

**BIOSORPSI KROM DARI LIMBAH CAIR PENYAMAKAN KULIT OLEH
BIOMASSA JAMUR *Penicillium* sp. PRA PERLAKUAN KIMIA**Novita Kurniawati, Suharjo Triatmojo, dan Lies Mira Yusiati¹**INTISARI**

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan biosorpsi krom (krom (VI), krom (III) dan krom total) dari limbah cair penyamakan kulit oleh biomassa jamur *Penicillium* sp. yang diberi pra perlakuan kimia natrium hidroksida, dimetil sulfoksida, formaldehid dan deterjen (K1, K2, K3 dan K4). Besarnya penyerapan krom diukur dengan spektrofotometer UV-VIS merk Perkin Elmer Lambda 2 dengan Metode Difenil Karbazid. Seberat 0,1 g biomassa dicampur dengan 75 ml limbah penyamakan kulit dan setelah 6 jam, biomassa dan limbah dipisahkan dengan cara disaring dan diukur kadar kromnya. Data yang terkumpul dianalisis variansi Rancang Acak Pola Searah dan beda rata-rata diuji dengan *Duncan's New Multiple Range Test* (DMRT). Hasil penelitian menunjukkan bahwa tidak terdapat perbedaan nyata penyerapan krom (III) dan krom total di antara perlakuan, namun terdapat perbedaan nyata ($P < 0,05$) penyerapan krom (VI) antar perlakuan K1, K3 dan K4. Persentase penyerapan krom (VI) terbesar ditunjukkan dari biomassa jamur *Penicillium* sp. pra perlakuan kimia natrium hidroksida yaitu sebesar 25,89%. Dari penelitian ini dapat ditarik kesimpulan bahwa biomassa jamur *Penicillium* sp. pra perlakuan kimia mampu digunakan untuk menyerap krom dari limbah cair penyamakan kulit.

(Kata kunci: Jamur *Penicillium* sp., Pra perlakuan kimia, Biosorpsi, Krom, Limbah cair penyamakan kulit)

Buletin Peternakan 31 (2): 74-81, 2007

¹Fakultas Peternakan Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

BIOSORPTION OF CHROMIUM FROM TANNERY WASTEWATER USING THE BIOMASS OF CHEMICALLY *Penicillium* sp.

ABSTRACT

The purpose of the experiment was to study the capability of chromium biosorption (chromium (VI), chromium (III) and the total chromium) by the biomass of chemically treated *Penicillium* sp. with sodium hidroxide, dimetyl sulfoxides, formaldehyde and detergent (K1, K2, K3 and K4). Biosorption of chromium by the respective biomass was measured with UV-VIS spectrophotometry Perkin Elmer Lamda 2, using Diphenil Carbazid Method. As much as 0.1 g of chemically treated biomass was added to 75 ml of tannery wastewater. After six hours the biomass was separated again by filtering the solution and followed by measuring of the chromium content. The collected data were analyzed by using One Way Analysis of Variance following a randomized design. The differences between means were tested using Duncan's New Multiple Range Test. The results of the study showed that there were no differences between treatment on the biosorption of chromium (III) and total chromium, but K1, K3 and K4 treatment caused differences on the biosorption of chromium (VI). The biggest biosorption was shown on the *Penicillium* sp. treated with sodium hydroxide as much as 25.89%. It was concluded that chemically pretreated *Penicillium* sp. could be used for adsorbing chromium of tannery wastewater.

(Key words: *Penicillium* sp., Chemical treatment, Biosorption, Chromium, Tannery wastewater)

Pendahuluan

Indonesia sebagai salah satu negara yang sedang giat mengupayakan industrialisasi tidak lepas dari penggunaan logam berat seperti industri penyamakan kulit. Indonesia terkenal di dunia internasional sebagai salah satu penghasil kulit samak terbaik. Industri penyamakan kulit skala besar secara keseluruhan menyamak kulit dengan samak mineral yaitu samak krom berupa krom (III) dalam bentuk garam oksida atau sulfat. Proses penyamakan kulit menghasilkan limbah padat, cair dan gas yang dipastikan terdapat sisa logam krom terutama dalam limbah padat dan cair. Menurut Sunaryo dan Sutyasmi (1991) sisa logam krom dalam limbah penyamakan kulit sekitar 20% sampai 30% dalam limbah padat dan cair yang terbuang ke lingkungan. Sisa logam krom dalam limbah padat berasal dari proses *scarb* dan *buffing*, sedang di limbah cair berasal dari proses *tanning*, *samyng*, *washing* dan *retanning*.

Krom yang terbuang bersama limbah penyamakan kulit bercampur dengan sisa daging, bulu, darah dalam limbah padat dan terlarut dalam limbah cair. Krom dalam limbah tersebut dapat terakumulasi di tanah, tumbuhan dan hewan. Logam-logam berat yang teronggok di dalam tanah dapat ikut terserap oleh akar tanaman, yang selanjutnya dapat teragihkan dalam jaringan akar, batang, daun dan buah atau biji tanaman seperti Cd, Cr dan Hg yang dapat masuk ke dalam rantai pangan, sehingga dapat meracuni manusia atau hewan yang mengkonsumsinya (Nuryani dan Notohadiprawiro, 1994).

Keracunan logam krom pada manusia dapat mengakibatkan kanker paru-paru, luka bermanah yang kronis, iritasi kulit dan saluran pernapasan (Solisio *et al.*, 2000) tetapi kekurangan logam krom dapat menyebabkan aktivitas metabolisme glukosa tubuh terganggu (Triatmojo, 2002). Bahaya yang ditimbulkan logam krom tergantung dari spesies krom yaitu krom (III) atau krom (VI). Krom (VI) bersifat lebih reaktif, mutagenik

dan toksik dibandingkan krom (III). Krom (III) relatif tidak berbahaya dan tidak mudah larut pada pH tinggi tetapi kemungkinan krom (III) teroksidasi menjadi krom (VI) dapat terjadi dengan permanganat dan kalsium hidroksida (Triatmojo, 2000). Proses penyamakan kulit memanfaatkan krom (III), tetapi mengingat krom (III) dapat teroksidasi menjadi krom (VI) yang bersifat berbahaya perlu dilakukan upaya untuk mengikat logam krom dari limbah untuk mencegah pencemaran lingkungan.

Banyak peneliti menggunakan metode biologi dengan memanfaatkan biomassa mikroorganisme dan hasilnya signifikan. Pengikatan dan perolehan kembali logam berat dengan biomassa dapat dikategorikan menjadi dua yaitu pertama pengikatan logam berat secara aktif melalui proses metabolisme biomassa yang didefinisikan sebagai bioakumulasi dan kedua pengikatan logam berat secara pasif atau terlepas dari proses metabolisme yang didefinisikan sebagai biosorpsi (Kapoor dan Viraraghavan, 1995).

Biomassa yang telah diteliti dapat dipergunakan untuk mengikat logam berat yaitu alga, bakteri dan jamur. Biomassa tersebut ditingkatkan kemampuan mengikat logam berat dengan memberikan perlakuan sebelum digunakan untuk mengikat logam berat dan disebut sebagai metode pra perlakuan. Kapoor *et al.* (1999) melaporkan bahwa jamur *Aspergillus niger* mati mampu mengikat logam Pb, Cd dan Cu lebih besar dibanding jamur *Aspergillus niger* hidup. Peningkatan kemampuan biosorpsi dapat dilakukan dengan metode pra perlakuan kimia natrium hidroksida, dimetil sulfoksida, deterjen dan formaldehid (Kapoor dan Viraraghavan, 1998). Jamur *Penicillium* sp. dapat ditingkatkan kemampuan mengikat logam berat dengan metode pra perlakuan kimia menggunakan asam, basa dan senyawa organik seperti formaldehid (Kapoor dan Viraraghavan, 1998).

Penelitian ini dilakukan untuk mencoba biomassa jamur *Penicillium* sp. pra perlakuan kimia natrium hidroksida, dimetil

sulfoksida, formaldehid dan deterjen sebagai biosorben dan mengetahui kemampuan biosorpsinya terhadap logam krom dari limbah cair penyamakan kulit.

Materi dan Metode

Bahan yang dipergunakan dalam penelitian antara lain limbah cair penyamakan kulit pada tahap pengendapan pertama dari PT Lembah Tidar Jaya Magelang, Potato Dextrose Agar (PDA), kentang, dextrose, asam sulfat (H_2SO_4), kalium permanganat ($KMnO_4$), aseton, difenil karbazid ($C_{12}H_{14}N_4O$), hidrogen peroksida (H_2O_2) 30%, natrium reinst (NaN_3), asam fosfat (H_3PO_4), asam nitrat (HNO_3), aquades, alkohol, kertas saring Whatman no. 1 dan GF/C, aluminium foil, kertas payung, karet dan batu didih. Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi *shaker orbital*, *vacuum filter pump*, autoklaf, kawat ose, petri disk, spektrofotometer UV-VIS merk Perkin Elmer Lamda 2, timbangan listrik, pipet, gelas Beker, lampu spritus, tabung Erlenmeyer dan pemanas dan vortex listrik.

Produksi biomassa jamur *Penicillium* sp.

Kultur murni jamur *Penicillium* sp. diperoleh dari Fakultas Peternakan Universitas Gadjah Mada. Kultur ditanam pada PDA disemai selama 5 hari dengan suhu inkubasi pada suhu kamar. Pemiakan kultur dilakukan dengan tiga kali ulangan dan pada ulangan terakhir kultur dipindah pada medium cair.

Pemanenan biomassa jamur *Penicillium* sp.

Kultur jamur dalam medium cair diletakkan pada *shaker orbital* dan diinkubasi pada suhu kamar. Pemanenan dilakukan setelah 5 hari dengan cara disaring untuk memisahkan biomassa jamur *Penicillium* sp. dengan medium cair. Biomassa jamur yang diperoleh kemudian dicuci dengan aquades sampai pH air bekas pencucian netral (pH 7,0-7,2).

Mekanisme pra perlakuan kimia

Jamur seberat 30 g yang sudah dicuci diberi pra perlakuan kimia yaitu direbus dengan empat macam larutan kimia yaitu: (1) Direbus dalam 500 ml larutan 0,5N NaOH selama 15 menit, (2) Direbus dalam 200 ml 50% (vol/vol) larutan dimetil sulfoksida selama 25 menit, (3) Direbus dalam 500 ml dengan 15% (vol/vol) larutan formaldehid selama 15 menit dan (4) Direbus dalam 500 ml larutan 2,5 g deterjen selama 15 menit (Kapoor dan Viraraghavan, 1998). Jamur yang telah direbus, disaring dan dicuci dengan aquades dikeringkan dengan oven pada suhu 60°C selama 12 jam. Jamur yang direbus dengan NaOH dicuci dengan aquades sampai pH air bekas pencucian netral (pH 7,0 sampai dengan 7,2) sebelum dikeringkan dalam oven. Jamur kemudian digiling dengan mortal untuk dibuat bubuk.

Penentuan kadar krom dalam limbah cair penyamakan kulit

Limbah cair penyamakan kulit proses pengendapan pertama disaring dengan kertas Whatman no.1 dengan alat *vacuum filter pump* kemudian disaring lagi dengan kertas saring Whatman GF/C dengan *vacuum filter pump* untuk membersihkan kotoran dan materi pengotor yang berukuran mikro. Kadar krom (VI) dan krom total ditentukan dengan metode difenil karbazid dengan menggunakan spektrofotometer (APHA, 1976). Pengukuran menggunakan UV-VIS merk Perkin Elmer Lamda 2 dibaca absorbansinya dengan panjang gelombang 540 nm.

Uji biosorpsi krom limbah cair penyamakan kulit oleh biomassa jamur *Penicillium sp.* pra perlakuan kimia

Seberat 0,1 g biomassa pra perlakuan kimia dicampur dengan 75 ml sampel limbah cair penyamakan yang sudah diketahui kadar kromnya. Sebelum dicampur dengan biomassa jamur *Penicillium sp.* pra perlakuan, pH limbah diatur pada pH 2 dengan 1N NaOH dan 1N H₂SO₄. Campuran limbah dan

biomassa dimasukkan ke dalam pada tabung Erlenmeyer 250 ml kemudian diletakkan pada *shaker orbital* pada suhu kamar. Sampel dibuat ulangan sebanyak tiga kali dan setelah kontak selama 6 jam, campuran disaring dengan menggunakan kertas Whatman GF/C dengan alat *vacuum filter pump* untuk memisahkan biomassa dari limbah. Banyaknya krom yang diserap ditentukan dari krom yang tidak terserap atau yang tersisa dalam limbah selanjutnya kadar krom (VI) dan kadar krom total dianalisis dengan metode difenil karbazid (APHA, 1976). Pengukuran menggunakan UV-VIS merk Perkin Elmer Lamda 2 dibaca absorbansinya dengan panjang gelombang 540 nm.

Analisis statistik

Data yang diperoleh meliputi kadar krom total, krom (VI) dan krom (III) dianalisis dengan analisis variansi dengan Rancangan Acak Pola Searah dan apabila berbeda nyata dilanjutkan dengan uji *Duncan's New Multiple Range Test* (DMRT) (Astuti, 1980).

Hasil dan Pembahasan

Pengujian kandungan krom limbah cair penyamakan kulit

Hasil pengujian kadar krom total, krom (VI) dan krom (III) pada limbah cair penyamakan kulit tahap pengendapan pertama dari PT Lembah Tidar Jaya Magelang diperoleh hasil sebagai berikut: krom total 0,592 mg/l, krom (VI) 0,427 mg/l dan krom (III) 0,165 mg/l.

Biosorpsi logam krom dengan biomassa jamur *Penicillium sp.* pra perlakuan kimia

Biomassa jamur *Penicillium sp.* pra perlakuan kimia dapat menyerap krom dalam limbah cair penyamakan kulit. Pra perlakuan kimia dengan natrium hidroksida, dimetil sulfoksida, formaldehid dan deterjen (K1, K2, K3 dan K4) pada biomassa jamur *Penicillium sp.* memberi hasil beda nyata untuk penyerapan krom (VI) tetapi tidak untuk krom (III) dan krom total tertera pada Tabel 1.

Krom total merupakan ekspresi jumlah keseluruhan dari krom III dan krom VI. Ekspresi krom III di alam tidak berbahaya dibandingkan krom VI sebab krom III akan bersenyawa atau mengendap pada suasana basa. Krom III juga masih dimanfaatkan oleh industri untuk retanning atau di gunakan kembali untuk proses penyamakan sedangkan krom VI lepas bersama air limbah karena sifatnya yang lebih reaktif. Persentase penyerapan krom dalam limbah tersebut tertera pada Tabel 2.

Krom (VI)

Hasil beda nyata yang ditunjukkan pada penyerapan krom (VI) oleh biomassa jamur *Penicillium* sp. pra perlakuan kimia dikarenakan sifat-sifat krom (VI) seperti: (1) Lebih mudah larut dalam pH rendah, (2) Lebih mudah menembus membran sel dibanding ion krom (III) dan (3) Ion krom (VI) lebih mudah terikat pada gugus fungsional bermuatan negatif seperti karboksil, fosfo, fosfodiester atau thiolat yang terdapat pada dinding sel biomassa dibandingkan ion krom (III). Lebih mudahnya ion krom (VI) terikat pada gugus fungsional pada biomassa jamur *Penicillium* sp. pra perlakuan kimia karena memiliki elektron yang lebih mudah dilepas untuk mencapai posisi yang lebih stabil untuk berikatan pada gugus fungsional biomassa. Ikatan yang terjadi berupa ikatan ion karena ion krom (VI) adalah logam yang bermuatan positif (Cr^{6+}) yang termasuk golongan VB dengan nomor atom 24 pada periode empat yang memiliki konfigurasi elektron $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^4 3d^5 4s^1$ sedangkan gugus fungsional pada biomassa berupa non logam yang berfungsi sebagai ligan bermuatan negatif yang bersifat elektronegatif tinggi.

Pengaruh pra perlakuan kimia yang diberikan pada biomassa meningkatkan keelektronegatifan gugus fungsional sehingga hal ini dapat menjelaskan tingginya persentase penyerapan krom (VI) oleh

biomassa jamur *Penicillium* sp. pra perlakuan kimia natrium hidroksida dibanding pra perlakuan lain yaitu sebesar 25,89%. Dijelaskan oleh Muzzarelli (1980) sitasi Kapoor dan Viraraghavan (1995) bahwa pra perlakuan basa (biasanya natrium hidroksida) terhadap jamur merubah struktur dinding sel yaitu khitin menjadi kompleks khitosan-glukan yang afinitas elektron atau keelektronegatifan untuk mengikat ion logam lebih tinggi dibanding khitin. Gambar khitin dan kompleks khitosan-glukan dapat dilihat pada Gambar 1 dan 2. Komplek khitosan-glukan tersebut memiliki gugus hidroksil (-OH) yang sifatnya bermuatan negatif sehingga dapat mengikat ion krom VI.

Krom (III)

Penyerapan krom (III) oleh biomassa jamur *Penicillium* sp. pra perlakuan kimia tidak menunjukkan beda nyata diduga karena gugus-gugus fungsional seperti karboksil, fosfo, fosfodiester atau thiolat yang bertugas untuk mengikat ion krom (III) sudah jenuh oleh ion krom (VI). Hal ini dikarenakan sifat-sifat ion krom (III) yang: (1) Mobilitasnya lebih rendah dari pada ion krom (VI), (2) Tidak mudah menembus dinding sel biomassa. Hal itu menyebabkan ion krom (III) tidak semudah ion krom (VI) untuk berikatan dengan gugus-gugus fungsional yang ada pada dinding sel biomassa. Selain itu, konsentrasi krom (III) lebih rendah daripada konsentrasi krom (VI) dalam limbah cair penyamakan kulit sehingga konsentrasi krom (III) yang terserap lebih kecil dibanding krom (VI). Hal itu sesuai dengan pernyataan Mannahan (1992) bahwa besarnya penyerapan secara pasif ditentukan oleh gradien konsentrasi, pada konsentrasi rendah krom (III) yang terikat pada gugus-gugus aktif hanya sedikit dan semakin tinggi konsentrasi krom (III) di dalam larutan maka besarnya serapan juga akan meningkat.

Tabel 1. Rata-rata penyerapan krom total, krom (VI) dan krom (III) oleh biomassa jamur *Penicillium* sp. pra perlakuan kimia (Average sorption of total chrom, chrom III and chrom VI by pre treatment biomass of *Penicillium* sp.)

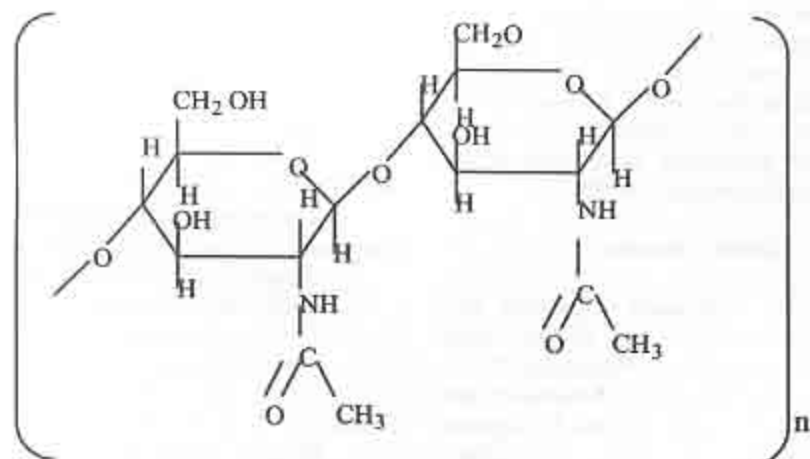
Krom Limbah (Waste Chrom) mg/l	Penyerapan Krom (Chrom Biosorption) mg/l	Perlakuan (Treatment)				
		K1	K2	K3	K4	
Krom total (Total chrom)	0,592	Krom total (Total chrom) ^m	0,171	0,186	0,155	0,146
Krom (Chrom)(VI)	0,427	Krom (Chrom) (VI)	0,111 ^a	0,075	0,038 ^b	0,063 ^c
Krom (Chrom)(III)	0,165	Krom (Chrom) (III) ^m	0,061	0,111	0,117	0,083

^a superskrip yang berbeda pada baris yang sama menunjukkan beda nyata ($P < 0,05$) (Different superscript at the same raw indicating differences significantly ($P < 0,01$)).

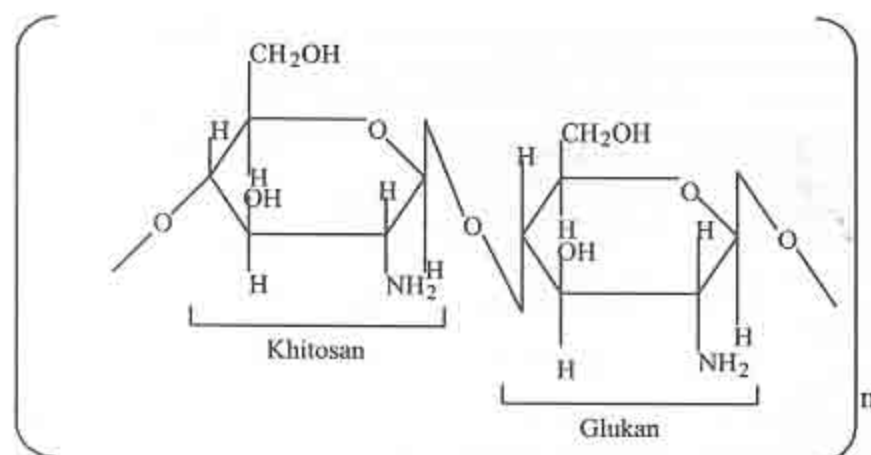
^m not significant.

Tabel 2. Persentase rata-rata penyerapan krom total, krom (VI) dan krom (III) oleh biomassa jamur *Penicillium* sp. pra perlakuan kimia (Average percentage of sorption of total chrom, chrom III and chrom VI by pre treatment biomass of *Penicillium* sp.)

Penyerapan Krom (Chrom Biosorption) %	Perlakuan (Treatment)			
	K1	K2	K3	K4
Krom total (Total chrom)	28,90	31,35	26,25	24,73
Krom (Chrom)(VI)	25,89	17,46	8,94	14,81
Krom (Chrom)(III)	36,72	65,62	70,98	59,44



Gambar 1. Struktur khitin sitasi <http://www.langara.bc.ca/.../biol2315chap16.html>
(Figure 1. Structure of chitin citation <http://www.langara.bc.ca/.../biol2315chap16.html>)



Gambar 2. Struktur kompleks khitosan glukosa sitasi <http://www.ybsweb.co.jp/exhf6.html>
(Figure 2. Structure of chitosan glucan complex citation <http://www.ybsweb.co.jp/exhf6.htm>)

Kesimpulan

Pra perlakuan kimia yang diberikan kepada biomassa jamur *Penicillium* sp. dengan natrium hidroksida, dimetil sulfoksida, formaldehid dan deterjen mampu menyerap dan mengikat krom yang terdapat dalam limbah cair penyamakan kulit. Penyerapan krom (VI) oleh biomassa jamur *Penicillium* sp. pra perlakuan kimia menunjukkan hasil beda nyata yaitu antar pra perlakuan kimia natrium hidroksida, formaldehid dan deterjen (K1, K3 dan K4) dan pra perlakuan kimia natrium hidroksida menunjukkan persentase penyerapan krom (VI) terbesar yaitu sebesar 25,89%.

Daftar Pustaka

- APHA, 1976. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 14th ed. Washington, DC.
- Astuti, M. 1980. Rancangan Percobaan dan Analisa Statistik, Bagian I. Bagaian Pemuliaan Ternak, Fakultas Peternakan, UGM. Yogyakarta.
- Kapoor, A dan T. Viraraghavan. 1995. Fungal Biosorption-An Alternative Treatment Option for Heavy Metal Bearing Wastewaters: A review. *Bioresources Technology* 53:195-206.
- Kapoor, A dan T. Viraraghavan. 1998. Biosorption of Heavy Metals on *Aspergillus niger*: Effect of Pretreatment. *Bioresources Technology*.63:109-113.
- Kapoor, A, T. Viraraghavan dan D. Roy Cullimore. 1999. Removal of Heavy Metals Using the Fungus *Aspergillus niger*. *Bioresources Technology*. 70:95-104
- Mannahan, S.E. 1992. Toxicological Chemistry. 2nd ed. Lewis Publ. Tokyo.
- Nuryani, S.H.U dan T. Notohadiprawiro. 1994. Pengaruh Sari Kering Limbah Pabrik Kulit atas Populasi Mikrobia dan Susunannya pada Berbagai Jenis Tanah. *Manusia dan Lingkungan*. No. 2 Th. I. April. 1994.
- Solisio, C, A. Lodi, A. Converti dan M.D Borghi. 2000. The Effect of Acid *Sphaerotilus natas* Pre-treatment on the Biosorption of Chromium (III) by

- from Industrial Wastewater. Vol. 34. Wat. Res. 12:3174-3178.
- Sunaryo, Ign dan Sri Sutyasmi. 1991. Pemisahan Krom dari Air Limbah Samak Krom untuk Daur Ulang dan untuk Mengurangi Beban Pencemaran. Simposium Nasional Perkulitan. HKTI 12 Desember 1991.
- Triatmojo, S. 2000. Dekromisasi Limbah Industri agar Aman Digunakan sebagai Pupuk Tanaman Pakan: 1. Penggunaan Fungi *Aspergillus niger*. Buletin Peternakan. Edisi Tambahan. Desember 2000.
- Triatmojo, S. 2002. Ringkasan disertasi: Kajian Reduksi Cr (VI) pada Lumpur Kering Limbah Penyamakan Kulit. Program Pascasarjana. Institut Pertanian Bogor.