

Adsorpsi Seng(II) Menggunakan Biomassa *Azolla microphylla* Diesterifikasi dengan Asam Sitrat

Mega Dona Indriana, Danar Purwonugroho*, Darjito

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 tentang adsorpsi seng(II) menggunakan biomassa *Azolla microphylla* yang diesterifikasi dengan asam sitrat telah dilakukan. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan suatu kondisi optimum adsorpsi seng(II) oleh biomassa *Azolla microphylla* yang telah diesterifikasi dengan asam sitrat dan kapasitas adsorpsi biomassa hasil esterifikasi terhadap seng(II). Esterifikasi biomassa *Azolla microphylla* dilakukan dengan mensuspensikan 5 g biomassa dalam 50 mL larutan asam sitrat 0,8 M kemudian dikeringkan dalam oven pada 60 °C. Setelah itu, suspensi kering dipanaskan pada 120°C selama 3,5 jam. Percobaan adsorpsi menggunakan sistem *batch* pada biomassa kering dengan ukuran 120-150 mesh dengan variasi pH, waktu kontak, dan variasi konsentrasi. Kemudian konsentrasi seng(II) setelah adsorpsi ditentukan menggunakan SSA. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum terjadi pada pH 6 dan waktu kontak 45 menit. Berdasarkan persamaan adsorpsi isoterms Langmuir dapat diperoleh informasi bahwa kapasitas adsorpsi (Q_{max}) biomassa yang diesterifikasi (21,09 mg/g) memiliki nilai relatif sama dengan kapasitas adsorpsi biomassa yang tidak diesterifikasi (21,14 mg/g).

Kata kunci : *Azolla microphylla*, biomassa, esterifikasi, asam sitrat, seng(II).

ABSTRACT

The research about adsorpsi of zinc(II) using *Azolla microphylla* biomass esterified with citric acid has been done. The purpose of this research was to determine the optimum conditions of zinc(II) adsorption by *Azolla microphylla* biomass esterified with citric acid and adsorption capacity of esterified biomass toward zinc(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. This experiment has performed using dry biomass of 120-150 mesh with variation in pH, contact time, and various zinc(II) concentration. Concentration of zinc(II) after adsorption were determined using SSA. The results showed that the optimum conditions at pH 6 and contact time 45 minutes. According to the Langmuir adsorption isotherm equation, it was found that the adsorption capacity (Q_{max}) of esterified biomass (21.09 mg/g) have the same relative value that of non-esterified biomass (21.14 mg/g).

Keywords : *Azolla microphylla*, biomass, esterification, citric acid, zinc(II).

PENDAHULUAN

Beberapa metode telah banyak dilakukan untuk dapat menarik logam dari lingkungan perairan. Metode pengendapan logam sebagai hidroksida sudah biasa dilakukan. Namun logam seng umumnya tidak mengendap sempurna. Metode yang paling relatif mudah digunakan adalah metode biosorpsi. Metode ini menggunakan biomassa tumbuhan sebagai

adsorben logam berat. Metode ini efektif, karena selain kemampuannya dalam pengikatan ion-ion logam juga pengambilan kembali (desorpsi) ion-ion logam yang relatif mudah [1]. Salah satu tumbuhan yang dapat digunakan sebagai biosorben adalah *Azolla microphylla*. Biomassa *A. microphylla* dalam keadaan kering memiliki kandungan protein yang cukup besar (19,54 %), sehingga berpotensi sebagai biosorben ion logam berat [2].

Kemampuan biomassa *Azolla microphylla* dalam menyerap ion logam relatif rendah, maka diperlukan modifikasi kimia untuk dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi biomassa [3]. Modifikasi biomassa dapat dilakukan dengan cara menambah jumlah gugus karboksil pada permukaan biomassa menggunakan asam sitrat. Asam sitrat berfungsi untuk meningkatkan muatan negatif sehingga potensi interaksi elektrostatis untuk mengikat kontaminan kationik lebih baik [4]. Berdasarkan penelitian Dwi [5], menggunakan biomassa *A. Microphylla* dimodifikasi dengan asam sitrat menunjukkan keberhasilan proses esterifikasi dalam mengikat kadmium(II). Tujuan dari penelitian ini untuk mengetahui kemampuan adsorpsi seng(II) menggunakan biomassa *A. microphylla* yang telah diesterifikasi dengan asam sitrat dan menentukan kapasitas adsorpsi adsorben berdasarkan persamaan adsorpsi isoterms Langmuir.

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: Tanaman *A. microphylla* dan bahan-bahan kimia berderajat pro analisis (p.a) yaitu $Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, HNO_3 , $NaOH$, HCl , dan akuades. Dan perlengkapan yang digunakan antara lain seperangkat alat gelas, pengaduk magnetik Thermo Scientific SP131320-33Q, pH meter Orion 420A, pengocok listrik (*shaker*) WiseShake SHO-2D Spektrofotometer Serapan Atom Philips PU 9100X, FTIR Shimadzu 8400S dan SEM-EDX.

Prosedur

Modifikasi Biomassa *A. microphylla* Diesterifikasi Asam Sitrat

Bubuk biomassa *A. microphylla* sebanyak 5 g diletakkan pada gelas kimia ukuran 250 mL ditambah dengan 50 mL larutan ($C_6H_8O_7$) 0,8 M dan diaduk selama 2 jam pada temperatur ruang. Kemudian suspensi biomassa-sitrat dikeringkan dalam oven pada temperatur 60°C selama 24 jam. Selanjutnya temperatur dinaikkan menjadi 120°C selama 3,5 jam. Biomassa diangkat dari oven, kemudian dicuci dengan akuades hingga pH filtrat sama

dengan pH akuades. Biomassa yang telah dicuci dikeringkan dalam oven pada temperatur 60 °C sampai berat konstan.

Pengaruh pH

Adsorben biomassa esterifikasi sebanyak 0,1 g ditambahkan 25 mL larutan seng(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 seng(II) dalam supernatan ditentukan menggunakan SSA. Perlakuan yang sama dilakukan untuk larutan seng(II) pH 4, 5, 6 dan 7.

Pengaruh Waktu Kontak

Adsorben biomassa esterifikasi sebanyak 0,1 g ditambahkan 25 mL larutan seng(II) 100 mg/L dengan pH optimum (pH 6). Larutan dikocok pada 125 rpm selama 30 menit. Suspensi yang terbentuk disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm. Supernatan yang diperoleh. Konsentrasi seng(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

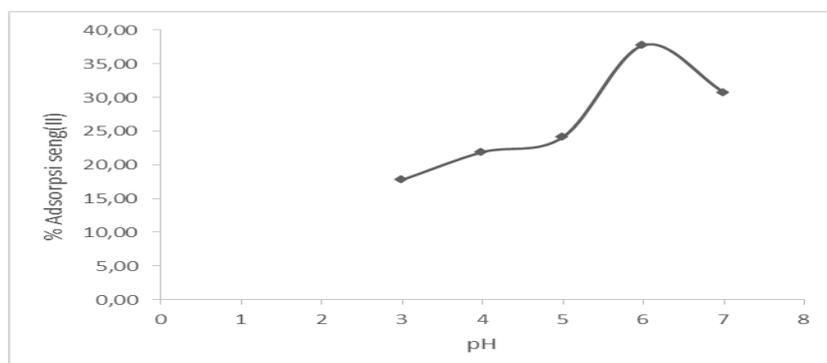
Adsorben biomassa esterifikasi sebanyak 0,1 g ditambahkan larutan seng(II) 100 mg/L dengan pH optimum (pH 6). Larutan dikocok pada 125 rpm dengan waktu pengocokan optimum (45 menit). Suspensi yang terbentuk disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm. Supernatan yang diperoleh dipisahkan. Konsentrasi seng(II) dalam supernatan ditentukan menggunakan SSA. Perlakuan yang sama dilakukan untuk konsentrasi larutan seng(II) 100 mg/L, 125 mg/L, 150 mg/L 200 mg/L, 225 mg/L, dan 250 mg/L. Perlakuan yang sama dilakukan untuk biomassa non esterifikasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh pH

Derajat keasaman (pH) merupakan pengaruh utama pada proses adsorpsi logam di dalam larutan, karena pH akan mempengaruhi muatan pada situs aktif atau ion H^+ akan berkompetisi dengan kation untuk berikatan dengan situs aktif. Selain itu pH juga akan mempengaruhi species logam yang ada dalam larutan sehingga akan mempengaruhi terjadinya interaksi ion logam dengan situs aktif adsorben [6]. Hasil percobaan pengaruh pH larutan terhadap adsorpsi seng(II) oleh biomassa esterifikasi disajikan pada Gambar 1. Pada Gambar 1 menunjukkan bahwa pada larutan seng(II) saat pH 3 sudah mulai teradsorpsi pada

biomassa *A.microphylla*. Meningkatnya pH pada adsorpsi seng(II) oleh biomassa *A.microphylla* memberikan pengaruh dengan peningkatan persen adsorpsi. Nilai untuk pH optimum biomassa *A.microphylla* mengadsorpsi seng(II) yaitu pada pH 6 dengan persen teradsorpsi 37,77 %.



Gambar 1 Grafik pengaruh pH terhadap adsorpsi Seng(II) oleh biomassa *A. Microphylla* esterifikasi

Pada pH rendah, permukaan dinding sel dari biomassa *A.microphylla* terprotonasi atau bermuatan positif, sehingga adsorpsi logam yang terjadi sangat kecil, karena gugus karboksilat cenderung berada dalam bentuk netral, dengan reaksi :



Pada saat pH tinggi, permukaan dinding sel pada biomassa bermuatan negatif, sehingga adsorpsi logam menjadi lebih besar. Semakin tinggi pH juga akan membuat semakin banyak gugus biomassa-COO⁻ biomassa yang bertindak sebagai ligan dalam pembentukan kompleks juga semakin banyak, dengan reaksi :

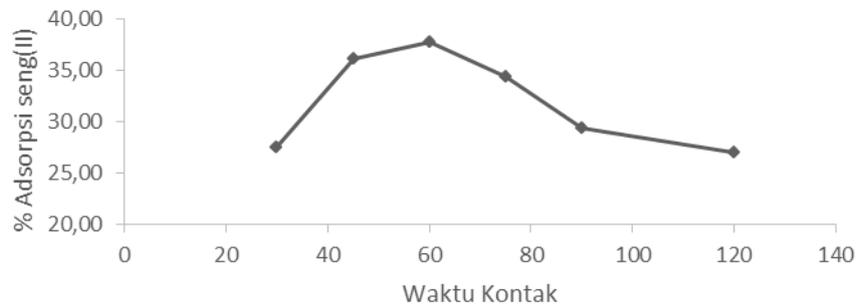


Adanya muatan negatif pada biomassa-COO⁻ menimbulkan adanya interaksi antara seng(II) yang bermuatan positif dengan situs aktif pada permukaan dinding sel biomassa *A.microphylla*. Pada saat yang sama, ligan pada permukaan akan berkompetisi dengan OH⁻ dalam mengikat kation logam, sehingga akan mengakibatkan terjadinya peningkatan adsorpsi seng(II) oleh biomassa.

Pengaruh Waktu Kontak

Hasil percobaan pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi seng(II) oleh biomassa esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 2. Dari Gambar 2 terlihat bahwa pada 30 menit pertama waktu kontak, terjadi penyerapan yang cukup rendah yaitu sekitar 27,44%. Sedangkan pada

menit ke-45 terjadi penyerapan yang lebih tinggi dibandingkan penyerapan pada menit ke-30 yaitu sebesar 36,20%.

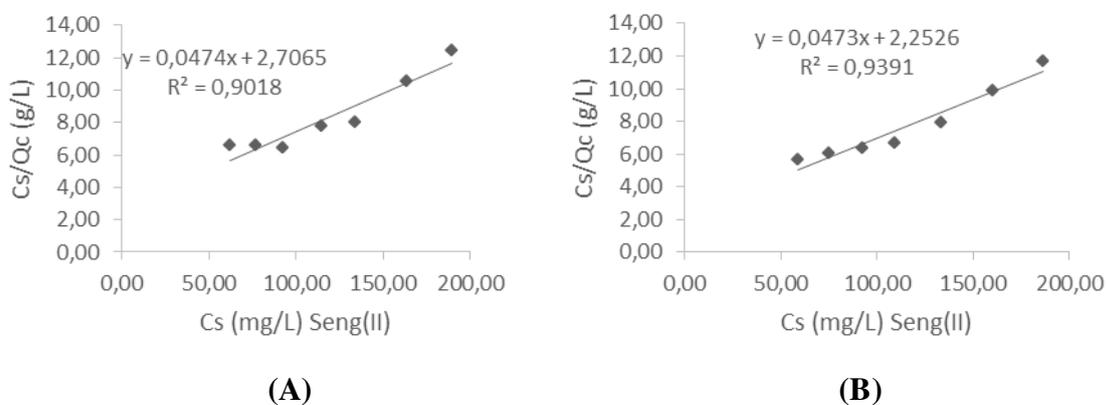


Gambar 2 Grafik pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi Seng(II) oleh biomassa *A. Microphylla* esterifikasi

Pada menit ke-75 mempunyai nilai penyerapan yang lebih rendah yaitu sebesar 34,36%. Pada tahap ini proses adsorpsi telah mencapai kesetimbangan pada menit ke-45 menit dan penambahan waktu kontak praktis tidak disertai oleh naiknya adsorpsi yang signifikan. Hal ini memberikan informasi bahwa situs aktif pada dinding sel biomassa *A.microphylla* telah jenuh oleh seng(II).

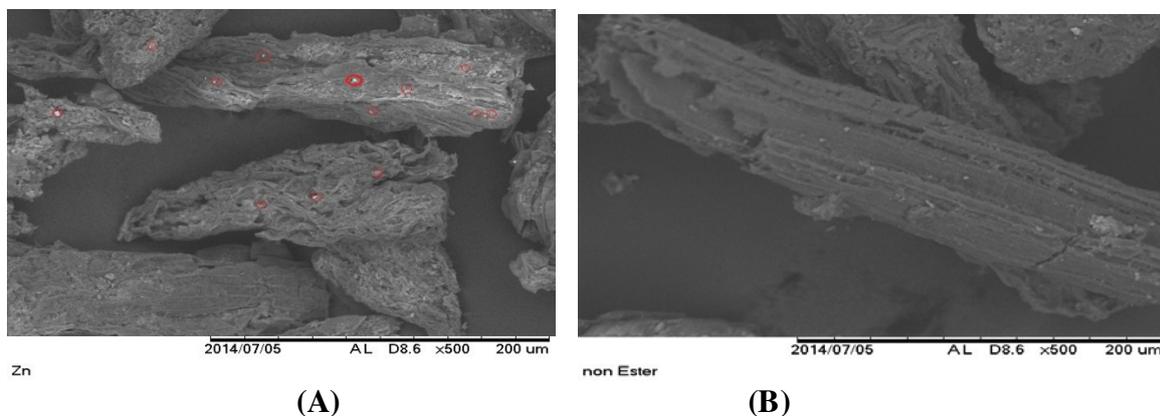
Penentuan Kapasitas Adsorpsi

Dengan adanya variasi konsentrasi ion logam pada adsorpsi logam menggunakan *A.microphylla* yang diesterifikasi akan didapatkan informasi tentang kapasitas adsorpsi dari *A.microphylla* esterifikasi dan non esterifikasi dari isothermis adsorpsi. Logam divariasikan pada konsentrasi 100, 125, 150, 175, 200, 225 dan 250 mg/L. Hasil serapan ion logam seng(II) dengan variasi konsentrasi kemudian dimasukkan dalam persamaan isothermis langmuir dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3 Grafik adsorpsi isotermis Langmuir Seng(II) oleh biomassa esterifikasi (A) dan (B) biomassa Non esterifikasi

Dari Gambar 3.A kapasitas adsorpsi seng(II) oleh biomassa *A.mirophylla* esterifikasi adalah 21,09 mg/g. Sedangkan untuk nilai koefisien korelasinya yaitu 0,9018, sedangkan Gambar 3.B didapatkan kapasitas adsorpsi seng(II) oleh biomassa *Azolla mirophylla* non esterifikasi adalah 21,14 mg/g. Sedangkan untuk nilai koefisien korelasinya yaitu 0,939. Setelah dilakukan variasi, pada biomassa esterifikasi dilakukan pengujian menggunakan SEM-EDX. Dan didapatkan hasil pada Gambar 6 dan pada Tabel 1 merupakan kandungan unsur-unsur didalam permukaan biomassa.



Gambar 4 SEM biomassa *A. mirophylla* esterifikasi setelah mengadsorpsi logam Seng(II) dalam larutan (A) dan (B) sebelum mengadsorpsi logam Seng(II) dalam larutan

Tabel 1 SEM-EDX kandungan unsur-unsur pada morfologi permukaan biomassa

UNSUR	KANDUNGAN %	
	NON ESTERIFIKASI	ESTERIFIKASI (mengadsorps seng)
Karbon	49.810	55.400
Oksigen	40.654	42.868
Aluminium	0	0.637
Silikon	1.519	0.993
Seng	0	0.102
Besi	0.948	0

Dari Tabel 1 menunjukkan bukti adanya logam seng(II) yang menempel pada permukaan biomassa sebesar 0,102% setelah mengadsorps seng(II) dengan dibandingkan biomassa esterifikasi yang tidak adanya seng pada permukaan morfologi biomassa. Sehingga dapat diasumsikan bahwa gugus-gugus fungsi yang ada pada biomassa

A.microphylla dapat mengikat logam berat, khususnya seng. Dari Gambar 4.B yaitu hasil SEM untuk *A.microphylla* esterifikasi, partikel-partikel *A.microphylla* berukuran lebih besar dibandingkan dengan Gambar 4.A yang cenderung lebih rapat, karena pada permukaan morfologi biomassa sudah mengadsorpsi seng(II) yang ditunjukkan adanya tanda merah.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat diambil kesimpulan adsorpsi seng(II) terhadap biomassa *A.microphylla* setelah diesterifikasi memiliki pH optimum 6 dan waktu kontak optimum 45 menit, kapasitas adsorpsi biomassa *A.microphylla* esterifikasi terhadap seng(II) memiliki nilai relatif sama (21,09 mg/g) dengan biomassa non esterifikasi (21,14 mg/g).

DAFTAR PUSTAKA

1. Lestari, S., E. Sugiharto. 2003. *Studi Kemampuan Adsorpsi Biomassa Saccharomyces cerevisiae yang Terimobilkan pada Silika Gel terhadap Tembaga (II)*. Teknosains,16A (3): 357-371.
2. Filipovic-Kovacevic, et al . 2000. *Biosorption of Chromium, Copper, Nickel and Zinc Ions onto Fungal Pellets of Aspergillus niger 405 from Aqueous Solution*. Food, Technology, Biotechnology, 38 (3) : 211-216.
3. Yalcin, Emine, et al. 2007. *Biosorption of Lead(II) and Copper (II) Metal Ions on Cladophora glomerata (L.) Kutz.(Chlorophyta) Algae: Effect of Algal Surface Modification*. Acta Chim. Slov. 55,228-232.
4. Reddy, Narendra, et al. 2010. *Citric Acid Cross-Linking Of Starch Films*. Food Chemistry 118 : 702-711.
5. Dwi, L., 2014, *Adsorpsi Kadmium(II) Menggunakan Biomassa Azolla Microphylla Diesterifikasi dengan Asam Sitrat*, Universitas Brawijaya, Malang.
6. Gadd, G., 2002, *Bioremedial Pontential of Microbial Mechanism of Metal Mobilization and Immobilization*. Current Opinion in Biotechnology 11, 271-279.