

## **ADSORPSITIMBAL(II) MENGGUNAKANBIOMASSA *Azollamicrophylla*DIESTERIFIKASIDENGANASAMSITRAT**

Firdania Firdaus Rosyida, Danar Purwonugroho\*, Rachmat Triandi Tjahjanto

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya  
Jl. Veteran Malang 65145*

\*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835  
Email: danar@ub.ac.id

### **ABSTRAK**

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui kemampuan biomassa *A. microphylla* yang diesterifikasi dengan asam sitrat terhadap adsorpsi timbal(II). Esterifikasi dilakukan dengan cara menambahkan 5 g biomassa ke dalam 50 mL asam sitrat 0,8 M, kemudian dipanaskan dalam oven pada temperatur 60 °C selama 24 jam dilanjutkan dengan pemanasan pada temperatur 120°C selama 3,5 jam. Percobaan adsorpsi timbal(II) pada biomassa yang telah diesterifikasi dilakukan pada variasi pH 3-6, variasi waktu kontak 30; 45; 60; 75; 90; 120 menit, dan variasi konsentrasi timbal(II) 75 mg/L; 100 mg/L; 125 mg/L; dan 200 mg/L. Konsentrasi timbal(II) setelah proses adsorpsi ditentukan menggunakan spektrofotometer serapan atom. Keberadaan timbal(II) yang terikat oleh biomassa ditentukan menggunakan SEM-EDX. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum adsorpsi timbal(II) pada biomassa yang telah diesterifikasi dengan asam sitrat terjadi pada pH 5 dengan waktu kontak 60 menit. Berdasarkan persamaan adsorpsi isoterms Langmuir diperoleh informasi bahwa kapasitas adsorpsi ( $Q_{max}$ ) biomassa *A. microphylla* setelah diesterifikasi adalah 39,84 mg/g, sedikit lebih kecil dari kapasitas adsorpsi biomassa *A. microphylla* yang tidak diesterifikasi yaitu sebesar 42,74 mg/g.

**Kata kunci :** adsorpsi, *Azolla microphylla*, esterifikasi, timbal(II), asam sitrat.

### **ABSTRACT**

This research was conducted to determine the adsorption ability of biomass of *A. microphylla* esterified with citric acid toward lead(II). Esterification was done by adding 5 g of biomass into 50 mL of 0.8 M citric acid, then heated in an oven at 60 °C for 24 hours followed by heating at a temperature of 120 °C for 3.5 hours. Experiments of lead(II) adsorption by esterified biomass were performed at various pH of 3-6, various contact time of 30; 45; 60; 75; 90; 120 minutes, and various lead(II) concentration of 75 mg / L; 100 mg / L; 125 mg / L; and 200 mg / L. The concentration of lead(II) after adsorption were determined using atomic absorption spectrophotometer. The presence of lead(II) bound by the biomass was determined using SEM-EDX. The results showed that the optimum conditions for the adsorption of lead (II) by biomass that has been esterified with citric acid occurred at pH 5 with a contact time of 60 minutes. Based on the Langmuir isotherm adsorption equation it was obtained that the adsorption capacity ( $Q_{max}$ ) of esterified *A. microphylla* biomass was 39.84 mg/g, slightly smaller than that of non esterified biomass in the amount of 42.74 mg/g.

**Keywords:** Adsorption, *Azolla microphylla*, Esterification, Lead(II), Citric Acid.

### **PENDAHULUAN**

Timbal (Pb) merupakan logam berat golongan IV-A, dengan nomor atom 82 dan massa atom 207,2. Kontaminasi timbal merupakan salah satu ancaman bagi kesehatan lingkungan. Berdasarkan fakta bahwa paparan ion timbal(II) telah dikaitkan dengan kematian dan penyakit pada makhluk hidup [1]. Efek toksikologi timbal pada manusia meliputi penghambatan pembentukan hemoglobin (anemia), kemandulan, hipertensi, kerusakan ginjal,

dan keterbelakangan mental. Mayoritas pencemaran timbal berasal dari limbah industri [2]. Sehingga diperlukan suatu metode untuk menurunkan konsentrasi ion logam.

Dalam pemisahan logam berat terdapat beberapa metode diantaranya, presipitasi, oksidasi kimia atau reduksi, pertukaran ion, reverse osmosis, membran pemisahan, dan penguapan. Namun, metode tersebut sangat mahal dan kurang efektif dalam penggunaannya. Maka, diperlukanya metode baru atau biomaterial untuk pemisahan logam berat. Dalam hal ini metode alternatif yang digunakan adalah metode adsorpsi, karena metode tersebut memiliki beberapa keuntungan diantaranya, biaya yang murah, kapasitas dalam mengikat logam lebih tinggi, dan ramah lingkungan [2]. Metode adsorpsi dapat terjadi dengan adanya adsorben dan adsorbat. Dalam penelitian ini adsorben yang digunakan adalah tanaman paku air *A. microphylla*. Tanaman tersebut mampu menyerap ion logam dan memiliki kandungan protein cukup tinggi (24-30%). Sedangkan adsorbat yang digunakan adalah ion logam timbal(II) [3].

Kemampuan biomassa *A. microphylla* dalam mengadsorpsi ion logam rendah, sehingga diperlukannya modifikasi untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi. Pada modifikasi ini menggunakan asam sitrat. Modifikasi tersebut dinamakan esterifikasi. Dalam modifikasi ini ditinjau dari penelitian Dwi [4] yang menunjukkan keberhasilan ion logam cadmium(II) dalam mengadsorpsi biomassa *A. microphylla* dengan menggunakan proses esterifikasi. Proses esterifikasi pada biomassa akan membentuk gugus karboksilat tambahan untuk mengikat kontaminan kationik [5-6]. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kapasitas adsorpsi dari adsorben terhadap ion logam timbal(II) berdasarkan persamaan adsorpsi isoterms Langmuir.

## **METODE PENELITIAN**

### **Bahan dan Alat**

Bahan yang digunakan adalah tanaman *A. microphylla*,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  (65 %,  $\text{bj} = 1,41 \text{ g/mL}$ ),  $\text{NaOH}$ , dan  $\text{HCl}$  (37 %,  $\text{bj} = 1,19 \text{ g/mL}$ ), asam sitrat, indikator phenolphthalein, akuades, pH indikator, kertas saring, aluminium foil, dan kertas. Alat-alat yang digunakan seperangkat alat gelas, blender, ayakan 120 mesh, ayakan 150 mesh, loyang, oven Fisher Scientific 655 F, pengaduk magnetik Thermo Scientific SP131320-33Q, pengocok listrik (*shaker*) Wiseshake SHO-2D, sentrifuge Fisher Scientific, timbangan Ohaus

PA214, pengaduk magnet, Scanning Electron Microscopy (SEM), dan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

## **Prosedur**

### **Modifikasi biomassa *A. microphylla* diesterifikasi dengan asam sitrat**

Bubuk biomassa *A. microphylla* ditimbang sebanyak 5 g ditambah dengan 50 mL larutan asam sitrat ( $C_6H_8O_7$ ) 0,8 M dan diaduk selama 2 jam pada temperatur ruang ( $\pm 25^\circ C$ ). Suspensi biomassa-sitrat dikeringkan pada temperatur  $60^\circ C$  selama 24 jam. Kemudian  $120^\circ C$  selama 3,5 jam, lalu dicuci beberapa kali dengan akuades hingga pH filtrat sama dengan pH akuades. Biomassa yang telah dicuci dikeringkan dalam oven pada temperatur  $60^\circ C$  sampai berat konstan, disimpan dalam desikator sebagai adsorben biomassa teresterifikasi yang akan digunakan untuk penelitian pada tahap selanjutnya.

### **Pengaruh pH**

Adsorben biomassa yang diesterifikasi ditimbang sebanyak 0,1 g dimasukkan dalam erlenmeyer 100 mL, ditambah larutan timbal(II) 100 mg/L dengan pH 3 sebanyak 25 mL. Larutan tersebut dikocok 125 rpm selama 60 menit. Suspensi yang terbentuk disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 30 menit. Supernatan yang diperoleh diencerkan dengan  $HNO_3$  0,01 M, dan dimasukkan dalam botol sampel. Konsentrasi timbal(II) dalam supernatan ditentukan menggunakan SSA. Perlakuan yang sama dilakukan untuk larutan timbal(II) pH 4; 5; dan 6. Percobaan ini dilakukan dengan dua kali pengulangan.

### **Pengaruh waktu kontak**

Adsorben biomassa teresterifikasi sebanyak 0,1 g dan larutan timbal(II) 100 mg/L pH 5 sebanyak 25 mL. Dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Larutan tersebut dikocok, dan suspensi yang terbentuk dipisahkan secara disentrifugasi. Supernatan yang diperoleh diencerkan dengan  $HNO_3$  0,01 M dan dimasukkan ke dalam botol sampel. Konsentrasi timbal(II) dalam supernatan ditentukan menggunakan SSA. Perlakuan yang sama dilakukan untuk waktu pengocokan 45 menit; 75 menit; 90 menit; dan 120 menit. Percobaan dilakukan dengan dua kali pengulangan.

### **Pengaruh konsentrasi Pb(II)**

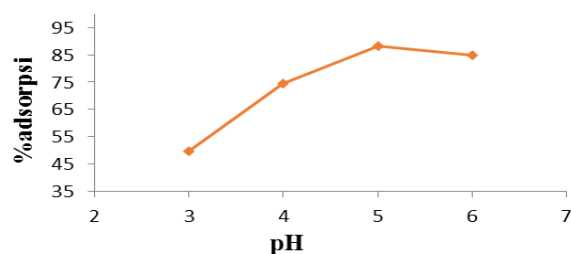
Adsorben biomassa esterifikasi ditimbang sebanyak 0,1 g dan larutan timbal(II) 75 mg/L dengan pH 5 sebanyak 25 mL, dimasukkan ke dalam erlenmeyer selama 60 menit. Suspensi yang terbentuk dipisahkan dengan disentrifugasi. Supernatan yang diperoleh diencerkan dengan  $HNO_3$  0,01 M dan konsentrasi timbal(II) dalam supernatan ditentukan

menggunakan SSA. Perlakuan yang sama dilakukan untuk konsentrasi larutan timbal(II) 100mg/L; 125 mg/L; 150 mg/L; 175 mg/L; dan 200 mg/L. Dilakukan dengan dua kali pengulangan. Percobaan ini dilakukan juga untuk biomassa non esterifikasi

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengaruh pH

Hasil penelitian tentang pengaruh pH terhadap biomassa yang telah diesterifikasi dan didapatkan Gambar 1. Pada Gambar 1 menunjukkan % adsorpsi timbal(II) dengan biomassa esterifikasi meningkat tajam dari pH 3 sampai pH 5. Sedangkan % adsorpsi pada pH 6 sedikit menurun. Berdasarkan uji ANOVA ( $\alpha = 0,05$ ) diketahui bahwa pH berpengaruh terhadap adsorpsi timbal(II) oleh biomassa esterifikasi. Peningkatan % adsorpsi pada pH 3 sampai pH 5 dikarenakan asam karboksilat mengalami deprotonasi menjadi bermuatan negatif sehingga lebih mudah untuk mengikat timbal(II), sedangkan % adsorpsi pada pH 6 mengalami sedikit penurunan karena telah terjadi pengendapan, hal tersebut terjadi karena Pb(II) membentuk  $Pb(OH)_2$  yang sulit untuk diadsorpsi pada biomassa *A. microphylla* esterifikasi. Menurut hasil uji BNT ( $\alpha = 0,05$ ), menunjukkan bahwa % adsorpsi pH 6 dengan pH 5 tidak berbeda nyata sehingga dapat disimpulkan bahwa pH optimumnya adalah pH 5.

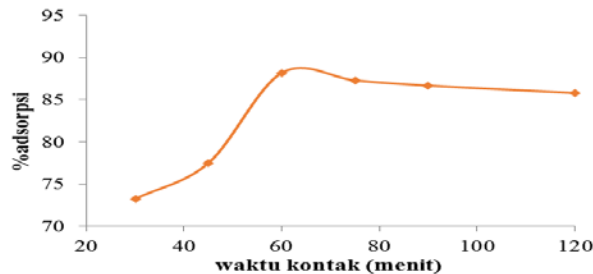


**Gambar 1.** Grafik Pengaruh Adsorpsi pada Timbal(II) terhadap *A. microphylla*

### Pengaruh Waktu Kontak

Hasil penelitian tentang pengaruh waktu kontak terhadap biomassa yang telah diesterifikasi dapat dilihat pada gambar 2. Gambar 2 menunjukkan % adsorpsi timbal(II) pada biomassa meningkat dari waktu kontak 30 menit sampai 60 menit. Sedangkan % adsorpsi pada waktu kontak ke 75 menit sampai 120 menit mengalami penurunan. Berdasarkan uji ANOVA ( $\alpha = 0,05$ ) diketahui bahwa waktu kontak berpengaruh terhadap adsorpsi timbal(II) oleh biomassa esterifikasi. Peningkatan % adsorpsi dari waktu kontak 30 menit sampai 60 menit. Sedangkan % adsorpsi terjadi penurunan pada waktu kontak 75 menit sampai 120

menit karena diperkirakan kapasitas biomassa telah mengalami titik jenuh. Menurut hasil uji BNT pada taraf nyata 5% ditunjukkan dengan % adsorpsi mencapai optimum waktu kontak pada 60 menit.

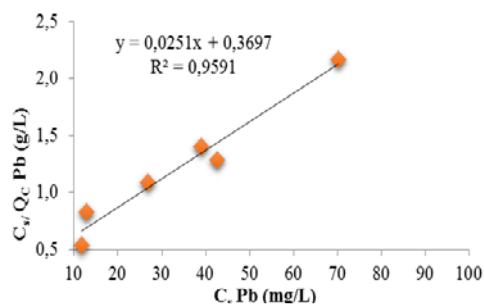


**Gambar 2.** Kurva hubungan antara waktu kontak dan adsorpsi timbal(II) oleh biomassa *A. microphylla*

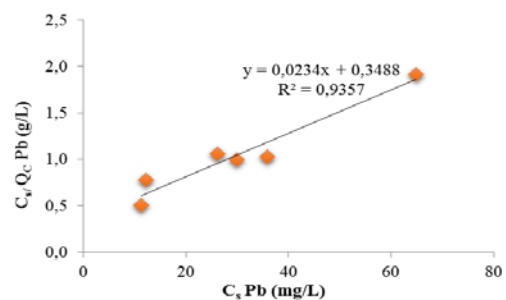
### Penentuan kapasitas adsorpsi terhadap timbal(II)

Penentuan kapasitas adsorpsi larutan timbal(II) pada biomassa menggunakan beberapa variasi konsentrasi pada larutan timbal(II) pada pH 5 dengan waktu kontak 60 menit. Penentuan kapasitas adsorpsi biomassa teresterifikasi dilakukan dengan menggunakan persamaan Isotermis Langmuir.

Berdasarkan Gambar 3 dan Gambar 4 menunjukkan kapasitas adsorpsi dari biomassa yang menggunakan persamaan isotermis Langmuir. Dari persamaan tersebut didapatkan parameter adsorpsi, yang dapat dilihat pada Tabel 1.



**Gambar 3.** Grafik Adsorpsi Isotermis Langmuir Timbal(II) oleh Biomassa *A. microphylla* Esterifikasi



**Gambar 4.** Grafik Adsorpsi Isotermis Langmuir Timbal(II) oleh Biomassa *A. microphylla* NonEsterifikasi

**Tabel 1.** Parameter Adsorpsi Isotermis Langmuir

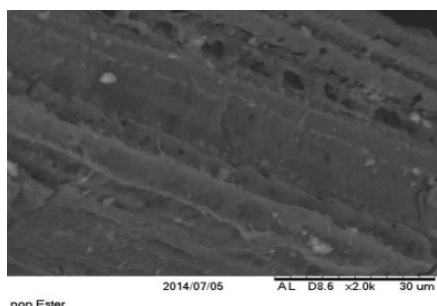
|           | <b>A. <i>microphylla</i> Esterifikasi</b> |           | <b>A. <i>microphylla</i> Non Esterifikasi</b> |
|-----------|-------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------|
| $Q_{max}$ | 39,8406                                   | $Q_{max}$ | 42,7350                                       |
| $K_L$     | 0,0392                                    | $K_L$     | 0,0671                                        |
| $R^2$     | 0,9591                                    | $R^2$     | 0,9357                                        |

Tabel 1 dapat diamati bahwa kapasitas adsorpsi ( $Q_{\max}$ ) biomassa esterifikasi lebih kecil jika dibandingkan dengan kapasitas adsorpsi pada biomassa non esterifikasi. Hal ini dikarenakan ion logam  $Pb^{2+}$  merupakan boderline yang bersifat asam lemah sedangkan pada biomassa *A. microphylla* merupakan basa keras. Ion logam  $Pb^{2+}$  yang bersifat asam lemah sulit untuk berpasangan dengan biomassa yang bersifat basa keras. Maka dapat disimpulkan bahwa biomassa kurang efektif untuk mengadsorpsi larutan ion logam  $Pb^{2+}$  dibandingkan dengan biomasa sebelum diesterifikasi.

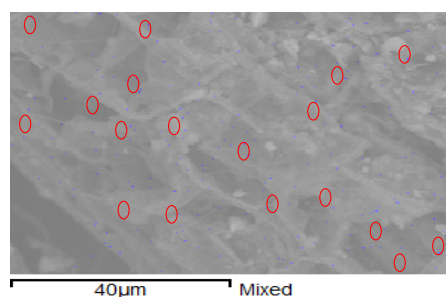
### Karakterisasi Biomassa *A. microphylla* menggunakan SEM - EDX

SEM digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan biomassa, adapun EDX menunjukkan unsur yang terdapat pada biomassa. Didapatkan hasil dari SEM-EDX bahwa biomassa *A. microphylla* sebelum esterifikasi dan setelah teradsorpsi oleh logam timbal(II) yang dapat dilihat pada Gambar 5 dan Gambar 6 didapatkan morfologi permukaan biomassa non esterifikasi dan Biomassa yang teradsorpsi oleh timbal(II) menunjukkan adanya perbedaan morfologi pada permukaan biomassa tersebut. Pada biomassa yang telah teradsorpsi oleh timbal(II) terdapat beberapa lingkaran kecil berwarna merah yang menunjukkan adanya ion logam Pb pada permukaan biomassa. Hal ini dapat ditinjau dengan EDX.

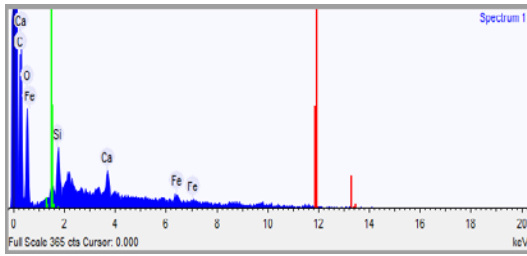
Dari hasil EDX didapatkan Gambar 7 dan Gambar 8 menunjukkan beberapa kandungan unsur pada morfologi permukaan biomassa. Unsur-unsur yang terkandung untuk biomassa non ester adalah unsur C dan O namun kandunganya lebih sedikit dibandingkan biomassa yang telah teradsorpsi oleh timbal(II). Sehingga dapat dipastikan bahwa biomassa yang telah mengalami adsorpsi oleh timbal(II) memiliki gugus karboksilat ( $COO^-$ ) yang dapat mengikat timbal(II). sehingga pada permukaan biomassa yang telah teradsorpsi oleh timbal(II) terdapat kandungan unsur Pb.



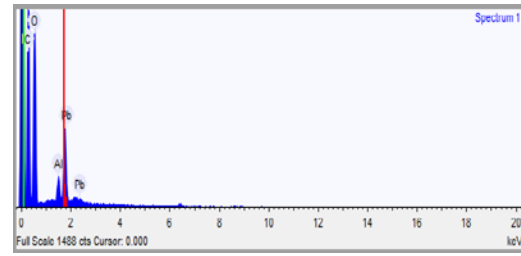
**Gambar 5.** SEM dari Biomassa *A. Microphylla* NonEsterifikasi Perbesaran 2000X



**Gambar 6.** SEM dari Biomassa *A. microphylla* yang telah Teradsorpsi oleh Timbal(II) Perbesaran 2000X



**Gambar 6.** Spektara EDX dari biomassa *A. microphylla* Non Esterifikasi



**Gambar 7.** Spektara EDX dari Biomassa *A. microphylla* yang Teradsorpsi oleh

## KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian menunjukkan kondisi optimum adsorpsi timbal(II) pada biomassa teresterifikasi terjadi pada pH 5 dan waktu kontak 60 menit. Berdasarkan persamaan adsorpsi isothermis Langmuir didapatkan hasil kapasitas adsorpsi ( $Q_{max}$ ) dari biomassa teresterifikasi sebesar (39,8406 mg/g) lebih kecil jika dibandingkan dengan ( $Q_{max}$ ) biomassa sebelum diesterifikasi (42,7350 mg/g).

## DAFTAR PUSTAKA

1. Solener, M., Sibel, T., A. Safa, O., Adnan, O., dan Tevfik, G. 2008. *Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions*. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Eskisfehir Osmangazi University, vol. 223, pp 308-332
2. Tabaraki, R., Ashraf, N., dan Salman, A. 2014. *Biosorption of lead (II) ions on Sargassum ilicifolium: Application of response surface methodology*. International Biodeterioration & Biodegradation, Vol.93, pp 145-152
3. Asharaf, M. A., Karamat, M., dan Abdul, W. 2011. *Study Of Low Cost Biosorbent for Biosorption of Heavy Metals*. International Conference on Food Engineering and Biotechnology, IPCBEE, vol.9, pp 60-68
4. Dwi, L. 2014. *Adsorpsi Kadmium(II) Menggunakan Biomassa Azolla Microphylla Diesterifikasi dengan Asam Sitrat*. Universitas Brawijaya. Malang
5. Mao, J., Sung, W. W., Sun. B. C., Min. W.L., dan Yeung. S.Y. 2009. *Surface Modification of The Corynebacterium Glutamicum Biomass to Increase Carboxyl Binding Site for Basic Dye Molecules*. Biochemical Engineering Journal 46 , pp 1–6
6. Yunita, T. 2013. *Adsorpsi Tembaga(II) menggunakan Biomassa Azolla microphylla diesterifikasidengan Asam Sitrat*. Skripsi. Jurusan Kimia Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya. Malang