisis kapasitas adsorpsi dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom (AAS).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Analisis Karakteristik Gugus Fungsional Adsorben

Analisis gugus fungsional adsorben dilakukan dengan uji *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Gugus fungsi yang diperlukan dalam adsorpsi logam-logam adalah gugus fungsi hidroksil (-OH). Menurut Principle of instrumental analysis, Skoog, Holler, Nieman, 1998 gugus fungsi O-H akan muncul serapan pada range area 3200-3650cm⁻¹ dengan intensitas melebar. Hasil uji FTIR pada adsorben kulit jagung menghasilkan gugus fungsi pada Gambar 2.



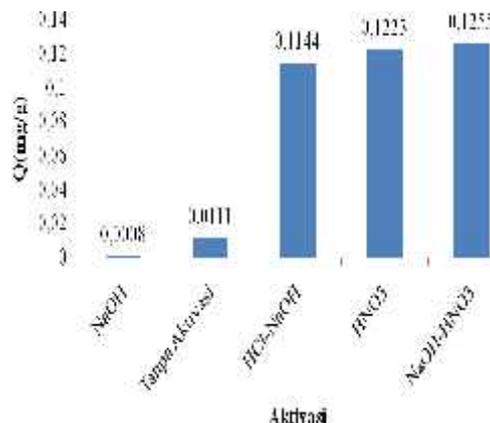
Gambar 2. Hasil Analisa FTIR Adsorben Kulit Jagung

Berdasarkan hasil uji FTIR pada Gambar 2 diketahui bahwa adsorben kulit jagung memiliki gugus hidroksil (-OH) pada titik 3409,00 cm⁻¹. Gugus hidroksil yang terkandung dalam adsorben menunjukkan bahwa adsorben kulit jagung dapat digunakan sebagai adsorben ion logam Cd.

3.2. Aktivasi terbaik adsorpsi

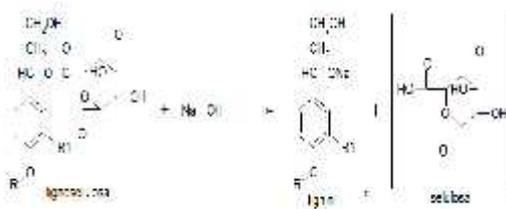
Hasil percobaan variabel aktivasi dapat dilihat pada Gambar 3. Kondisi maksimum diperoleh pada aktivasi NaOH-HNO₃ dengan

kapasitas adsorpsi 0,1255 mg/g adsorben atau persentase adsorpsi sebesar 83,67%.



Gambar 3. Pengaruh Aktivasi terhadap kapasitas adsorpsi Cd

Fungsi dari NaOH dalam aktivasi ini adalah untuk melarutkan senyawa lignin yang terdapat pada kulit jagung yang dapat menghambat proses adsorpsi. Keberadaan lignin akan menurunkan proses adsorpsi karena lignin akan menghalangi proses transfer ion, dalam hal ini cadmium kesisi aktif adsorben. Ion OH⁻ dari NaOH akan memutus ikatan-ikatan dari struktur dasar lignin sehingga lignin akan mudah larut. Reaksi pemutusan ikatan lignin dan selulosa (Fengel dan Wegener, 1995) dapat dilihat pada Gambar 4. Selanjutnya adsorben diaktivasi dengan HNO₃ bertujuan untuk mendekomposisikan garam-garam mineral yang terdapat pada adsorben. Berkurangnya garam-garam mineral mengindikasikan terbentuknya gugus fungsi COOH dan -OH. Semakin banyak gugus fungsi seperti -OH dan -COOH maka akan semakin banyak pula logam yang dapat teradsorpsi oleh adsorben melalui pertukaran ion maupun pembentukan kompleks dan akan meningkatkan kapasitas adsorpsi sehingga lebih banyak logam yang akan teradsorpsi.



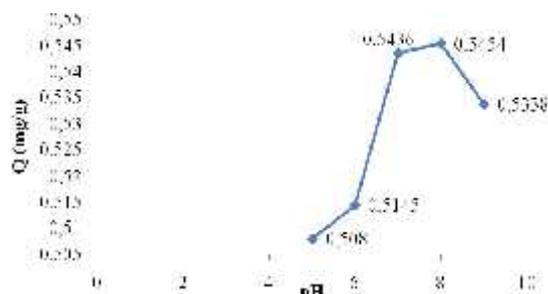
Gambar 4. Mekanisme pemutusan ikatan lignin dan selulosa menggunakan NaOH

Aktivasi dengan menggunakan NaOH saja pada kulit jagung hanya melarutkan senyawa

lignin, sedangkan mineral-mineral asam masih menempel pada adsorben sehingga proses adsorpsi logam Cd terjadi kurang maksimal. Aktivasi dengan HNO₃ bertujuan untuk mendekomposisi garam-garam mineral, sedangkan masih terdapat lignin pada adsorben yang dapat menghambat proses adsorpsi. Aktivasi dengan HCl-NaOH kurang memberikan hasil yang maksimal pada adsorpsi logam Cd dengan menggunakan adsorben kulit jagung. Hal ini, kemungkinan karena HCl tidak cocok digunakan pada aktivasi adsorben kulit jagung.

3.3. pH Terbaik Adsorpsi

Hasil percobaan variabel pH dapat dilihat pada Gambar 5. Dari Gambar 5 dapat dilihat pada pH 5 kapasitas adsorpsi sebesar 0,508 mg/g sedangkan pada pH 8 menghasilkan kapasitas adsorpsi sebesar 0,5454 mg/g atau persentase adsorpsi 96,96%. Hal ini menunjukkan peningkatan pH akan berpengaruh terhadap daya adsorpsi adsorben. Penelitian Riwayati (2013) membuktikan bahwa pada pH 8 efisiensi adsorpsi mencapai 96,45% dalam optimasi adsorpsi Cd menggunakan xanthat kulit kopi. Penelitian Krismastuti (2008) pada adsorpsi Cd dengan silika juga diperoleh pH optimum pada nilai pH 9 dengan kapasitas adsorpsi 0,2731 mg/g. Sedangkan pada penelitian Handayani (2010) menunjukkan adsorpsi Cd maksimum terjadi pada pH 4 dengan kapasitas adsorpsi $28,65 \times 10^{-3}$ mmol/g adsorben poli-Sallikaliks[4]arena tetraeste.



Gambar 5. pengaruh pH terhadap kapasitas adsorpsi Cd

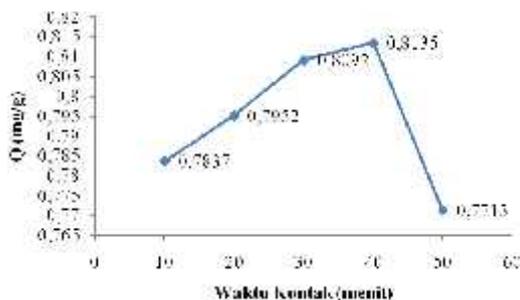
Daya adsorpsi pada pH rendah dan kondisi larutan asam relatif kecil, hal ini karena pada kondisi asam gugus fungsi yang terdapat pada adsorben terprotonasi sehingga H⁺ berlebih dan akan terjadi kompetisi antara H⁺ dengan Cd²⁺ untuk berikatan dengan selulosa (Al-Hawas, 2008; Igwe, 2005; Srivastava, 2004; Souag,

2009). Sedangkan pada pH tinggi, permukaan dinding adsorben terdeprotonasi sehingga bermuatan negatif. Hal tersebut menyebabkan interaksi ion logam dan adsorben semakin kuat sehingga jumlah ion logam yang teradsorpsi semakin banyak dan mencapai kondisi terbaik pada pH 8. Setelah pH 8 kapasitas adsorpsi menurun, hal ini disebabkan karena mulai terbentuk endapan Cd(OH)₂ akibat terlampauinya harga Ksp Cd(OH)₂ pada larutan sehingga sebagian logam tidak dapat teradsorpsi. Harga Ksp Cd(OH)₂ pada suhu 25 C adalah $7,2 \times 10^{-15}$ sehingga secara teoritis logam Cd akan mengendap sebagai Cd(OH)₂ pada pH 9,23.

3.4. Waktu kontak terbaik adsorpsi

Waktu kontak antara adsorben dengan Cd mempunyai pengaruh penting terhadap banyaknya ion logam Cd yang dapat teradsorpsi oleh adsorben. Pengikatan ion logam umumnya terjadi pada awal reaksi dan pada reaksi selanjutnya akan berjalan seragam, atau bahkan bisa terjadi penurunan karena dinding sel biomassa sudah mengalami dekomposisi lebih lanjut (Jasmidi dkk, 2002). Pengaruh waktu kontak dapat dilihat pada Gambar 6.

Berdasarkan Gambar 6 terlihat bahwa adsorpsi ion logam kadmium berlangsung cepat sebelum menit ke-10, selanjutnya adsorpsi berlangsung lambat bahkan cenderung konstan sampai mencapai waktu kontak terbaik pada menit ke-40 dengan kapasitas adsorpsi sebesar 0,8135 mg/g dan efisiensi adsorpsi 88,31%. Hasil penelitian ini berbeda dengan penelitian Handayani (2010) yang menyebutkan adsorpsi Cd dengan menggunakan selulosa daun nanas terjadi secara optimum pada 20 menit dengan daya serap sebesar 0,7123 mg/g. Menurut penelitian Lestari (2014) adsorpsi Cd terjadi secara optimum pada waktu 30 menit dengan konsentrasi ion Cd teradsorpsi sebesar 2,327 mg/L dengan menggunakan adsorben arang aktif tempurung aren. Hal ini membuktikan semakin lama waktu adsorpsi maka persentase ion logam yang teradsorpsi semakin bertambah.



Gambar 6. Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi Cd

Penelitian ini diperoleh waktu kontak maksimum pada menit 40 dan terjadi penurunan kapasitas adsorpsi pada menit 50. Hal ini menunjukkan bahwa waktu kontak antara ion logam dan adsorben akan mempengaruhi jumlah ion logam yang terikat pada adsorben, dimana semakin lama waktu kontak jumlah ion logam yang teradsorpsi juga semakin banyak (Allo dkk, 2007). Sedangkan pada menit 50 kapasitas adsorpsi menurun karena mengalami proses desorpsi selain itu adsorpsi terjadi secara fisik (reversibel) yang menyebabkan semakin lama waktu kontak akan menyebabkan terlepasnya kembali Cd.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil percobaan diperoleh aktivasi yang sesuai untuk adsorben kulit jagung dalam mengadsorpsi ion Cd adalah NaOH-HNO₃. NaOH berfungsi untuk memisahkan selulosa dan lignin, sedangkan HNO₃ bertujuan untuk mendekomposisikan garam-garam mineral sehingga mengindikasikan terbentuknya gugus fungsi COOH dan OH. Kondisi maksimum adsorpsi terjadi pada pH 8, dan waktu kontak 40 menit, dimana kapasitas adsorpsi mencapai 0,8135 mg/g dengan efisiensi adsorpsi 88,31%

DAFTAR PUSTAKA

Al-Hawas, I., 2008, The Impact of EC and pH on Adsorption of Zn and Cd by Polygorskite Mineral, *European Journal of Scientific Research*, Vol. 24, pp. 451-462.

Allo, 2007. Pemanfaatan Serbuk Kayu Meranti Merah (*Shorea Parvifolia* Dryer) sebagai Biosorben Ion Logam Cu(II). Makassar: FMIPA. Universitas Hasanuddin.

Badan Pusat Statistik. 2014. *Produksi Jagung, Padi, dan Kedelai (Angka Ramalan II Tahun 2014)*. BPS No. 80/11/Th. XVII

Fengel, D., and Gerd, W., 1995, *Kayu, Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi*, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.

Handayani, A.W., 2010, Penggunaan Selulosa Daun Nanas Sebagai Adsorben Logam Berat Cd(II), Universitas Sebelas Maret, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Surakarta, (Skripsi).

Igwe, J.C., Nwokennaya, E.C., Abia, A.A., 2005, The Role of pH in Heavy Metal Detoxification by Biosorption from Aqueous Solutions Containing Chelating Agents, *African Journal of Biotechnology*, Vol. 4, hal 1109-1112.

Jasmidi, E. Sugiharto, & Mudjiran. 2002. Pengaruh Lama dan Kondisi Penyimpanan Biomassa terhadap Biosorpsi Timbal (II) dan Seng (II) oleh Biomassa *Saccharomyces cerevisiae*. *Indonesian Journal of Chemistry*: 11-15.

Krismastuti, F., Budiman H., dan Setiawan A., 2008, *Adsorpsi Ion Logam Kadmium dengan Silika Modifikasi*, LIPI, Serpong.

Lestari, I, A., Alimuddin., Yusuf B., 2014. Adsorpsi Logam Kadmium (Cd) oleh Arang Aktif Tempurung Aren (*Arenga pinnata*) dengan Aktivasi HCl. *Jurnal Kimia Mulawarman*. Vol. 12. No. 1.

Mandasari I, Purnomo A. 2016. Penurunan Ion Besi (Fe) dan Mangan (Mn) dalam Air dengan Serbuk Gergaji Kayu Kamper. *Jurnal Teknik ITS*. Vol. 5, No. 1. ISSN: 2337-3539.

Marshall, W.E, and Mitchell M.J., 1996, Agriculture by-product as metal adsorbent: Sorption properties and resistance to mechanical abrasion. *J. Chem. Technol Biotechnol.*, 66: 192-198.

Pemerintah Republik Indonesia, 2001. *Peraturan Pemerintah Nomor 82 tahun 2001 Tentang Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air*, Jakarta

Principles of Instrumental analysis, Skoog, Holler, Nieman, 1998

R. Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano, and M. Chattopadhyaya. 2014. "Biomass-derived Biosorbents for Metal Ions Sequestration: Adsorbent Modification and Activation Methods and Adsorbent Regeneration" *Journal of Chemical Engineering*, Vol. 2, No. 1 : 239-259.

Rahman, Darmayanti N dan Supriadi. 2012. Adsorpsi Timbal (Pb) dan Zink (Zn) dari larutannya menggunakan arang hayati

- (biocharcoal) kulit pisang kepok berdasarkan variasi pH. J. Akad Kimi (4): 159-165.
- Riwayati, I., Hartati, I., Suwardiyono dan Purwanto, H. 2013. Optimization Variables Process of Adsorption Lead and Cadmium Using Xanthated Coffe Pulp. Semarang. Engineering International Conference 2013 Proceeding.
- Safrianti, I., Nelly, W & Zaharah, T.A. 2012. Adsorpsi Timbal (II) oleh Selulosa Limbah Jerami Padi Teraktivasi Asam Nitrat: Pengaruh pH & Waktu Kontak. Tanjungpura, JKK, Vol 1(1), hal 1-7
- Sembiring, Z., Suharso, Regina, Faradila, M., Murniyarti, 2008, Studi Proses Adsorpsi – Desorpsi Ion Logam Pb (II), Cu (II), dan Cd (II) terhadap Pengaruh Waktu dan Konsentrasi pada Biomassa *Nannochloropsis* sp. Yang Terenkapsuli Aqua-Gel Silika dengan Metode Kontinyu, *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi-11*. 591-607.
- Souag, R., Djilali, T., Benchreit, B., Ali, B., 2009, Adsorbition of Heany Metals (Cd, Zn and Pb) from Water Using Keratin Powder Prepared from Algerian Sheep Hoofs, *Europeab Journal of Scientifict Research*, Vol. 35 No. 3 pp. 416-425
- Srivastava, P., Singh, B., Angove, M.J., 2004, Competitive Adsorption of Cadmium (II) onto Kaolinite as Affected by pH, *Australian New Zealand Soils Conference 5-9 December 2004*, University of Sydney, Australia.
- Wahyuni, A. 2014. Sintesis Biosorben dari Limbah Kayu Jati dan Aplikasinya untuk Menjerap Logam Pb dalam Limbah Cair Artifisial. Semarang. Tugas Akhir Universitas Negeri Semarang.