

ADSORPSI TEMBAGA(II) MENGGUNAKAN BIOMASSA *Azolla microphylla* DIESTERIFIKASI DENGAN ASAM SITRAT

Tatik Yunita, Danar Purwonugroho*, Mohammad Misbah Khunur

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

Telah dilakukan penelitian tentang adsorpsi tembaga(II) menggunakan biomassa *Azolla microphylla* diesterifikasi dengan asam sitrat. Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan kondisi optimum adsorpsi tembaga(II) oleh biomassa *Azolla microphylla* yang diesterifikasi dengan asam sitrat dan kapasitas adsorpsi biomassa hasil esterifikasi terhadap tembaga(II). Esterifikasi biomassa dilakukan dengan mensuspensikan 5 g biomassa dalam 50 mL larutan asam sitrat 0,8 M dilanjutkan dengan mengeringkannya dalam oven pada 60 °C. Selanjutnya, suspensi kering dipanaskan pada 120 °C selama 3,5 jam. Percobaan adsorpsi dilakukan dengan sistem *batch* menggunakan biomassa kering ukuran 120-150 mesh pada variasi pH 3; 4; 5; dan 6, variasi waktu kontak 30; 45; 60; 75; 90; dan 120 menit, serta variasi konsentrasi tembaga(II) 50; 75; 100; 125; 150 mg/L. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum adsorpsi tembaga(II) oleh biomassa *Azolla microphylla* yang diesterifikasi dengan asam sitrat terjadi pada pH 5 dan waktu kontak 60 menit. Berdasarkan persamaan adsorpsi isoteremis Langmuir diperoleh informasi bahwa kapasitas adsorpsi (Q_{max}) biomassa yang diesterifikasi (15,625 mg/g) lebih kecil dari kapasitas adsorpsi biomassa yang tidak diesterifikasi (24,390 mg/g).

Katakunci: asam sitrat, *Azolla microphylla*, biosorpsi, esterifikasi, tembaga(II).

ABSTRACT

The research about adsorption of copper(II) using *Azolla microphylla* biomass esterified with citric acid has been conducted. The aim of this research was to determine the optimum conditions of copper(II) adsorption by *Azolla microphylla* biomass esterified with citric acid and adsorption capacity of esterified biomass toward copper(II). Esterification of biomass was conducted by suspending 5 g of biomass in 50 mL of 0.8 M citric acid solution followed by drying the suspension in the oven at 60 °C. Then, the dried suspension was heated at 120 °C for 3.5 hours. Batch experiments were carried out using dry biomass of 120-150 mesh at various pH of 3; 4; 5; and 6, various contact time of 30; 45; 60; 75; 90; and 120 minutes, and various copper(II) concentration of 50; 75; 100; 125; 150 mg/L. The results showed that the optimum conditions for the adsorption of copper(II) by biomass *Azolla microphylla* esterified with citric acid occurred at pH 5 and contact time 60 minutes. According to the Langmuir adsorption isotherm equation, it was found that the adsorption capacity (Q_{max}) of esterified biomass (15.625 mg/g) was smaller than that of non-esterified biomass (24.390 mg/g).

Keywords: *Azolla microphylla*, biosorption, citric acid, copper(II), esterification.

PENDAHULUAN

Tembaga(II) sering ditemukan dalam limbah industri dan tidak dapat terdegradasi secara alamiah, sehingga perlu dilakukan pengolahan limbah industri untuk memisahkan logam agar aman bagi lingkungan. Metode pemisahan ion logam dengan konsentrasi rendah yang banyak digunakan adalah adsorpsi [1]. Salah satu material yang banyak digunakan dan diteliti

kemampuannya sebagai adsorben ion logam berat adalah biomassa tanaman. Pengikatan logam oleh biomassa dilakukan oleh gugus-gugus aktif seperti karboksil, hidroksil, sulfat, sulfhidril, fosfat, amino, amida, imida, dan imidazol yang terdapat pada protein. Biomassa *Azolla microphylla* kering memiliki kandungan protein yang cukup tinggi (19,54%), sehingga berpotensi sebagai biosorben ion logam berat [2]

Kemampuan biomassa dalam mengadsorpsi ion logam relatif rendah, sehingga diperlukan adanya perlakuan kimia untuk memodifikasi sifat fisik dan kimia, agar dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi biomassa [3]. Modifikasi biomassa dapat dilakukan dengan menambah jumlah gugus karboksil pada permukaan biomassa menggunakan asam sitrat. Gugus karboksil bebas asam sitrat meningkatkan muatan negatif sehingga meningkatkan potensi interaksi elektrostatik untuk mengikat kontaminan kationik [4]. Tujuan penelitian ini adalah menentukan kondisi optimum adsorpsi tembaga(II) oleh biomassa *Azolla microphylla* yang diesterifikasi dengan asam sitrat serta menentukan kapasitas adsorpsi adsorben berdasarkan persamaan adsorpsi isoteremis Langmuir.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan biomassa *Azolla microphylla*, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 65% (v/v, $\rho = 1,41 \text{ g/mL}$), NaOH , dan HCl 37% (b/b, $\rho = 1,19 \text{ g/mL}$), dan asam sitrat. Alat-alat yang digunakan ayakan 120 mesh dan 150 mesh, oven Fisher Scientific 655 F, pengaduk magnetik Thermo Scientific SP131320-33Q, pH meter Orion 420A, pengocok listrik (*shaker*) WiseShake SHO-2D, sentrifuge Fisher Scientific, timbangan Ohaus PA214, dan spektrofotometer serapan atom (SSA) Philips PU 9100X, dan FTIR Shimadzu 8400S.

Prosedur

Esterifikasi Biomassa *Azolla microphylla* dengan Asam Sitrat [4]

Bubuk biomassa *Azolla microphylla* sebanyak 5 g ditambah 50 mL larutan asam sitrat 0,8 M dan diaduk selama 2 jam. Suspensi biomassa-sitrat dikeringkan dalam oven 60 °C selama 24 jam. Selanjutnya temperatur oven dinaikkan menjadi 120 °C selama 3,5 jam. Biomassa esterifikasi diangkat dari oven, dicuci dengan akuades hingga pH filtrat sama dengan pH akuades, kemudian dikeringkan dalam oven 60 °C, disimpan dalam desikator, ditimbang, dan dikeringkan dalam oven kembali hingga didapatkan berat konstan.

Pengaruh pH

Adsorben biomassa esterifikasi sebanyak 0,1 g ditambahkan 25 mL larutan tembaga(II) 100 mg/L dengan pH 3. Larutan dikocok pada 125 rpm selama 60 menit. Suspensi yang terbentuk disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm. Supernatan yang diperoleh dipisahkan. Konsentrasi tembaga(II) dalam supernatan ditentukan menggunakan SSA. Perlakuan yang sama dilakukan untuk larutan tembaga(II) pH 4, 5, dan 6.

Pengaruh Waktu Kontak

Adsorben biomassa esterifikasi sebanyak 0,1 g ditambahkan 25 mL larutan tembaga(II) 100 mg/L dengan pH optimum. Larutan dikocok pada 125 rpm selama 30 menit. Suspensi yang terbentuk disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm. Supernatan yang diperoleh. Konsentrasi tembaga(II) dalam supernatan ditentukan menggunakan SSA. Perlakuan yang sama dilakukan untuk waktu pengocokan 45 menit, 75 menit, 90 menit, dan 120 menit.

Penentuan Kapasitas Adsorpsi

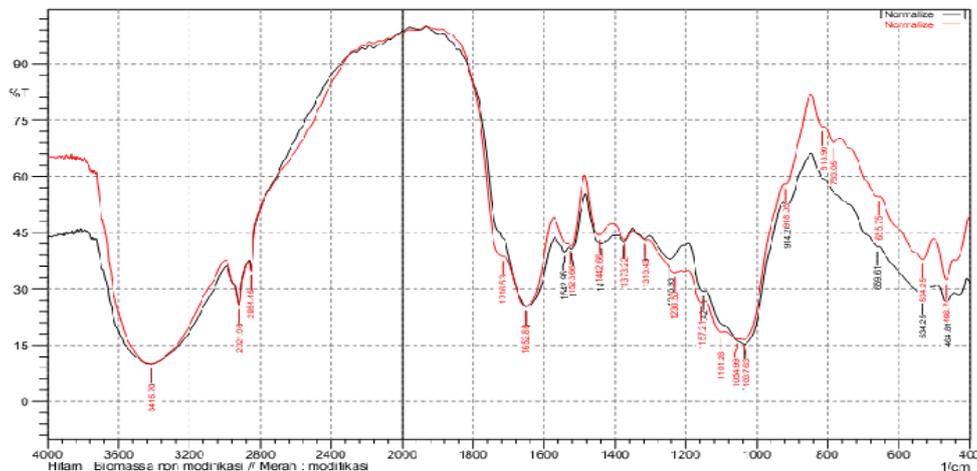
Adsorben biomassa esterifikasi sebanyak 0,1 g ditambahkan larutan tembaga(II) 50 mg/L dengan pH optimum. Larutan dikocok pada 125 rpm dengan waktu pengocokan optimum. Suspensi yang terbentuk disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm. Supernatan yang diperoleh dipisahkan. Konsentrasi tembaga(II) dalam supernatan ditentukan menggunakan SSA. Perlakuan yang sama dilakukan untuk konsentrasi larutan tembaga(II) 75 mg/L, 100 mg/L, 125 mg/L, dan 150 mg/L. Perlakuan yang sama dilakukan untuk biomassa non esterifikasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Biomassa Hasil Esterifikasi

Spektrofotometri IR

Spektra FTIR biomassa non esterifikasi dan esterifikasi ditampilkan pada Gambar 1. Keberhasilan esterifikasi biomassa dengan asam sitrat terutama ditunjukkan oleh adanya puncak baru pada $1716,53\text{ cm}^{-1}$, yang diduga berkaitan dengan vibrasi ulur gugus C=O asam karboksilat bebas yang berasal dari asam sitrat. Terjadinya pelebaran pita serapan pada daerah $1245,93\text{-}1230,50\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya anion karboksilat baru dari asam sitrat.



Gambar 1. Spektra FTIR biomassa esterifikasi (merah) dan non esterifikasi (hitam)

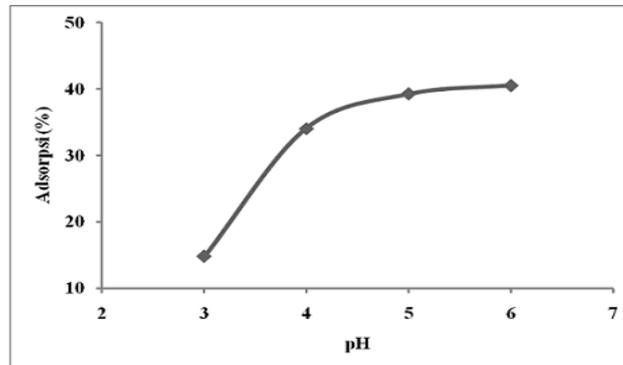
Titration with NaOH Solution

Titration with NaOH solution is performed to determine the number of carboxyl groups in the biomass sample. In the titration of non-esterified biomass, 1.1 mL of 0.1 M NaOH solution is required to change the color of the solution from colorless to light red. For the same purpose, it is found that esterified biomass requires a larger amount of 0.1 M NaOH solution, namely 1.9 mL. This indicates that the number of carboxyl groups in esterified biomass is greater than in non-esterified biomass. Therefore, it can be stated that an esterification reaction has occurred between biomass and citric acid.

Influence of pH

Data on the influence of pH of the solution on the adsorption of copper(II) by esterified biomass is shown in Gambar 2. Gambar 2 shows that the percentage of copper(II) adsorption by esterified biomass increases sharply from pH 3 to pH 5. Meanwhile, the percentage of adsorption at pH 6 is relatively the same as the percentage of adsorption at pH 5. Based on ANOVA ($\alpha = 0,05$) it is known that pH has an influence on the adsorption of copper(II) by esterified biomass. Carboxyl groups play an important role in the adsorption of metal cations by plant biomass. Because carboxyl groups are weak acids ($pK_a = 4-5$) [5], the adsorption of metal cations is greatly influenced by the pH of the sample solution. The increase in the percentage of adsorption from pH 3 to pH 5 is caused by the increase in the number of carboxyl groups that undergo deprotonation to become carboxylate groups, thus increasing the electrostatic interaction between biomass and copper(II) ions. At pH 5 and pH 6, all carboxyl groups have been deprotonated, so the adsorption of copper(II) at both pH conditions produces a relatively similar percentage of adsorption. The optimum adsorption condition is determined

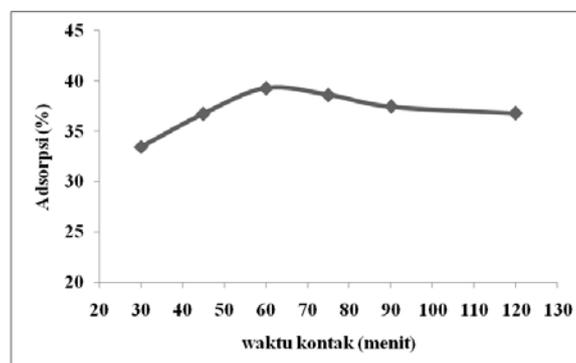
berdasarkan hasil uji BNT ($\alpha = 0,05$), yang menunjukkan bahwa % adsorpsi pada pH 6 tidak berbeda nyata dengan % adsorpsi pada pH 5. Sehingga dapat disimpulkan bahwa pH optimum adsorpsi tembaga(II) oleh biomassa *Azolla microphylla* diesterifikasi adalah pH 5.



Gambar 2. Kurva pengaruh pH pada adsorpsi oleh biomassa esterifikasi

Pengaruh Waktu Kontak

Data percobaan pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi tembaga(II) oleh biomassa esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 3. Pada Gambar 3, % adsorpsi tembaga(II) oleh biomassa meningkat dari waktu kontak 30 menit sampai dengan 60 menit. Pada waktu kontak 75 menit sampai dengan 120 menit % adsorpsi cenderung menurun. Berdasarkan uji ANOVA ($\alpha = 0,05$) diketahui bahwa waktu kontak berpengaruh terhadap adsorpsi tembaga(II) oleh biomassa esterifikasi.

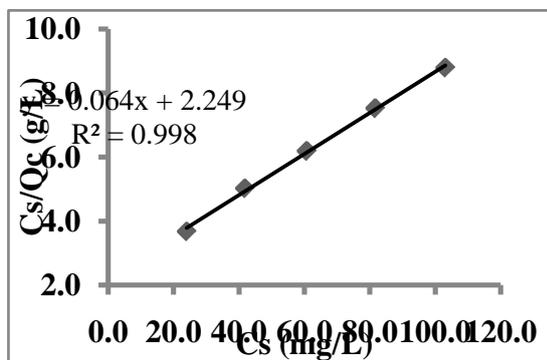


Gambar 3. Kurva pengaruh waktu kontak pada adsorpsi oleh biomassa esterifikasi

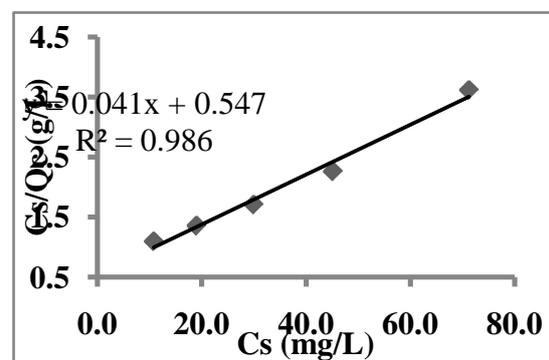
Peningkatan % adsorpsi dari waktu kontak 30 menit sampai dengan 60 menit menunjukkan bahwa kontak melalui pengocokan meningkatkan interaksi antara tembaga(II) dengan biomassa. Sementara itu penurunan % adsorpsi pada waktu kontak 75 menit sampai 120 menit menunjukkan bahwa semua sisi aktif yang terdapat pada permukaan biomassa telah jenuh. Berdasarkan hasil uji BNT ($\alpha = 0,05$), diketahui bahwa % adsorpsi mencapai optimum pada waktu kontak 60 menit.

Penentuan Kapasitas Adsorpsi

Penentuan kapasitas adsorpsi biomassa terhadap tembaga(II) dilakukan dengan memvariasi konsentrasi larutan tembaga(II) 50 mg/L, 75 mg/L, 100 mg/L, 125 mg/L, dan 150 mg/L. Pada konsentrasi larutan tembaga(II) lebih dari 150 mg/L, diketahui bahwa adsorpsi tembaga(II) oleh biomassa esterifikasi maupun biomassa non esterifikasi tidak memenuhi kelinieran adsorpsi isothermis Langmuir. Model adsorpsi isothermis Langmuir untuk biomassa esterifikasi dan non esterifikasi, masing-masing ditampilkan pada Gambar 4 dan Gambar 5. Berdasarkan model adsorpsi isothermis Langmuir kedua adsorben tersebut dapat diperoleh parameter adsorpsi sebagaimana disajikan pada Tabel 1.



Gambar 4. Adsorpsi isothermis Langmuir oleh biomassa esterifikasi



Gambar 5. Adsorpsi isothermis Langmuir oleh biomassa non esterifikasi

Tabel 1. Parameter adsorpsi isothermis

Biomassa Esterifikasi		Biomassa Non Esterifikasi	
Q_{max}	15,6250	Q_{max}	24,3902
K_L	0,0285	K_L	0,0750
R^2	0,998	R^2	0,986

Berdasarkan Tabel 1 diketahui bahwa kapasitas adsorpsi (Q_{max}) biomassa non esterifikasi lebih besar daripada kapasitas adsorpsi biomassa esterifikasi. Tambahan gugus karboksil dari asam sitrat diharapkan dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi biomassa, namun ternyata bertambahnya gugus karboksil menyebabkan menurunnya kapasitas adsorpsi biomassa. Penurunan kapasitas adsorpsi biomassa setelah diesterifikasi dapat dijelaskan berdasarkan konsep asam basa keras lunak (ABKL). Pada proses adsorpsi, gugus karboksil terdeprotonasi menjadi gugus karboksilat ($-COO^-$) yang bersifat asam keras, sehingga cenderung kurang menyukai untuk berikatan dengan Cu^{2+} yang merupakan asam lunak-*borderline*.

KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum adsorpsi tembaga(II) oleh biomassa *Azolla microphylla* yang diesterifikasi dengan asam sitrat terjadi pada pH 5 dan waktu kontak 60 menit. Berdasarkan persamaan adsorpsi isotermis Langmuir diperoleh informasi bahwa kapasitas adsorpsi (Q_{\max}) biomassa yang diesterifikasi (15,625 mg/g) lebih kecil dari kapasitas adsorpsi biomassa yang tidak diesterifikasi (24,390 mg/g).

UCAPAN TERIMAKASIH

Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam yang telah membiayai sebagian dari penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Rakesh, N., P. Kalpana, L. Nageswara Rao, T.V.R Naidu, dan M. Venkateswara Rao, 2010, Removal of Zinc Ions from Aqueous Solution by *Ficus Benghalensis L.*: Equilibrium and Kinetic Studies, *International Journal of Engineering Studies*, 2, pp. 15-28, India.
2. Dinira, L., 2012, *Desorpsi Metil Jingga dari Biomassa Azolla microphylla-Silika Diimpregnasi Kromium(III) Menggunakan Larutan Na_2CO_3* , Skripsi, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya, Malang.
3. Ning-chuan, F., G. Xue-yi, dan L. Sha, 2010, Enhanced Cu(II) Adsorption by Orange Peel Modified with Sodium Hydroxide, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20, pp. 146-152.
4. Mao, J., S. W. Won, S. B. Choi, M. W. Lee, dan Y. S. Yun, 2009, Surface Modification of The *Corynebacterium glutamicum* Biomass to Increase Carboxyl Binding Site for Basic Dye Molecules, *Biochemical Engineering Journal*, 46, p. 1-8, Jeonbuk, Korea Selatan.
5. Deng, S. dan Y. P. Ting, 2005, Fungal Biomass with Grafted Poly(acrylic acid) for Enhancement of Cu(II) and Cd(II) Biosorption, *American Chemical Society*, 21, pp. 5940-5948.