

SINTESIS AEROGEL SELULOSA DARI KULIT DURIAN (*Durio zibethinus* Murr.) DAN APLIKASINYA PADA PENYERAPAN ION LOGAM KROMIUM (VI)

*SYNTHESIS OF CELLULOSE AEROGEL FROM DURIAN RIND (*Durio zibethinus* Murr.) AND APPLICATION ON ADSORPTION OF CHROMIUM (VI) METAL ION*

EKA SETIAWATI

H012191018



**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2023**

SINTESIS AEROGEL SELULOSA DARI KULIT DURIAN (*Durio zibethinus* Murr.) DAN APLIKASINYA PADA PENYERAPAN ION LOGAM KROMIUM (VI)

Tesis

Sebagai salah satu syarat untuk mencapai gelar magister

Program Studi Magister Kimia

Disusun dan diajukan oleh :

EKASETIAWATI
H012191018

Kepada

**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS HASANUDDIN
MAKASSAR
2023**

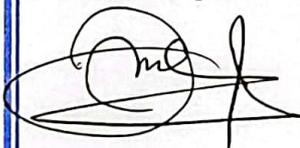
TESIS

SINTESIS AEROGEL SELULOSA DARI KULIT DURIAN (*Durio zibethinus* Murr.) DAN APLIKASINYA DALAM MENGADSORPSI ION LOGAM KROMIUM (VI)**EKA SETIAWATI****NIM: H012191018**

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian yang dibentuk dalam rangka Penyelesaian Studi Program Magister Program Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Hasanuddin pada tanggal 13 Juni 2023 dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

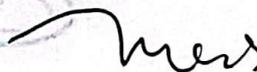
Menyetujui

Pembimbing Utama



Dr. Indah Raya, M.Si
NIP. 196411251990022001

Pembimbing Pendamping



Dr. Maming, M.Si
NIP. 196312311989031001

Ketua Program Studi
Magister Kimia

Prof. Dr. Hasnah Natsir, M.Si
NIP. 196203201987112001

Dekan Fakultas MIPA
Universitas Hasanuddin

Dr. Eng. Amiruddin, M.Si
NIP. 197205151997021002

PERNYATAAN KEASLIAN TESIS DAN PELIMPAHAN HAK CIPTA

Yang bertanda tangan dibawah ini,

Nama : Eka Setiawati
NIM : H012191018
Program Studi : Magister Kimia

Dengan ini menyatakan bahwa, tesis berjudul "Sintesis Aerogel Selulosa dari Kulit Durian (*Durio Zibethinus* Murr.) dan Aplikasinya pada Penyerapan Ion Logam Kromium (VI)" adalah benar karya saya dengan arahan dari komisi pembimbing (Dr. Indah Raya, M.Si sebagai Pembimbing Utama dan Dr. Maming, M.Si sebagai Pembimbing Pertama). Karya ilmiah ini belum diajukan dan tidak sedang diajukan dalam apapun kepada perguruan tinggi mana pun. Sumber informasi yang berasal atau dikutip dari karya yang diterbitkan maupun tidak diterbitkan dari penulis lain telah disebutkan dalam teks dan dicantumkan dalam Daftar Pustaka tesis ini. Sebagian dari isi tesis ini telah dipublikasikan di *American Institute of Physics (AIP)* sebagai artikel dengan judul "*Synthesis and Characterization of Cellulose Aerogel derived from Fiber of Durian rind (Durio Zibethinus Murr.)*".

Dengan ini saya melimpahkan hak cipta dari karya tulis saya berupa tesis ini kepada Universitas Hasanuddin.

Makassar, 13 Juni 2023



Eka Setiawati
NIM H012191018

UCAPAN TERIMA KASIH

Assalamu'alaikum warahmatullahi wabarakatuh

Alhamdulillah, panalisis syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT Tuhan yang senantiasa telah melimpahkan rahmat dan rezeki, serta ilmu pengetahuan yang tak terhingga sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis ini yang berjudul "**Sintesis Aerogel Selulosa dari Kulit Durian (*Durio Zibethinus Murr.*) dan Aplikasinya pada Penyerapan Ion Logam Kromium (VI)**" sebagai salah satu syarat mendapatkan gelar Magister Sains di Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin.

Limpahan rasa hormat, ucapan terima kasih, dan pengnilaian yang sebesar-besarnya kepada Ibu **Dr. Indah Raya, M.Si** selaku Pembimbing Utama dan penasehat akademik serta Bapak **Dr. Maming, M.Si** selaku Pembimbing Pertama, yang telah berkenan meluangkan waktu dan tenaganya dalam memberikan bimbingan, saran, motivasi, nasehat, dan ilmu yang sangat bernilai dari awal persiapan hingga selesainya penelitian ini.

Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada:

1. **Prof. Dr. Ir. Jamaluddin Jompa, M.Sc.** selaku Rektor Universitas Hasanuddin dan **Dr. Eng Amiruddin, S.Si., M.Si.** selaku Dekan Fakultas MIPA yang telah memberikan kesempatan kepada penulis untuk menempuh Pendidikan di Universitas Hasanuddin.
2. **Dr. Hasnah Natsir, M.Si.** selaku Ketua Program Studi, **Dr. St. Fauziah, M.Si.** dan **Dr. Nur Umriani Permatasari, S.Si., M.Si.** selaku Ketua dan Sekretaris Departemen Kimia, serta seluruh Dosen yang senantiasa memberikan ilmu dan seluruh Staf Prodi Magister Kimia yang telah banyak membantu pengurusan administrasi.
3. **Dr. Nursiah La Nafie, M.Sc. (Almh.), Dr. Syarifuddin Liong, M.Si, Dr. Sci. Muhammad Zakir, M.Si dan Dr. Rugaiyah Arfah M.Si** selaku komisi penganalisis. Terima kasih banyak atas bimbingan dan saran yang telah diberikan hingga terselesainya tesis ini.
4. Analis Laboratorium di Departemen Kimia FMIPA, Universitas Hasanuddin. yakni **Pak Sugeng, Pak Iqbal, Ibu Tini, kak Fiby, Kak Anti, dan Kak Linda.** Terima kasih atas bantuannya selama pelaksanaan penelitian hingga selesai

5. Staf Program Pascasarjana Kimia **Pak Iccang** dan **Ibu Kiki**, terima kasih atas dukungan dan bantuan yang telah diberikan.
6. Sahabat seperjuangan Angkatan 2019: **kak Fibi, kak Gita, kak Sari, kak Dhias, kak Romy, Andin, Liki, Desy, Irma, lin, Sam, Musni, Wahidah, Ana, Ita, Maje, Ridha, Mae, Nurul, Sem, Akbar, Bahrun, Putut, Jaya**. Terima kasih atas semua dukungan, motivasi, serta pengalaman perkuliahan yang sangat berkesan dan tak terlupakan. Semoga persahabatan ini selalu terjalin sampai kapanpun.
7. Rekan-rekan peneliti dan teman diskusi **Ana, Ita, Eka, Sam, Afni, lin, Andin, Liki, kak Kolo, kak Sarni, kak Ida** yang telah meluangkan waktu, tenaga, dan pikiran selama penelitian dan kebersamaan yang menyenangkan selama ini yang tak henti-hentinya selalu memotivasi dan mendoakan.
8. **Ayahanda** dan **Ibunda** tercinta yang telah memberikan dukungan moril dan materil serta doa tulus yang mengiringi perjalanan penulis dalam menuntut ilmu.
9. **Kakak** dan **adikku** yang selalu memberikan dukungan, motivasi dan mendoakan penulis selama studi, serta seluruh keluarga, terimakasih banyak atas dukungan dan doanya kepada penulis dalam menyelesaikan tesis ini.
10. **Pihak-pihak lain** yang tidak dapat disebutkan satu-persatu yang telah memberikan dukungan, bantuan, dan do'a kepada penulis.

Penulis sadar bahwa tesis ini masih jauh dari kesempurnaan dan terdapat kekurangan baik materi maupun teknik penulisannya. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritikan dan saran yang bersifat membangun dari berbagai pihak. Semoga tesis ini dapat bermanfaat dalam perkembangan ilmu pengetahuan, khususnya pada bidang material dan adsorpsi.

Penulis,

Eka Setiawati

ABSTRAK

EKA SETIAWATI. **Sintesis Aerogel Selulosa dari Kulit Durian (*Durio Zibethinus* Murr.) dan Aplikasinya pada Penyerapan Ion Logam Kromium (VI)** (dibimbing oleh Indah Raya dan Maming).

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis dan mengkarakterisasi aerogel selulosa, untuk mengetahui pengaruh waktu kontak, pH, suhu, konsentrasi, model kinetika, isothermal dan termodinamika terhadap adsorpsi ion Cr(VI) oleh aerogel selulosa dari kulit buah durian. Ekstraksi selulosa dari kulit durian melalui beberapa tahapan yaitu dewaxing, delignifikasi, dan bleaching. Aerogel selulosa disintesis dengan menggunakan metode sol-gel dan proses freeze-drying, kemudian dikarakterisasi dengan Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) dan Analisis luas permukaan dan Pori. Hasil penelitian menunjukkan waktu optimum adsorpsi adalah 45 menit, pH optimum 2, dan suhu optimum adalah 45 °C. Data adsorpsi mengikuti model isotherm Langmuir ($R^2=0,999$) dengan kapasitas adsorpsi maksimum 10,406 mg/g dan model kinetika adsorpsi mengikuti orde semu ($R^2=0,9978$). Parameter Termodinamika (ΔG° , ΔH° dan ΔS°) menunjukkan bahwa proses adsorpsi ion Cr(VI) berlangsung secara spontan dan endotermik.

Kata kunci: aerogel selulosa, kulit durian, logam Cr(VI), adsorpsi, kinetika, termodinamika

ABSTRACT

EKA SETIAWATI. ***Synthesis of Cellulose Aerogel from Durian Rind (*Durio Zibethinus* Murr.) and Application on Adsorption of Chromium (VI) Metal Ion*** (supervised by Indah Raya and Maming).

This study aims to synthesize and characterize of cellulose aerogel, and determine the effect of contact time, pH, temperature, concentration, kinetics model, isothermal and thermodynamic of adsorption Cr(VI) ions by cellulose aerogels from durian rind. The research was started by extracting the cellulose from durian rind through several stages: dewaxing, delignification, and bleaching. The synthesized cellulose aerogel was prepared by sol-gel method and freeze-drying process, and then characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and surface area and pore analysis. The results show the optimum time for the adsorption process is 45 minutes, the optimum pH is 2, and the optimum temperature is 45 °C. The adsorption data followed the Langmuir isotherm model ($R^2= 0.999$) with the maximum capacity of adsorption is 10,406 mg/g and the kinetics adsorption models followed the pseudo-second order ($R^2= 0.9978$). The thermodynamic parameters (ΔG° , ΔH° and ΔS°) indicate that adsorption process of Cr(VI) ions is spontaneous and endothermic.

Keywords: cellulose aerogel, durian rind, Cr(VI) metal, adsorption, kinetics thermodynamics

DAFTAR ISI

	Halaman
UCAPAN TERIMA KASIH	v
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
DAFTAR ARTI LAMBANG DAN SINGKATAN	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Durian (<i>Durio zibethinus</i> Murr.)	5
2.2 Selulosa	6
2.3 Aerogel Selulosa	9
2.4 Karakterisasi	11
2.4.1 <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR)	11
2.4.2 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	12
2.4.3 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	13
2.4.5 Braun-Emmett-Teller & Barrett-Joyner-Halenda (BET-BJH) .	14
2.5 Adsorpsi	14
2.5.1 Isotermal Adsorpsi	16
2.5.2 Kinetika Adsorpsi	18
2.5.3 Termodinamika	19
2.6 Logam Kromium	20
2.7 Kerangka Pikir	21
2.8 Hipotesis	22
BAB III METODE PENELITIAN	23
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian.....	23
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	23

3.2.1 Alat	23
3.2.2 Bahan	24
3.3 Prosedur Kerja Penelitian	24
3.3.1 Preparasi Sampel	24
3.3.2 Ekstraksi Selulosa	24
3.3.3 Pembuatan Aerogel Selulosa	25
3.3.4 Karakterisasi Aerogel Selulosa	25
3.3.5 Penentuan Kondisi Optimum Adsorpsi ion Logam Cr(VI).....	27
a. Pembuatan Kurva Kalibrasi Logam Cr(VI)	27
b. Penentuan Waktu Kontak Optimum adsorpsi Logam Cr(VI)	27
c. Penentuan pH Optimum adsorpsi Logam Cr(VI).....	27
d. Penentuan Suhu Optimum adsorpsi Logam Cr(VI)	27
e. Penentuan Konsentrasi Optimum adsorpsi Logam Cr(VI)	28
3.4 Metode Analisis Data	28
BAB IV HASIL PENELITIAN	29
4.1 Sintesis Aerogel Selulosa	29
4.2 Karakterisasi Aerogel Selulosa Hasil Sintesis	31
4.2.1 Analisis gugus fungsi menggunakan FTIR	31
4.2.2 Karakterisasi menggunakan XRD.....	34
4.2.3 Analisis struktur morfologi menggunakan SEM	36
4.2.4 Analisis luas permukaan dan diameter pori menggunakan metode BET-BJH.....	38
4.3 Studi Adsorpsi Ion Logam Cr(VI)	39
4.3.1 Pengaruh Waktu dan Model Kinetika Adsorpsi	39
4.3.2 Pengaruh pH	41
4.3.3 Pengaruh Suhu.....	42
4.3.4 Pengaruh Konsentrasi dan Model Isotermal Adsorpsi	43
4.3.5 Termodinamika.....	45
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	47
5.1 Kesimpulan	47
5.2 Kritik dan Saran	47
DAFTAR PUSTAKA	48
LAMPIRAN	56

DAFTAR TABEL

Nomor	Halaman
1. Klasifikasi tanaman durian	5
2. Komposisi zat dalam kulit durian	6
3. Persentase rendemen selulosa hasil ekstraksi.....	29
4. Hasil FTIR Serbuk kulit durian, Selulosa kulit durian dan Aerogel selulosa kulit durian	32
5. Kristalinitas, ukuran kristal, dan Amorf	35
6. Luas Permukaan, ukuran pori, dan volume pori Aerogel selulosa hasil sintesis	38
7. Konstanta Kinetika adsorpsi.....	41
8. Konstanta model isotermal adsorpsi logam Cr(VI)	44
9. Hasil Termodinamika Adsorpsi logam Cr(VI)	45
10. Data Penentuan Waktu Optimum pada Adsorpsi Ion Logam Cr(VI) ..	65
11. Data Penentuan pH Optimum pada Adsorpsi Ion Logam Cr(VI)	65
12. Data Penentuan Suhu Optimum pada Adsorpsi Ion Logam Cr(VI) ...	66
13. Data Penentuan Konsentrasi Optimum pada Adsorpsi Logam Cr(VI)	66
14. Data Studi Kinetika Adsorpsi logam Cr(VI).....	66
15. Data Model Isotermal Langmuir	68
16. Data Model Isotermal Langmuir	69
17. Data Termodinamika adsorpsi logam Cr(VI) oleh aerogel Selulosa ..	70

DAFTAR GAMBAR

Nomor	Halaman
1. Kulit Durian	6
2. Struktur selulosa	7
3. Skema <i>Pretreatment</i> Lignoselulosa	9
4. Ilustrasi proses sintesis Aerogel Selulosa	10
5. FTIR Selulosa	11
6. FTIR Aerogel Selulosa	11
7. XRD Selulosa	12
8. XRD Aerogel Selulosa	13
9. SEM Selulosa murni dan Aerogel selulosa	13
10. Kurva Adsorpsi-Desorpsi gas N ₂ dan Distribusi Pori Aeogel selulosa	14
11. Ilustrasi Proses Adsorpsi Ion Cr(VI)	16
12. Kerangka pikir penelitian.....	22
13. Serbuk (a) selulosa kulit durian dan (b) aerogel selulosa kulit durian..	29
14. Spektrum FTIR Serbuk kulit durian, selulosa kulit durian dan aerogel selulosa kulit durian	31
15. Spektrum FTIR Aerogel selulosa kulit durian sebelum dan sesudah adsorpsi Cr(VI).....	33
16. Difraktogram Serbuk kulit durian, selulosa kulit durian dan Aerogel selulosa kulit durian	35
17. Hasil SEM Selulosa kulit durian dan Aerogel selulosa kulit durian	36
18. Hasil SEM Aerogel selulosa kulit durian sebelum dan sesudah mengadsorpsi ion logam Cr(V).....	37
19. Kurva isotherm adsorpsi-desorpsi N ₂	38
20. Kurva Distribusi Pori	39
21. Grafik pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi ion logam Cr(VI)...	40
22. Grafik Kinetika adsorpsi	40
23. Grafik pengaruh pH terhadap adsorpsi ion logam Cr(VI).....	41
24. Grafik pengaruh suhu terhadap adsorpsi ion logam Cr(VI).....	43
25. Grafik pengaruh konsentrasi terhadap adsorpsi ion logam Cr(VI)	43
26. Grafik isothermal adsorpsi logam Cr(VI)	44
27. Mekanisme reaksi adsorpsi ion Cr(VI) pada aerogel selulosa	45
28. Kurva Kalibrasi Ion Logam Cr(VI).....	63

DAFTAR LAMPIRAN

Nomor		Halaman
1.	Skema Preparasi Sampel, <i>Dewaxing</i> , Delignifikasi, dan <i>Bleaching</i> ...	56
2.	Skema pembuatan Aerogel Selulosa	57
3.	Penentuan Waktu Optimum pada Adsorpsi Ion Logam Cr(VI)	57
4.	Penentuan pH Optimum pada Adsorpsi Ion Logam Cr(VI)	58
5.	Penentuan Suhu Optimum pada Adsorpsi Ion Logam Cr(VI)	58
6.	Penentuan Konsentrasi Optimum pada Adsorpsi Ion Logam Cr(VI)..	59
7.	Dokumentasi Penelitian	60
8.	Perhitungan Rendemen (%) Selulosa kulit durian	63
9.	Kurva Kalibrasi Ion Logam Cr(VI).....	63
10.	Data Pengaruh Waktu terhadap adsorpsi Ion logam Cr(VI)	64
11.	Data Pengaruh pH terhadap adsorpsi Ion logam Cr(VI)	65
12.	Data Pengaruh Suhu terhadap adsorpsi Ion logam Cr(VI)	65
13.	Data Pengaruh Konsentrasi Interaksi Ion logam Cr(VI).....	66
14.	Studi Model Kinetika Adsorpsi logam Cr(VI).....	66
15.	Penentuan Kapasitas dan Isothermal Adsorpsi Logam Cr(VI).....	68
16.	Data Termodinamika Adsorpsi Ion Logam Cr(VI)	70
17.	Hasil Analisis FTIR.....	72
18.	Hasil Analisis XRD	77
19.	Hasil Analisis SEM.....	80
20.	Hasil Analisis BET-BJH.....	82

DAFTAR ARTI LAMBANG DAN SINGKATAN

Lambang/singkatan	Arti dan keterangan
Cr	<i>Chromium</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infra Red</i>
XRD	<i>X-Ray Diffraction</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>
BET	<i>Brunauer-Emmet-Teller</i>
BJH	<i>Barrett-Joyner-Halenda</i>
AAS	<i>Atomic Absorption Spectrophotometer</i>

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Limbah hasil pertanian berupa bahan keras dan lunak merupakan salah satu sumber pencemaran lingkungan. Berbagai jenis limbah pertanian seperti bahan pangan, sayur-sayuran, buah-buahan, perkebunan, dan hasil pertanian lainnya telah banyak memberikan kontribusi terhadap lingkungan. Limbah pertanian dengan jumlah produksi yang cukup tinggi salah satunya berasal dari buah-buahan seperti durian (Badan Pusat Statistik, 2020).

Durian (*Durio Zibethinus* Murr) adalah buah yang banyak dijumpai di beberapa negara Asia Tenggara, seperti Indonesia, Thailand, Filipina dan Malaysia serta dikenal sebagai "raja buah" (Zhao, dkk., 2019). Durian merupakan salah satu komoditas terbesar dengan jumlah produksi yang meningkat dari 65 ton pada tahun 2015 menjadi 74 ton pada tahun 2017 dan diperkirakan akan meningkat sebesar 900.000 ton/tahun selama 20 tahun ke depan (Lubis, dkk., 2020). Durian dilaporkan menduduki posisi ke-6 tertinggi di Indonesia dengan jumlah produksi sebesar 1.133.195 ton/tahun (Badan Pusat Statistik, 2020). Selain itu, durian terdiri dari 20-30% daging buah, 5-15% biji dan 60-75% kulit durian (Widiastuti, dkk., 2016). Oleh karena itu, tidak heran jika buah durian termasuk salah satu buah penghasil limbah yang cukup besar. Kulit durian diketahui memiliki kandungan selulosa yang tinggi yaitu 57-64% (Lubis, dkk., 2020).

Selulosa merupakan senyawa polisakarida yang paling melimpah pada tumbuhan dan sering ditemukan di dalam sel pelindung tanaman terutama pada tangkai, batang, dahan dan semua bagian berkayu dari jaringan tumbuhan (Saba, dkk., 2017). Selulosa dapat diproduksi dari sumber tanaman dalam bentuk fibril dengan rantai homopolimer linier β -D 1,4 unit glukosa yang dihubungkan oleh ikatan glikosidik (Romruen, dkk., 2022). Beberapa kelebihan yang dimiliki oleh selulosa yakni mudah diperoleh, stabilitas yang baik, tidak beracun dan ramah lingkungan (Kargarzadeh, dkk., 2017; Razal, dkk., 2022). Selulosa pada kulit durian telah banyak dimanfaatkan, diantaranya untuk mensintesis *carboxymethyl cellulose* (CMC) (Nugraheni, dkk., 2018), isolasi mikrokristalin selulosa (MCC)

(Lubis, dkk., 2019), serta sebagai bahan utama pembuatan kertas (Thaib, dkk., 2020). Kandungan selulosa yang tinggi pada kulit durian dan ketersediaannya yang melimpah membuat kulit durian berpotensi untuk dijadikan sebagai bahan baku sumber selulosa yang nantinya dapat digunakan dalam pembuatan material aerogel selulosa.

Aerogel merupakan suatu material padatan kering yang memiliki porositas tinggi, densitas rendah, dan luas permukaan spesifik yang besar (Bidgoli, dkk., 2019). Aerogel adalah bahan yang sangat berpori dan fleksibel yang diperoleh dari proses sol-gel dan pengeringan beku (*freeze-drying*) (Zhu, dkk., 2019). Aerogel berbahan dasar selulosa diketahui memiliki luas permukaan spesifik (10-975. m²/g), porositas (84,0-99,9%) dan densitas (0,0005-0,35 g/cm³) (Defrance, dkk., 2017; Long, dkk., 2018). Selain itu, aerogel selulosa memiliki beberapa keunggulan diantaranya biodegradabilitas, biokompatibilitas, ramah lingkungan, dan berkelanjutan (Bao, dkk., 2016; Long, dkk., 2019). Adanya berbagai keunggulan tersebut membuat aerogel sering digunakan dalam berbagai bidang, diantaranya untuk pengolahan polutan (Rafieian, dkk., 2018; Nguyen, dkk., 2021), untuk konversi dan penyimpanan energi (Alwin & Shajan, 2020), sensor (Cheng, dkk., 2021), isolasi termal (Illera, dkk., 2018; Liu, dkk., 2022) dan adsorpsi (Pei, dkk., 2020; Franco, dkk., 2021; Mo, dkk., 2021).

Kromium (VI) merupakan logam yang tidak dapat didegradasi dalam tubuh manusia dan merupakan logam non esensial yang sifatnya sangat toksik, sehingga apabila logam ini masuk ke dalam tubuh dapat berdampak negatif bagi kesehatan manusia (Resti & Utami, 2019). Logam Cr(VI) memiliki sifat persisten, bioakumulatif, karsinogenik, mutagenik, dan teratogenik (Fernando dkk., 2016; Almughamisi dkk., 2020). DesMarais & Costa (2019), juga menyebut bahwa Ion logam Cr(VI) merupakan karsinogen golongan 1 yang dapat memicu perkembangan kanker, serta mampu meningkatkan tingkat stress oksidatif, kerusakan kromosom, hingga kerusakan sel. Ion Cr(VI) yang terdapat dalam kromat (CrO₄²⁻) dan dikromat (Cr₂O₇²⁻) dapat menyebabkan penyakit ginjal Necrosis tubulus dan kanker paru-paru (Hayes & Kruger, 2014).

Upaya dalam mengurangi kadar logam Cr(VI) di perairan perlu dan penting untuk dilakukan. Salah satu cara yang dapat digunakan yaitu dengan metode adsorpsi. Beberapa keunggulan dari metode adsorpsi yaitu sangat efektif, tingkat efisiensi relatif tinggi, dan pengolahannya relatif sederhana (Wang & Guo, 2020).

Salah satu jenis adsorben yang dapat digunakan dan diharapkan mampu untuk mengadsorpsi ion logam Cr(VI) adalah aerogel selulosa.

Beberapa hasil penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa aerogel selulosa memiliki karakteristik yang baik dan cocok untuk dijadikan adsorben. Menurut Susilowati dan Muljani (2020), aerogel selulosa yang disintesis dari serat kapuk memiliki nilai densitas $0,11 \text{ g/cm}^3$ dan porositas 92,46% serta mampu menyerap minyak dengan kapasitas adsorpsi sebesar $11,987 \text{ g.g}^{-1}$. Hal serupa juga disebutkan oleh Xiong dkk. (2017), aerogel selulosa memiliki kemampuan yang baik dalam mengadsorpsi kation beracun yaitu Pb^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Ra^{2+} , dan Cd^{2+} dengan kapasitas adsorpsi masing-masing yaitu $2,46 \text{ mmol/g}$, $1,43 \text{ mmol/g}$, $2,51 \text{ mmol/g}$, $1,22 \text{ mmol/g}$, dan $1,98 \text{ mmol/g}$.

Berdasarkan uraian di atas, maka telah dilakukan penelitian mengenai sintesis aerogel selulosa dari kulit durian yang selanjutnya diaplikasikan sebagai adsorben dalam penyerapan ion logam Cr(VI).

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, maka rumusan masalah pada penelitian ini yaitu:

1. bagaimana karakteristik aerogel selulosa dari bahan kulit durian?
2. bagaimana pengaruh variasi waktu kontak, pH, suhu dan konsentrasi terhadap penyerapan ion logam Cr(VI) oleh aerogel selulosa kulit durian?
3. berapa kapasitas adsorpsi aerogel selulosa kulit durian terhadap ion logam Cr(VI)?
4. bagaimana kajian kinetika dan termodinamika adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh aerogel selulosa kulit durian?

1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan uraian permasalahan di atas, maka yang menjadi tujuan dalam penelitian ini yaitu:

1. mensintesis dan mengkarakterisasi aerogel selulosa dari kulit durian,
2. menentukan pengaruh variasi waktu kontak, pH, suhu dan konsentrasi terhadap penyerapan ion logam Cr(VI) oleh aerogel selulosa kulit durian,

3. menentukan kapasitas adsorpsi aerogel selulosa kulit durian terhadap ion logam Cr(VI),
4. menentukan kajian kinetika dan termodinamika adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh aerogel selulosa kulit durian.

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tentang potensi selulosa dari limbah kulit durian yang berpotensi dijadikan sebagai aerogel selulosa yakni sebagai adsorben yang murah, mudah diperoleh dan memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi ion logam Cr (VI), serta diharapkan dapat menjadi bahan rujukan bagi peneliti selanjutnya.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Durian (*Durio zibethinus* Murr.)

Durian (*Durio zibethinus* Murr.) merupakan salah satu tumbuhan tropis asli Asia Tenggara dan sangat populer sebagai raja buah (Feng, dkk., 2016). *Durio zibethinus* merupakan salah satu spesies durian unggul yang memiliki rasa manis agak pahit yang khas. Rasa tersebut disebabkan oleh adanya kandungan lemak, gula, ester, thioasetal, thioester, tiolana, dan alkohol yang ada pada durian (Aziz & Jalil, 2019). Berikut klasifikasi durian menurut *ITIS Catalogue of Life 2020* disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Klasifikasi Tanaman Durian (*ITIS Catalogue of Life, 2020*)

Kingdom	Plantae
Subkingdom	Viridiplantae
Super Divisio	Spermatophytina
Divisi	Tracheophyta
Kelas	Magnoliopsida
Subkelas	Magnoliidae
Ordo	Malvales
Famili	Malvaceae
Genus	<i>Durio</i>
Spesies	<i>Durio zibethinus</i> Murray

Buah durian dikenal sebagai salah satu jenis buah yang populer di Indonesia, memiliki rasa dan aroma yang khas serta digemari oleh banyak orang (Najira, dkk., 2020). Jumlah produksi durian di Indonesia pada tahun 2020 cukup tinggi mencapai 1.133.195 ton per tahun (Badan Pusat Statistik, 2020).

Seiring dengan produksi buah durian yang tinggi, maka akan bertambah pula limbah kulit yang dihasilkan. Peningkatan limbah ini disebabkan karena bobot kulit pada buah durian yang mencapai 75% dari buah, sehingga tak heran jika jumlah limbah kulit durian meningkat cukup tinggi seiring produksi buahnya

(Penjumras, dkk., 2014). Durian terdiri dari 20-30% daging buah, 5-15% biji dan 60-75% kulit durian (Widiastuti, dkk., 2016). Berikut bentuk kulit durian yang telah dipisahkan dengan daging buahnya disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Kulit Durian

Kulit durian merupakan golongan limbah buah-buahan yang memiliki kandungan selulosa sangat tinggi. Berikut komposisi zat dalam kulit durian disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi Zat dalam Kulit Durian (Lubis, dkk., 2019).

Komponen	Kandungan (%)
Selulosa	57-64
Hemiselulosa	30,7
Lignin	13,6

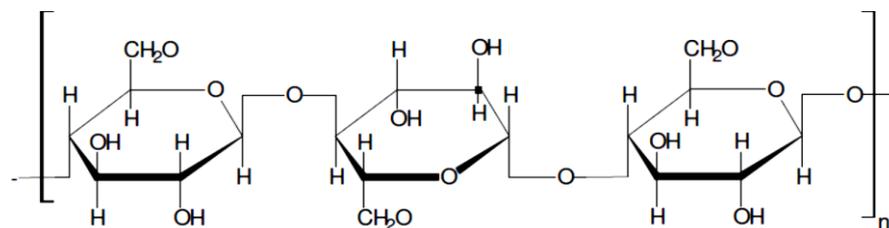
Berdasarkan data pada Tabel 2, kulit durian memiliki kandungan selulosa yang tinggi yaitu sekitar 57-64%, sehingga sangat berpotensi jika dimanfaatkan sebagai sumber selulosa untuk pembuatan aerogel, apalagi dilihat dari jumlahnya yang sangat melimpah dan mudah diperoleh.

2.2 Selulosa

Selulosa merupakan senyawa homopolisakarida dengan glukosa sebagai monomernya. Molekul selulosa berbentuk linier dan tak bercabang yang terdiri dari 10.000 sampai 15.000 unit D-glukosa (Lehninger, 2008). Selulosa adalah polisakarida struktural, berbentuk seperti serabut, tidak larut dalam air dan ditemukan di dalam sel pelindung tanaman, terutama pada tangkai, batang, dahan dan semua bagian berkayu dari jaringan tumbuhan (Zulharmita, dkk., 2012). Selulosa hampir tidak pernah ditemui dalam keadaan murni di alam, melainkan

selalu berikatan dengan bahan lain seperti lignin dan hemiselulosa. Selulosa terdapat dalam tumbuhan sebagai bahan pembentuk dinding sel dan serat tumbuhan (Sjostrom, 1995).

Molekul selulosa merupakan rantai-rantai atau mikrofibril yang terdiri dari ribuan unit D-glukosa yang dihubungkan oleh ikatan glikosida. Mikrofibril digabungkan menjadi unit yang lebih besar, yang disebut makrofibril dan berkumpul menjadi serat selulosa alami. Pada umumnya selulosa tergabung dengan lignin sehingga sering disebut sebagai lignoselulosa (Zaman, dkk., 2020). Struktur kimia selulosa dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur Selulosa (Kunusa, 2017)

Rumus empiris selulosa adalah $(C_6H_{10}O_5)_n$ dengan banyaknya satuan glukosa yang disebut dengan derajat polimerisasi (DP) mencapai 1.200-10.000 unit dan panjang molekul sekurang-sekurangnya 5.000 nm. Berat molekul selulosa rata-rata sekitar $400.000 \text{ g.mol}^{-1}$. Mikrofibril selulosa terdiri atas bagian amorf (15%) dan bagian berkrystal (85%) (Soeprijanto, dkk, 2008). Selulosa memiliki gugus fungsional aktif dalam rantai selulosa yakni tiga gugus aktif HO-6 primer dan HO-2, HO-3 sekunder pada setiap unit glukosa yakni unit β-D Glukopiranososa (Beguin & Aubert, 1994).

Menurut Fengel & Wenger (1995), sifat lain dari selulosa yaitu:

1. terdegradasi oleh hidrolisis, oksidasi, fotokimia maupun secara mekanis sehingga berat molekulnya menurun,
2. tidak larut dalam air, larutan asam, alkali encer maupun pelarut organik seperti *benzene*, alkohol, eter, dan kloroform,
3. higroskopis dalam keadaan kering, keras dan rapuh,
4. selulosa dalam bentuk kristal mempunyai kekuatan lebih baik daripada bentuk amorfnya.

Pada tubuh manusia, selulosa tidak dapat dicerna akibat tidak adanya enzim yang dapat menguraikan selulosa, tidak dapat terhidrolisis oleh asam encer, tetapi dapat terhidrolisis oleh asam dengan konsentrasi tinggi menjadi selulosa

dan D-glukosa. Meskipun selulosa tidak dapat digunakan sebagai bahan makanan oleh tubuh, namun selulosa yang terdapat sebagai serat-serat tumbuhan, sayuran ataupun buah-buahan, berguna untuk memperlancar pencernaan makanan (Poedjiadi, 1994).

Berdasarkan strukturnya, selulosa mempunyai potensi yang cukup besar untuk dijadikan sebagai bahan penjerap karena gugus hidroksil (OH) yang terikat pada rantai selulosa dapat berinteraksi dengan komponen adsorbat. Gugus fungsi OH pada selulosa menyebabkan terjadinya sifat polar pada adsorben tersebut, sehingga dengan demikian selulosa lebih kuat menyerap zat yang bersifat polar dari pada zat yang kurang polar. Mekanisme serapan yang terjadi antara gugus fungsi -OH yang terikat pada permukaan adsorben dengan ion logam yang bermuatan positif (kation) merupakan mekanisme pertukaran ion (Ganguly, dkk., 2020).

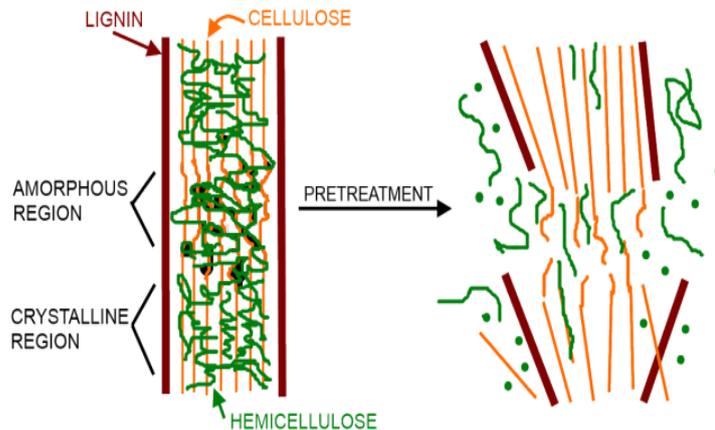
Menurut Robinson (1995), selulosa yang terdapat di alam secara mekanis sangat stabil dan sangat tahan terhadap hidrolisis baik kimia maupun enzimatik. Ekstraksi menggunakan larutan basa dapat menghilangkan hemiselulosa dan yang masih tersisa yaitu selulosa. Biasanya yang digunakan adalah larutan KOH 24% atau NaOH 17,5% untuk mengekstraksi seluruh hemiselulosa dan akan meninggalkan sisa yang dikenal sebagai α -selulosa.

Berdasarkan derajat polimerisasi (DP) dan kelarutan dalam senyawa natrium hidroksida (NaOH) 17,5%, selulosa dapat dibedakan atas tiga jenis yaitu:

1. alfa selulosa berantai panjang, tidak larut dalam larutan NaOH 17,5% atau larutan basa kuat dengan derajat polimerisasi (DP) 600-1500. Alfa selulosa dipakai sebagai penduga dan atau penentu tingkat kemurnian selulosa,
2. beta selulosa berantai pendek, larut dalam NaOH 17,5% atau basa kuat dengan DP 15-90, dapat mengendap bila dinetralkan,
3. gamma selulosa serupa dengan beta selulosa, tetapi DP-nya kurang dari 15.

Selulosa dapat diekstraksi dengan memisahkan selulosa dari lignin atau senyawa-senyawa lain. Pada umumnya ekstraksi selulosa dilakukan melalui 2 tahapan ekstraksi yaitu delignifikasi (*pulping*) dan pemutihan (*bleaching*). Delignifikasi adalah proses awal penghilangan lignin pada lignoselulosa. Tujuan dilakukan *pretreatment* lignoselulosa adalah untuk mengganggu struktur kristal selulosa (Mosier, dkk., 2005). Proses *pretreatment* lignoselulosa dilakukan menggunakan jenis pelarut alkali/ asam/ basa. Pelarut yang paling umum digunakan pada tahap ini adalah larutan Natrium Hidroksida (NaOH).

Penggunaan NaOH pada tahap *pre-treatment* lignoselulosa akan menyebabkan rusaknya struktur lignin pada bagian kristalin dan amorf lignoselulosa, sehingga dapat dengan mudah memisahkan lignin dari selulosa (Mosier, dkk., 2005). Skema *pretreatment* lignoselulosa pada tahap delignifikasi disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Skema *Pretreatment* Lignoselulosa (Muley & Dorin, 2017).

Ion OH^- dari NaOH akan memutuskan ikatan-ikatan dari struktur dasar lignin sedangkan ion Na^+ akan berikatan dengan lignin membentuk natrium fenolat. Garam fenolat ini bersifat mudah larut, sehingga lebih mudah memisahkan lignin dari selulosa. Fenolat yang terlarut ditandai dengan warna hitam pada larutan yang disebut lindi hitam (Rozikin, dkk., 2018).

Selanjutnya, pada tahap pemutihan (*bleaching*) digunakan larutan hidrogen peroksida (H_2O_2) dengan tujuan untuk mendapatkan selulosa yang lebih putih serta menghilangkan senyawa lignin dan hemiselulosa yang masih tersisa. Menurut Riama (2012), proses *bleaching* menggunakan larutan H_2O_2 sebagai pemutih tidak menghasilkan residu dan tidak mengakibatkan kerusakan berarti pada bahan organik serta dapat menghasilkan produk yang lebih putih dan bersih.

2.3 Aerogel Selulosa

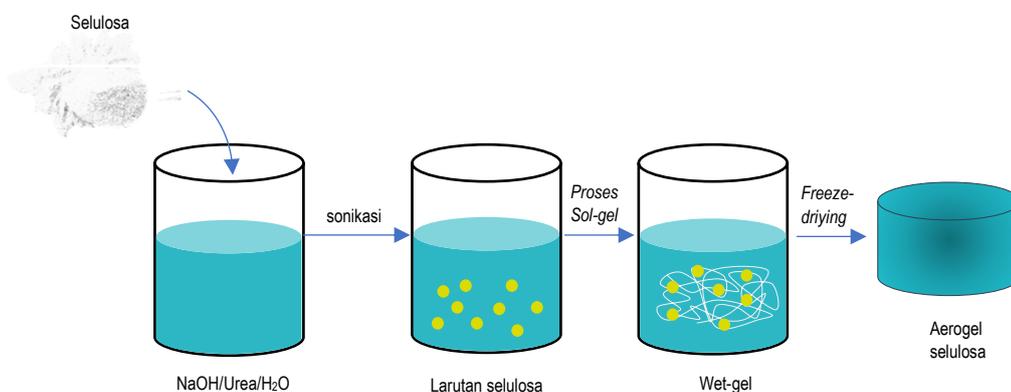
Aerogel merupakan material ringan yang memiliki densitas hingga $0,004 \text{ g/cm}^3$ dengan volume fasa padat (0,2-20%) (Gustinenda & Margo, 2017). Aerogel adalah gel kering dengan porositas tinggi, area permukaan yang luas, dan bobot yang sangat ringan. Secara mikroskopis, aerogel terdiri dari jaringan tipis

nanopartikel, dan memiliki sifat unik, termasuk kekuatan kerapatan dan luas permukaan yang sangat tinggi (Cervin, dkk., 2012).

Aerogel disintesis pertama kali pada tahun 1930-an oleh Samuel Stephens Kistler menggunakan dua bahan yaitu anorganik (silika, alumina, atau oksida) dan biopolimer (selulosa, nitroselulosa, atau gelatin). Selulosa adalah bahan yang ideal untuk medis, kosmetik, dan beberapa aplikasi lainnya karena sifatnya yang terbarukan, biokompatibel, dan dapat terurai secara hayati (Liang, dkk., 2020).

Serat selulosa yang melimpah, memiliki fleksibilitas tinggi, serta mempunyai sifat-sifat mekanik yang baik dapat digabungkan dengan struktur aerogel untuk membentuk suatu material berpori yang dikenal sebagai aerogel selulosa, sebuah material dengan porositas tinggi, kapasitas serapan tinggi, konduktivitas termal rendah, dan fleksibilitas yang baik (Nguyen, dkk., 2014) serta volume pori yang besar (Cervin, dkk., 2012).

Aerogel telah banyak dikembangkan dan diaplikasikan yakni sebagai substrat untuk katalis, filter gas, sumber energi (Fricke, 1992) dan adsorben (Korhonen, dkk., 2011; Wei, dkk., 2018). Aerogel selulosa dapat diperoleh melalui penggunaan bahan baku selulosa dan bahan lainnya melalui proses sol-gel serta pengeringan beku, atau pengeringan superkritis (Zu, dkk., 2016; Defrance, dkk., 2017). Berikut ilustrasi proses sintesis aerogel selulosa disajikan pada Gambar 4.



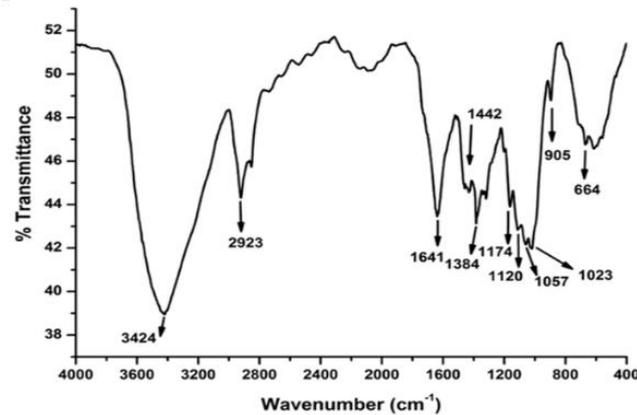
Gambar 4. Ilustrasi Proses Sintesis Aerogel Selulosa

Aerogel dapat dimodifikasi dengan silika (Litschauer, dkk., 2011), seperti yang dilakukan oleh Nguyen, dkk. (2014) yang menyebutkan bahwa modifikasi aerogel selulosa dengan silika dapat mempengaruhi karakteristik material dan meningkatkan sifat mekanik dari aerogel selulosa.

2.4 Karakterisasi Aerogel Selulosa

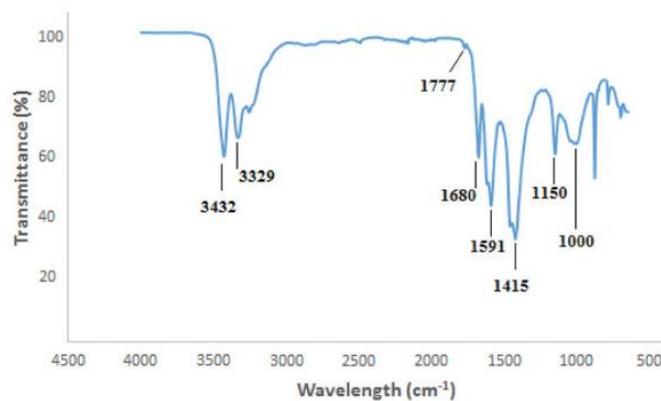
2.4.1 Spektrofotometer *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

Analisis gugus fungsi yang terdapat dalam material Aerogel selulosa dapat diidentifikasi dengan menggunakan metode FTIR. Analisis dilakukan dengan melihat spektrum FTIR dari puncak-puncak spesifik yang dapat menunjukkan gugus fungsional pada selulosa dan aerogel selulosa.



Gambar 5. FTIR Selulosa (Trilokesh, dkk., 2019)

Spektrum FTIR selulosa menampilkan puncak-puncak karakteristik gugus fungsi α -selulosa (Gambar 5). Puncak pada 1641 cm^{-1} terbentuk karena mode tekukan dari air yang diserap. Puncak pada 1442 cm^{-1} mungkin disebabkan oleh getaran tekuk CH_2 . Puncak transmisi yang tajam sekitar 1384 cm^{-1} merepresentasikan pembengkokan gugus OH. Puncak pada 1174 dan 1120 cm^{-1} sesuai dengan peregangan jembatan asimetris C-O. Puncak pada 1057 cm^{-1} disebabkan oleh getaran kerangka cincin piranosa C-O-C (Trilokesh, dkk., 2019).

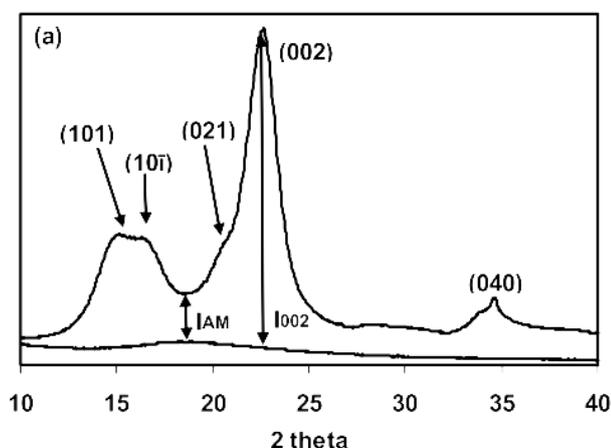


Gambar 6. FTIR Aerogel Selulosa (Kaya & Tabak, 2020)

Spektrum FTIR aerogel selulosa mengungkapkan berbagai karakteristik struktural (Gambar 6), puncak yang terletak di 3329 cm^{-1} dapat dikaitkan dengan ikatan hidrogen antarmolekul sedangkan getaran pada 3432 cm^{-1} disebabkan oleh ikatan hidrogen intramolekul. Selain itu, pita serapan FTIR pada 1415 cm^{-1} ditetapkan untuk vibrasi lentur CH_2 simetris. Pita ini, yang terlihat pada Gambar 6 pada intensitas tinggi, juga dikenal sebagai pita “kristalinitas” untuk struktur selulosa (Kaya & Tabak, 2020).

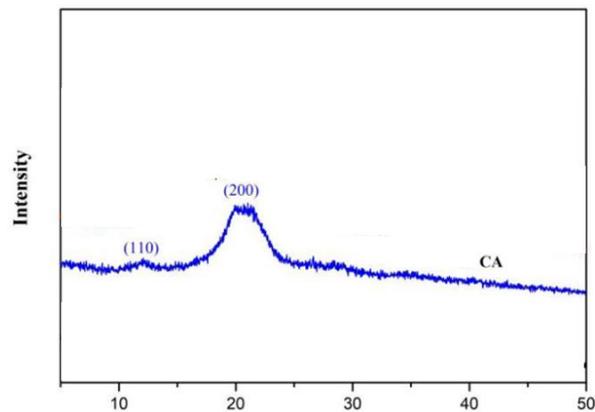
2.4.2 X-Ray Diffraction (XRD)

X-ray diffraction (XRD) merupakan salah satu metode karakterisasi material yang digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material, dengan cara menentukan parameter struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel (Callister, 2009). XRD digunakan untuk mengidentifikasi kristalinitas, ukuran kristal, dan amorfous dari selulosa dan aerogel selulosa melalui difraktogram yang berasal dari data berupa sudut difraksi (2θ), jarak antar bidang (d) dan intensitas puncak.



Gambar 7. XRD Selulosa Komersial (Park, dkk., 2010)

Pola XRD selulosa (Gambar 7) menunjukkan bahwa terdapat beberapa puncak khas yang merupakan ciri utama dari selulosa, yaitu 101, $10\bar{1}$, 021, 002 dan 040. Pola difraksi yang muncul di daerah 101 dan $10\bar{1}$ merupakan daerah amorf, sedangkan puncak tajam pada bidang 002 merupakan daerah kristal selulosa. Derajat kristalinitas (CI) selulosa dapat dihitung dari rasio luas semua puncak kristal dengan luas total (Park, dkk., 2010).

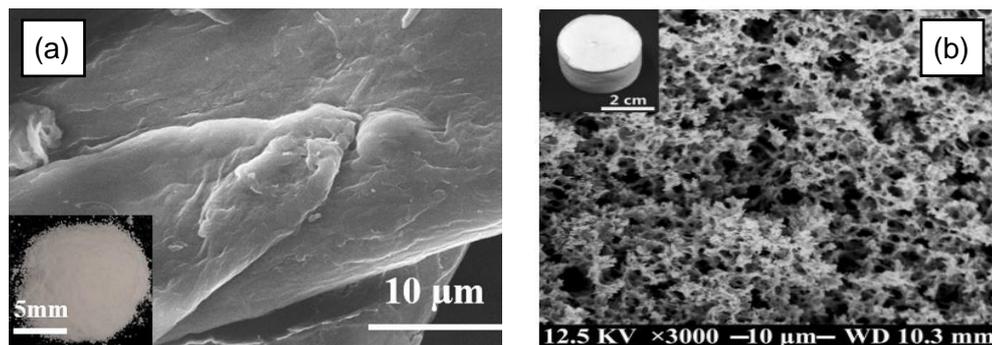


Gambar 8. XRD Aerogel Selulosa (Tang, dkk., 2020)

Pola difraktogram aerogel selulosa menunjukkan puncak difraksi bidang kristal (200) dan (110) yang muncul pada 21° dan 12° , sesuai dengan puncak difraksi kristal selulosa II. Hal ini disebabkan terjadi transformasi di bagian dari daerah kristal menjadi daerah amorf, sehingga membuat struktur aerogel selulosa menjadi amorf (Tang, dkk., 2020).

2.4.3 Spektroskopi *Scanning Electron Microscope* (SEM)

SEM (*Scanning Electron Microscope*) adalah jenis mikroskop elektron yang dapat digunakan untuk mengetahui struktur morfologi dari suatu bahan termasuk selulosa dan aerogel selulosa.



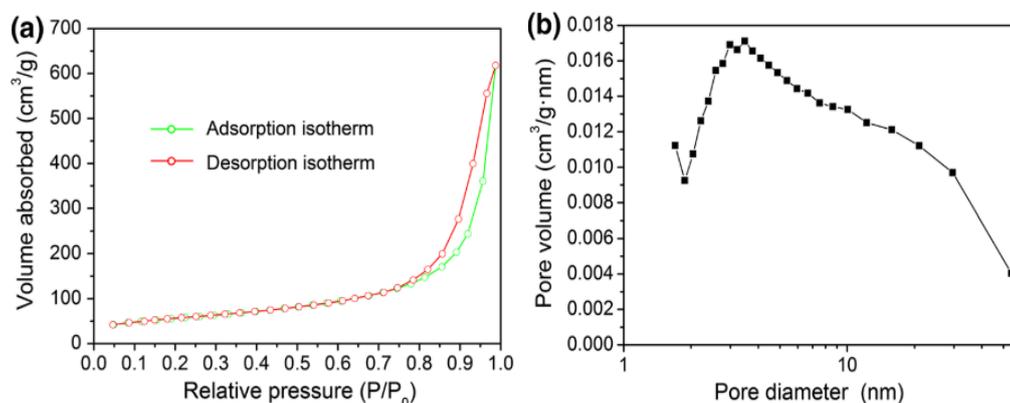
Gambar 9. SEM (a) Selulosa Murni dan (b) Aerogel Selulosa (Wan, dkk., 2015; Pei, dkk., 2020)

Selulosa murni menunjukkan struktur morfologi berupa serat kasar yang linier, sedangkan aerogel menunjukkan struktur jaringan tiga dimensi (3D) yang homogen dan struktur pori padat yang saling berhubungan dan hierarkis dengan

pori-pori dan ukuran berbeda dari skala mikro hingga skala nano (Pei, dkk., 2020). Gambar 9(b) menunjukkan aerogel dapat mempertahankan bentuk dengan baik tanpa kerusakan yang signifikan, yang menunjukkan kemampuan cetakan yang unggul (Wan, dkk., 2015).

2.4.4 Braun-Emmett-Teller & Barrett-Joyner-Halenda (BET-BJH)

Penentuan luas permukaan diperoleh dengan cara menghitung data tekanan relatif melalui metode Brunauer-Emmett-Tellet (BET), sedangkan volume pori dan diameter pori dihitung menggunakan metode Barrett-Joyner-Halenda (BJH).



Gambar 10. Adsorpsi-Desorpsi gas N_2 dan kurva distribusi diameter pori dari Aerogel Selulosa (Wan, dkk., 2015)

Berdasarkan kurva isoterm adsorpsi-desorpsi gas N_2 , aerogel selulosa termasuk tipe IV dapat diidentifikasi menurut klasifikasi IUPAC, yang melibatkan adsorpsi pada adsorben mesopori dengan interaksi adsorbat-adsorben yang kuat. Selain itu, aerogel yang memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi $204 m^2.g^{-1}$ dan volume pori $0,99 cm^3.g^{-1}$ dengan porositas setinggi 97%, yang sebanding dengan beberapa aerogel selulosa berpori (Wan, dkk., 2015).

2.5 Adsorpsi

Adsorpsi secara umum didefinisikan sebagai akumulasi sejumlah molekul, ion atau atom yang terjadi pada batas antara dua fasa (Pudjaatmaka, 2002). Menurut Brady (1999), adsorpsi merupakan proses masuknya zat terlarut yang ada dalam larutan, oleh permukaan zat atau benda penyerap, dimana terjadi suatu ikatan kimia yang didahului oleh gaya fisika antara substansi dengan

penyerapnya. Zat yang terikat pada permukaan padatan disebut adsorbat, sedangkan padatan yang mengikat disebut adsorben (Massel, 1996). Menurut Oscik (1982), mekanisme yang terjadi pada proses adsorpsi yaitu:

- 1) molekul-molekul adsorben berpindah dari fase bagian terbesar larutan ke permukaan interface, yaitu lapisan yang melapisi permukaan adsorbat,
- 2) molekul-molekul adsorben dipindahkan dari permukaan ke permukaan luar dari adsorben (*exterior surface*),
- 3) molekul-molekul adsorbat dipindahkan dari permukaan luar adsorben menyebar menuju pori-pori adsorben. Fase ini disebut dengan difusi,
- 4) molekul adsorbat menempel pada permukaan pori-pori adsorben.

Menurut Kolanski (2002), ketika suatu zat tertahan pada permukaan, interaksi yang terjadi dapat berupa interaksi kimia (kemisorpsi) atau interaksi fisika (fisisorpsi).

1. Proses Fisisorpsi (Secara Fisika)

Pada proses fisisorpsi, interaksi yang terjadi antara adsorbat dan adsorben adalah gaya van der Waals. Molekul yang terikat lebih lemah dan energi yang dilepaskan relatif rendah, sekitar 20 kJ/mol. Fisisorpsi hanya melibatkan interaksi yang lebih lemah, misalnya berupa polarisasi adsorbat dengan adsorben.

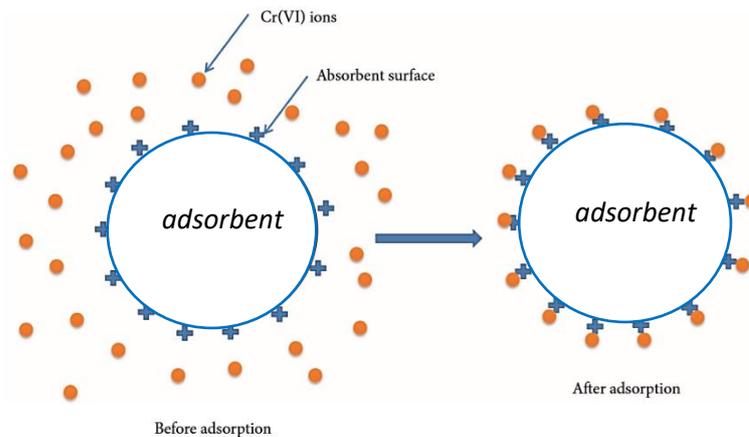
2. Proses Kemisorpsi (Secara Kimia)

Pada proses kemisorpsi, interaksi adsorbat dan adsorben tersedia melalui pembentukan ikatan yang lebih kuat. Kemisorpsi terjadi diawali dengan adsorpsi fisik, yaitu partikel-partikel adsorbat mendekati ke permukaan adsorben melalui gaya van der Waals atau melalui ikatan hidrogen, kemudian diikuti oleh adsorpsi kimia berupa pembentukan ikatan yang lebih kuat (ikatan kovalen), dengan energi yang dilepaskan relatif tinggi, sekitar 100 kJ/mol (Atkins, 1999).

Proses adsorpsi secara fisika maupun kimia dapat juga terjadi pada adsorpsi ion logam. Menurut Alloway dan Ayres (1997), adsorpsi spesifik terjadi pada yang lebih kuat dengan melibatkan beberapa kation logam berat. Logam yang paling mudah membentuk kompleks hidroksi akan lebih banyak diadsorpsi. Kapasitas dan tingkat ion logam mana yang akan diadsorpsi tergantung pada sifat logam yang terkait valensi, jari-jari, pH, karakter/ sifat dasar dari adsorben, dan konsentrasi.

Proses adsorpsi ion logam seperti pada ion Cr(VI) dapat berlangsung secara fisik yaitu melalui pori-pori adsorben maupun secara kimia. Secara fisik, mekanisme adsorpsi ion logam terjadi antara gugus -OH yang terikat pada

permukaan adsorben (misalnya selulosa) dengan ion logam yang bermuatan positif (kation) (Ganguly, dkk., 2020). Ilustrasi proses adsorpsi ion logam Cr(VI) dapat dilihat pada Gambar 11.



Gambar 11. Ilustrasi Proses Adsorpsi Ion Cr(VI) (Nguyen, dkk., 2020)

2.5.1 Isotermal Adsorpsi

Isotermal adsorpsi adalah hubungan kesetimbangan antara konsentrasi pada fasa fluida dan konsentrasi pada partikel adsorben pada temperatur tertentu. Pada gas, konsentrasi biasanya diberikan dalam bentuk persen mol atau dalam bentuk tekanan parsial. Pada cairan, konsentrasi biasanya dituliskan dalam unit massa, seperti part per million. Konsentrasi adsorbat pada padatan diekspresikan dalam bentuk satuan massa yang teradsorpsi per unit massa adsorben (McCabe, dkk., 2005).

Untuk mendapatkan data kesetimbangan, konsentrasi awal dibuat bervariasi sedangkan massa adsorben dalam tiap sampel tetap (Nomanbhay & palanisamy, 2005). Data kesetimbangan adsorpsi dapat dimodelkan dengan isoterm, kemudian diteliti informasi adsorpsinya, seperti mekanisme adsorpsi, kapasitas adsorpsi maksimum, serta sifat dari adsorben dengan menggunakan isoterm (Wang & Guo, 2020). Kapasitas adsorpsi dapat dari suatu adsorben Kapasitas penyerapan dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (1) (Omari, dkk., 2019):

$$Q_o = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Keterangan :

Q_o = Kapasitas adsorpsi (mg/g)

C_o = Konsentrasi awal (mg/L)

C_e = Konsentrasi sisa (mg/L)

V = Volume larutan (L)

m = Massa adsorben (g)

Model kesetimbangan adsorpsi terdiri dari 2 jenis isoterm yaitu Langmuir dan Freundlich (Liang, dkk., 2020).

a. Isotermal Langmuir

Isoterm Langmuir didefinisikan sebagai kapasitas adsorpsi maksimum yang terjadi akibat lapisan tunggal (monolayer) ke permukaan dengan jumlah terbatas yang identik (Mantouq, dkk., 2015; Danish, dkk., 2018). Berikut bentuk linear dari persamaan isotermal Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

Keterangan :

C_e = Konsentrasi kesetimbangan (mg/L)

q_e = Jumlah zat yang diadsorpsi per gram adsorben (mg/g)

Q_0 = Kapasitas adsorpsi (mg/g)

b = Intensitas adsorpsi

b. Isotermal Freundlich

Isotermal Freundlich merupakan isoterm yang paling umum di gunakan dan dapat mencirikan proses adsorpsi dengan lebih baik. Isoterm Freundlich menggambarkan hubungan antara sejumlah komponen yang teradsorpsi per unit adsorben dan konsentrasi komponen tersebut pada kesetimbangan (Tanasale, dkk., 2020).

Isotermal Freundlich ini digunakan pada energi permukaan yang heterogen dengan konsentrasi yang berbeda-beda. Bentuk linear dari persamaan isoterm Freundlich dituliskan pada persamaan (3):

$$\text{Log } q_e = \text{Log } k + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \quad (3)$$

Keterangan :

x = Jumlah zat terlarut yang diadsorpsi (mg/L)

m = Massa (g) adsorben yang digunakan

C_e = Konsentrasi ion dalam larutan setelah diadsorpsi

- q_e = Massa ion yang diserap per gram
 b = Parameter afinitas atau konstanta Langmuir
 k dan n = Kapasitas/daya adsorpsi maksimum (mg/g)

2.5.2 Kinetika Adsorpsi

Model kinetika adsorpsi yang digunakan untuk mempelajari adsorpsi *liquid-solid* yaitu orde satu semu (*pseudo-first-order*) dan orde dua semu (*pseudo-second-order*). Secara umum model kinetika *pseudo-first-order* (*lagergren*) dalam menggambarkan laju adsorpsi menggunakan persamaan (4):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (4)$$

Dengan q_t (mg/g) adalah jumlah adsorbat yang diserap pada waktu t (menit), q_e (mg/g) adalah kapasitas adsorpsi kesetimbangan, dan k adalah konstanta laju persamaan *pseudo-orde*-pertama Lagergren (Widiastuti, dkk., 2011). Pada kondisi $t = 0$, $q_t = 0$ dan $q_t = q_t$, jika diintegrasikan maka persamaan (4) menjadi:

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = \int_0^t k_1 dt \quad (5)$$

$$\ln (q_e - q_t) \Big|_0^{q_t} = k_1 t \Big|_0^t \quad (6)$$

$$\ln (q_e - q_t) + \ln (q_e - 0) = k_1 (t - 0) \quad (7)$$

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

$$\ln (q_e - q_t) = -k_1 t + \ln q_e \quad (9)$$

Keterangan :

- q_e = kapasitas adsorpsi pada keadaan setimbang (mg/g)
 q_t = kapasitas adsorpsi pada waktu t (mg/g)
 k_f = konstanta *pseudo-first-order* (min^{-1})
 t = waktu (menit)

Persamaan (9) digunakan untuk menggambarkan grafik model kinetika adsorpsi orde satu semu (Lagergren), plot dari $\ln(q_e - q_0)$ dan t akan memberikan slope yang menunjukkan nilai konstanta laju orde satu semu (k_f) (Wardani, 2016).

Model kinetika adsorpsi orde dua semu (*pseudo-second-order*) digunakan untuk menggambarkan reaksi kompleksasi permukaan antara adsorben dengan adsorbat. Kinetika reaksi dapat ditentukan menggunakan persamaan (10):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

Dimana k_2 (g/mg.menit) adalah konstanta laju orde dua semu, q_t (mg/g) adalah jumlah adsorbat yang diserap pada waktu t (menit), q_e (mg/g) adalah kapasitas adsorpsi kesetimbangan. Persamaan (10) dapat diintegrasikan lebih lanjut dengan kondisi mula-mula $q_t = 0$ pada $t = 0$ dan $q_t = q_t$ pada $t = t$, sehingga didapatkan persamaan (11):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

Persamaan (11) digunakan untuk menggambarkan grafik model kinetika adsorpsi orde dua semu, Plot t/q_t terhadap t , merupakan kurva linier dengan slope = $1/q_e$ dan intersep = $1/k_2 q_e^2$ (Li, dkk., 2019).

2.5.3 Termodinamika

Parameter termodinamika adsorpsi terdiri dari perubahan entalpi (ΔH°), perubahan entropi (ΔS°), dan perubahan energi bebas Gibbs (ΔG°) yang masing-masing dapat dihitung menggunakan persamaan (12):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (12)$$

Dimana nilai K_c dapat diperoleh dari persamaan (13):

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (13)$$

Perubahan entalpi dan entropi dapat ditentukan dengan persamaan (14):

$$\ln k_c = -\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (14)$$

Jika $1/T$ dialirkan terhadap $\ln K$, maka nilai ΔH° dan ΔS° dapat diketahui. Dimana K adalah tetapan kesetimbangan yang bergantung pada suhu. Pada umumnya, nilai tetapan K didapat dari persamaan isothermal Langmuir atau dapat dihitung dengan permodelan komputasi, R adalah tetapan gas (8,314 J/mol.K), dan T adalah suhu (K) (Song, dkk., 2017; Tang, dkk., 2020).

Hubungan antara parameter termodinamika energi bebas Gibbs (ΔG), entalpi (ΔH) dan entropi (ΔS) disajikan dalam persamaan (15):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (15)$$

Dengan ΔG adalah energi bebas Gibbs (kJ/mol), ΔH adalah perubahan entalpi (kJ/mol) dan ΔS adalah perubahan entropi adsorpsi (J/mol.K) (Baig, dkk., 2015)

2.6 Logam Kromium

Kromium atau dikenal dengan logam Cr merupakan salah satu logam mineral yang keberadaannya terkandung dalam lapisan bumi. Kromium merupakan logam transisi dengan nomor atom 24 dan massa atom relatif 51,996 g/mol, titik didih 2665 °C, titik leleh 1875 °C, dan jari-jari atom 128 pm (Sugiarto, 2001). Kromium mempunyai konfigurasi electron $[Ar] 4s^1 3d^5$ (Manahan, 1992), Logam Cr berwarna abu-abu dan keras dengan berat jenis 7,19 g/mL serta panas laten penguapannya 1474 kal/kg (Vogel, 1985).

Logam ini memiliki tingkat oksidasi +2 sampai +6, namun yang sering dijumpai adalah tingkat oksidasi +3 dan +6 (Manahan, 1992). Kromium tidak larut dalam air dan asam nitrat, tetapi larut dalam asam sulfat encer dan asam klorida. Kromium juga tidak dapat bercampur dengan basa, halogen, peroksida, dan logam (Vogel, 1985). Kromium memiliki sifat-sifat yang berbeda sesuai dengan tingkat ionitas, senyawa yang berbentuk ion Cr(II) yaitu bersifat basa, ion Cr(III) bersifat amfoter dan ion Cr(VI) bersifat asam (Fardiaz, 1992).

Berdasarkan karakteristiknya, Cr(VI) merupakan bentuk logam Cr yang memiliki tingkat toksisitas paling tinggi dan banyak dipelajari sifat racunnya. Sifat racun yang dibawa oleh logam ini dapat mengakibatkan terjadinya keracunan kronis, akut dan dapat menyebabkan kanker (Palar, 1994). Logam Cr(VI) dalam sistem perairan lebih berbahaya dan beracun dari pada Cr(III), hal ini disebabkan karena Cr(VI) mempunyai kelarutan dan mobilitas yang sangat tinggi, sedangkan Cr(III) memiliki kelarutan dan mobilitas yang rendah. Cr(VI) bersifat sangat aktif dan beracun apabila terdapat dalam sistem biologis dikarenakan senyawa ini dapat berdifusi sebagai anion kromat CrO_4^{2-} yang mampu menembus membran sel dan menyebabkan oksidasi (Huheey, dkk., 1997). Limbah yang mengandung banyak Cr masuk ke dalam perairan dan terakumulasi ke dalam tubuh organisme tentunya dapat membahayakan organisme di dalam perairan bahkan dapat menyebabkan kanker walaupun dalam jumlah kecil. Masalah yang timbul akibat limbah logam (kromium) cukup rumit karena mempunyai sifat racun, tidak dapat hancur oleh organisme, dapat diakumulasi dalam tubuh secara langsung maupun tidak langsung.

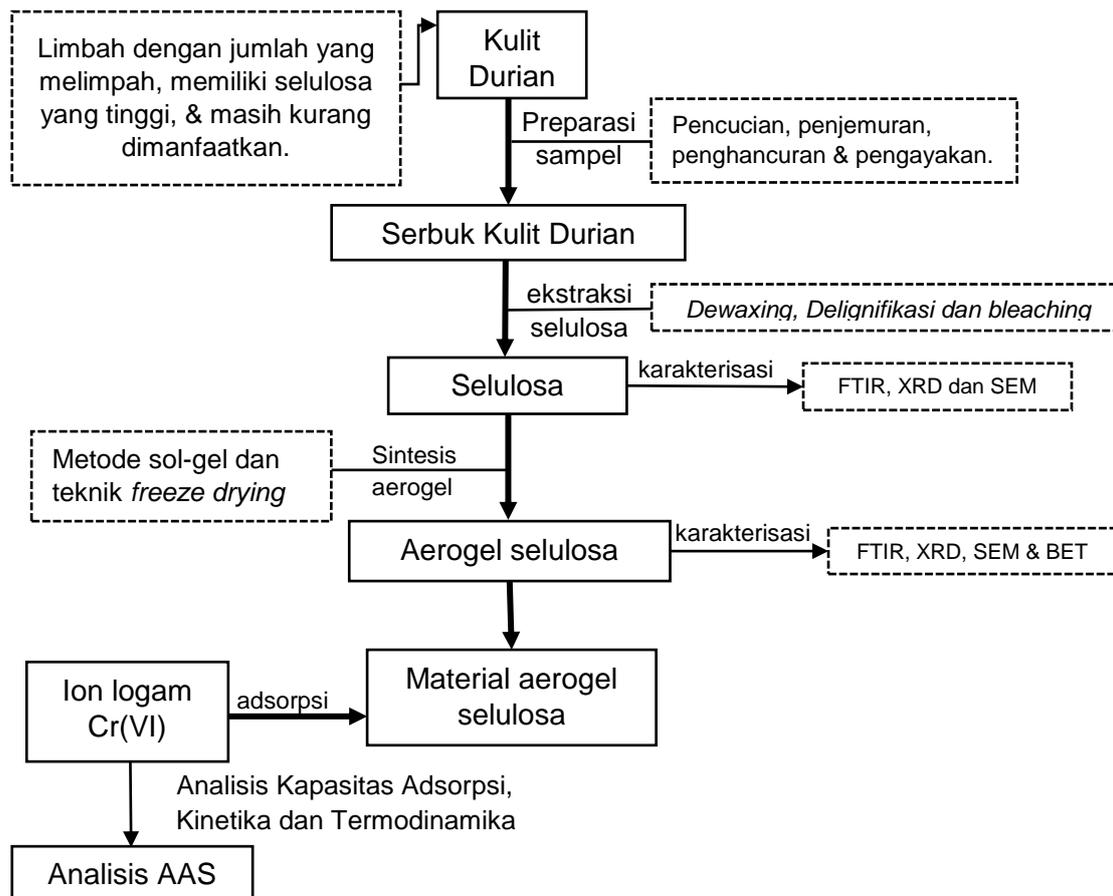
Kromium (VI) diakui sebagai polutan yang sangat beracun yang banyak digunakan dalam kegiatan industri, seperti farmasi, elektroplating, metalurgi dan perangkat baterai (Hosseini, dkk., 2020). Kromium mempunyai sifat tidak mudah teroksidasi oleh udara, sehingga banyak digunakan sebagai pelapis logam, pengisi *stainless steel*, dan lapisan perlindungan untuk mesin-mesin otomotif, serta perlengkapan tertentu (Sherlala, dkk., 2018).

2.7 Kerangka Pikir

Kulit durian merupakan limbah pertanian yang jumlahnya sangat melimpah di Indonesia, namun masih kurang dimanfaatkan. Kulit durian dilaporkan memiliki kandungan selulosa yaitu sangat tinggi yaitu hingga 64%. Selulosa merupakan senyawa polimer yang tersusun atas ribuan unit D-glukosa dan dihubungkan oleh ikatan β 1,4 glikosida. Kandungan selulosa yang tinggi pada kulit durian hingga saat ini pengembangannya masih tergolong sedikit, padahal selulosa memiliki karakteristik yang baik dan sangat cocok untuk dijadikan bahan baku dalam mensintesis material aerogel selulosa yang nantinya material ini dapat digunakan pada berbagai bidang, salah satunya yaitu dapat dijadikan sebagai adsorben logam berat.

Penelitian ini mencoba untuk mensintesis material aerogel selulosa dari kulit durian, diawali dengan proses preparasi sampel yakni tahap pencucian, penghancuran dan pengayakan hingga diperoleh serbuk kulit durian yang lolos 100 mesh. Selulosa dari kulit durian diekstraksi melalui 3 tahapan: *dewaxing*, delignifikasi dan *bleaching*. Selulosa murni yang telah diperoleh dikarakterisasi menggunakan FTIR, XRD, dan SEM, serta digunakan dalam pembuatan aerogel selulosa. Metode sol-gel dan teknik pengeringan *Freeze drying* digunakan pada proses sintesis aerogel selulosa. Karakterisasi aerogel selulosa hasil sintesis dilakukan menggunakan instrumen FTIR, XRD, SEM, dan BET.

Aerogel selulosa yang telah disintesis dapat dimanfaatkan sebagai adsorben untuk menyerap ion logam Cr(VI). Analisis kapasitas adsorpsi aerogel selulosa terhadap ion logam Cr(VI) dilakukan dengan mengamati interaksi waktu, pH, suhu, dan konsentrasi. Spektrofotometer AAS digunakan untuk memperoleh data absorbansi adsorpsi ion logam Cr(VI). Berikut diagram kerangka pikir penelitian dapat dilihat pada Gambar 12.



Gambar 12. Kerangka pikir penelitian

2.8 Hipotesis

Berdasarkan permasalahan yang telah diuraikan, maka yang menjadi hipotesis pada penelitian ini adalah:

1. aerogel selulosa dari kulit durian memiliki karakteristik material dengan luas permukaan spesifik dan porositas yang baik,
2. aerogel selulosa dari kulit durian dapat mengadsorpsi ion logam Cr(VI),
3. kapasitas adsorpsi ion logam Cr(VI) dapat menggambarkan model isoterm adsorpsi dan model isoterm mengikuti model isoterm Freundlich atau model isoterm Langmuir,
4. kajian kinetika dapat menggambarkan model kinetika adsorpsi mengikuti model kinetika orde satu semu atau model orde dua semu, sedangkan termodinamika memberikan informasi tentang energi yang terlibat dalam proses adsorpsi, spontan atau tidaknya reaksi, endoterm atau eksoterm suatu reaksi.