

**ADSORPSI KADMIUM(II) MENGGUNAKAN BIOMASSA
Azolla microphylla DIESTERIFIKASI DENGAN ASAM SITRAT: KAJIAN
PENGARUH KONSENTRASI ASAM SITRAT DAN TEMPERATUR ESTERIFIKASI**

Yulia Nur Isnaini, 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

Hasil penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa esterifikasi biomassa *Azolla microphylla* dengan asam sitrat meningkatkan kapasitas adsorpsinya terhadap kadmium(II). Tujuan penelitian ini adalah mempelajari pengaruh konsentrasi asam sitrat dan temperatur esterifikasi terhadap adsorpsi kadmium(II) oleh biomassa *Azolla microphylla* yang diesterifikasi dengan asam sitrat (BA-Sitrat). Esterifikasi biomassa dilakukan dengan cara mensuspensikan biomassa ke dalam larutan asam sitrat konsentrasi 0,4 ; 0,6 ; 0,8 dan 1 M. Suspensi yang terbentuk dikeringkan. Suspensi kering dipanaskan pada variasi temperatur 115 ; 120 ; 125 dan 130°C selama 3,5 jam. Karakterisasi BA-Sitrat dilakukan dengan metode analisis volumetri. Konsentrasi kadmium(II) setelah adsorpsi dilakukan menggunakan spektrofotometer serapan atom. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konsentrasi asam sitrat dan temperatur esterifikasi berpengaruh terhadap tingkat keasaman BA-Sitrat dan kemampuan adsorpsinya terhadap kadmium(II). Tingkat keasaman dan kemampuan adsorpsi adsorben BA-Sitrat tertinggi dicapai pada penggunaan konsentrasi asam sitrat 0,6 M dan temperatur esterifikasi 120°C dengan persen adsorpsi kadmium(II) sebesar 45,76%

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

ABSTRACT

Results of previous studies showed that the esterification of *Azolla microphylla* biomass with citric acid increased its adsorption capacity toward cadmium(II). The purpose of this research was to study the effect of citric acid concentration and esterification temperature on adsorption of cadmium(II) by *Azolla microphylla* biomass esterified with citric acid (BA-Citrate). Esterification of biomass was done by suspending biomass into a citric acid solution with concentration of 0.4; 0.6; 0.8 and 1 M. The suspension was dried. Dry suspension was heated at a various temperature of 115; 120; 125 and 130°C for 3.5 hours. Characterization of the biomass after esterification was done by volumetric analysis method.. The concentration of cadmium(II) after adsorption were determined using atomic absorption spectrophotometer. The results showed that the concentration of citric acid and esterification temperature affected both the acidity of the BA-Citrate and its adsorption ability toward cadmium(II). The highest BA-Citrate adsorbent acidity and its adsorption ability achieved on the used of citric acid concentration of 0.6 M and a temperature of 120°C that gave a percentage of cadmium(II) of 45.76%

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

PENDAHULUAN

Logam kadmium (Cd) merupakan salah satu logam berat yang dalam kadar tertentu dapat berbahaya bagi kesehatan manusia, hewan, maupun lingkungan. Kadmium bersifat beracun, dapat terakumulasi dalam hati dan ginjal manusia sehingga dapat mengganggu aktifitas enzim dan dapat mengakibatkan disfungsi kerja pada kedua organ tersebut [1].

Berbagai metode pemisahan logam berat untuk mengurangi konsentrasi ion logam dalam suatu sampel telah dilakukan [2-3]. Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah adsorpsi menggunakan biomassa *Azolla microphylla* karena keberadaan biomassa yang melimpah, murah dan memiliki kandungan protein yang cukup tinggi sekitar 24-30% [4-5].

Proses adsorpsi sangat ditentukan oleh gugus asam karboksilat, walaupun ada pula gugus lain yang dapat berperan dalam adsorpsi seperti hidroksil (-OH) dan amina (-NH₂) [6-8]. Gugus karboksil pada biomassa dapat ditingkatkan dengan metode esterifikasi asam sitrat pada biomassa. Ketika dipanaskan asam sitrat menghasilkan anhidrat reaktif yang dapat bereaksi dengan gugus hidroksil pada selulosa untuk menghasilkan ester. Sehingga gugus karboksil yang lain pada asam sitrat dapat digunakan untuk membentuk interaksi dengan kation [9].

Adsorben *Azolla microphylla* yang diesterifikasi dengan asam sitrat (BA-Sitrat) dapat meningkatkan kapasitas adsorpsinya terhadap kadmium(II) [10]. Namun pada penelitian sebelumnya belum dikaji tentang pengaruh konsentrasi asam sitrat dan temperatur esterifikasi terhadap adsorpsi kadmium(II). Penelitian lain menunjukkan bahwa temperatur esterifikasi berpengaruh pada adsorpsi zat warna [6] dan konsentrasi asam sitrat juga mempengaruhi adsorpsi tembaga(II) pada serat jagung [9]. Oleh karena itu, penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi asam sitrat dan temperatur esterifikasi terhadap adsorpsi kadmium(II) oleh biomassa *Azolla microphylla* yang diesterifikasi asam sitrat.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah tanaman *Azolla microphylla*, asam sitrat, CdCl₂.6H₂O, NaOH, AgNO₃, HCl (37 %, bj = 1,19 g/mL), indikator phenolphthalein. Alat-alat yang digunakan adalah 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, dan Spektrofotometer Serapan Atom Philips PU 9100X.

Prosedur

Optimasi Konsentrasi Asam Sitrat dan Temperatur Esterifikasi pada Modifikasi Biomassa *Azolla microphylla*

Bubuk biomassa *Azolla microphylla* diambil 0,5 g dan ditambah dengan 5 mL larutan asam sitrat) 0,4 M ; 0,6 M ; 0,8 M dan 1 M. Suspensi diaduk selama 2 jam dan dikeringkan pada temperatur 60 °C. Suspensi kering dipanaskan pada suhu 115 ; 120 ; 125 ; 130 °C selama 3,5 jam. BA-Sitrat dicuci dengan akuades dan dikeringkan kembali.

Karakterisasi biomassa *Azolla microphylla* Esterifikasi dengan Titration

Adosorben BA-Sitrat 0,1 dicampur dengan akuades 25 mL dan dikocok menggunakan pengocok listrik 125 rpm selama 5 menit. Selanjutnya campuran tersebut dititrasi dengan NaOH 0,1 M.

Adsorpsi Larutan kadmium(II) dengan Biomassa *Azolla microphylla* Teresterifikasi Asam Sitrat

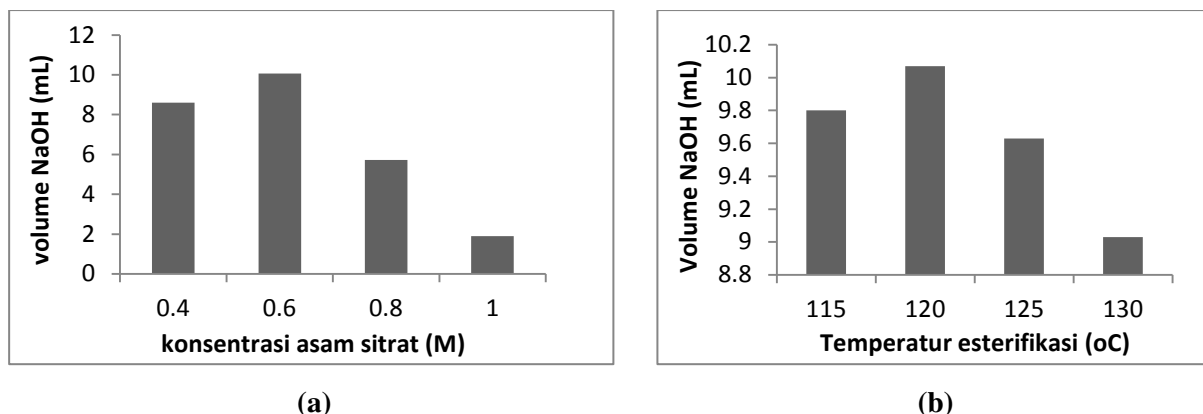
Adsorben BA-Sitrat sebanyak 0,1 g ditambah dengan 25 mL larutan kadmium(II) 100 mg/L yang telah diatur dengan pH 6. Campuran tersebut dikocok menggunakan pengocok listrik 125 rpm selama 60 menit. kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 30 menit. Supernatan diencerkan 10 kali dan dianalisis konsentrasi kadmium(II) menggunakan SSA.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi BA-Sitrat dengan Analisa Volumetri

Banyaknya volume NaOH yang ditambahkan menunjukkan keasaman BA-Sitrat. Tingkat keasaman yang tinggi dapat mengindikasikan jumlah asam karboksilat yang terikat pada biomassa. Semakin tinggi tingkat keasaman semakin banyak jumlah/konsentrasi asam karboksilat yang terikat.

Hasil analisis volumetri terhadap tingkat keasaman ditampilkan pada Gambar 1. Pada perbedaan pengaruh konsentrasi asam sitrat, penentuan keasaman menunjukkan BA-Sitrat 0,6 memiliki keasaman tertinggi yaitu dengan penambahan volume NaOH sebesar 10,07 mL. Hal ini mengindikasikan gugus karboksil terikat lebih banyak pada BA-Sitrat 0,6 dari pada BA-Sitrat konsentrasi yang lain.

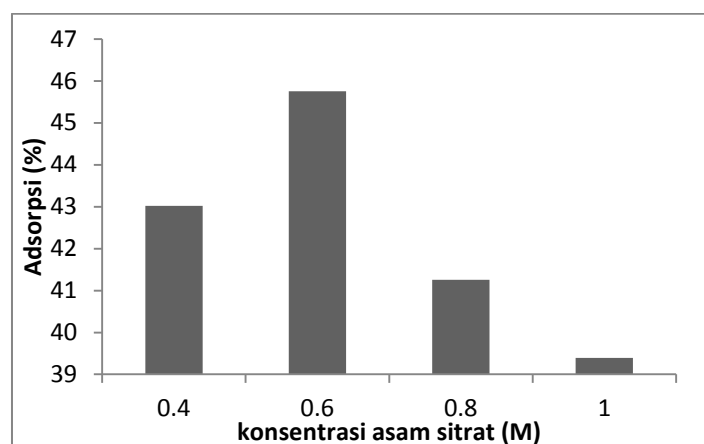


Gambar 1. Hasil analisis volumetri BA-Sitrat dengan NaOH 0,1M. (a) pengaruh konsentrasi asam sitrat. (b) pengaruh temperatur esterifikasi

Pada perbedaan pengaruh temperatur terhadap esterifikasi, penentuan keasaman menunjukkan BA-Sitrat 120 memiliki keasaman yang paling tinggi dengan penambahan Volume NaOH sebesar 10,07 mL. Hal ini dapat dimungkinkan asam sitrat lebih banyak terikat pada suhu diatas 120°C, namun disisi lain, jumlah asam sitrat yang mengalami *cross-link* akan jauh lebih banyak, sehingga mengurangi keasaman [9].

Penentuan Pengaruh Konsentrasi Asam Sitrat Terhadap Kemampuan Adsorpsi Kadmium(II).

Hasil pengaruh konsentrasi asam sitrat terhadap persen adsorpsi kadmium(II) ditampilkan pada Gambar 2. Adsorpsi kadmium(II) tertinggi adalah pada BA-Sitrat 0,6 yaitu sebesar 45,76%.



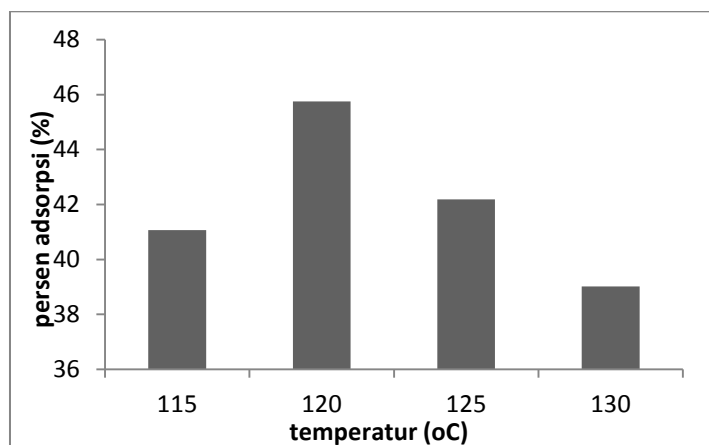
Gambar 2. Hubungan antara konsentrasi asam sitrat dengan persen adsorpsi kadmium(II) (25 mL, 100 mg/L)

Bila dikonfirmasi dengan karakterisasi BA-Sitrat dengan analisis volumetri didapat data yang sesuai, dimana pada BA-Sitrat 0,6 dibutuhkan volume NaOH yang lebih banyak

untuk titrasi yang menunjukkan BA-Sitrat 0,6 lebih asam. Sehingga pada proses adsorpsi pun kadmium(II) akan terikat pada BA-Sitrat 0,6 lebih banyak karena banyak mengandung gugus karboksil dari asam sitrat. Tingkat keasaman dan kemampuan adsorpsi kadmium(II) pada BA-Sitrat 0,6 M lebih besar daripada BA-Sitrat 0,8 (biomassa yang digunakan pada penelitian sebelumnya). Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa kondisi BA-Sitrat 0,6 M merupakan kondisi optimum. Tingkat keasaman dan kemampuan adsorpsi BA-Sitrat turun dari konsentrasi 0,6 M kepada konsentrasi 0,8M. Hal ini dapat dimungkinkan penggunaan konsentrasi asam sitrat yang terlalu tinggi dapat menimbulkan efek sterik sehingga dapat menghalangi adsorpsi biomassa [9].

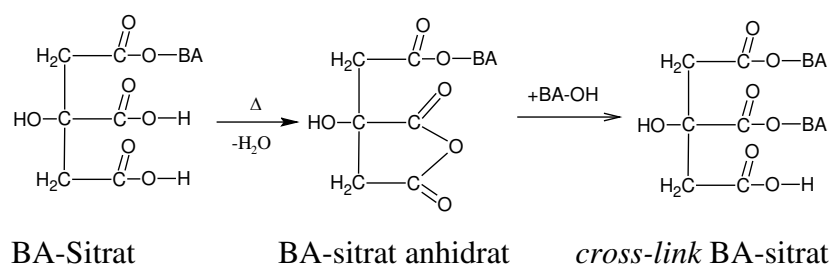
Penentuan Pengaruh Temperatur Esterifikasi Terhadap Kemampuan Adsorpsi Kadmium(II)

Percobaan untuk menguji pengaruh temperatur esterifikasi terhadap prosentase adsorpsi kadmium(II) ditampilkan pada Gambar 3. Gambar 3 menunjukkan bahwa BA-Sitrat 120 mengadsorpsi kadmium dengan prosentasi tertinggi yaitu 45,76%. Hal ini dapat mengindikasikan dan dimungkinkan dibawah temperatur 120 °C yaitu 115°C, proses esterifikasi masih dapat berlangsung sehingga belum semua gugus hidroksil pada biomassa bereaksi dengan asam sitrat. Akan tetapi diatas suhu 120 °C yaitu 125 dan 130 °C dapat terjadi esterifikasi lebih lanjut membentuk produk *cross-link* BA-Sitrat sehingga jumlah karboksil bebas akan lebih sedikit dan memperkecil kemampuan adsorpsi kadmium(II) pada BA-Sitrat [6].



Gambar 3. Hubungan temperatur esterifikasi terhadap persen adsorpsi kadmium(II) (25 mL, 100 mg/L)

Hal ini juga sesuai dengan karakterisasi BA-Sitrat dimana semakin tinggi temperatur, semakin menurun tingkat keasamannya. Hal ini dapat disimpulkan bahwa tidak hanya pada serat jagung [9] dan pati [11] saja biomassa mengalami *cross-link* tetapi juga pada biomassa *Azolla microphylla*. Mekanisme reaksi *cross-link* dapat dilihat pada Gambar 4. Hasil percobaan juga menunjukkan bahwa semakin besar temperatur, justru semakin besar massa BA-Sitrat. Hal tersebut menunjukkan bahwa konsentrasi asam sitrat yang terikat pada biomassa tidak berbanding lurus dengan tingkat keasaman dan kemampuan adsorpsi kadmium(II) pada BA-Sitrat. Hal ini dapat memperjelas bahwa kemungkinan besar terdapat reaksi *cross-link* pada reaksi pemanasan berlanjut



Gambar 4. Reaksi pemanasan lebih lanjut pada BA-Sitrat akan menghasilkan *cross-link* BA-sitrat [6,9,11]

KESIMPULAN

Konsentrasi asam sitrat dan temperatur esterifikasi berpengaruh terhadap tingkat keasaman BA-Sitrat dan kemampuan adsorpsinya terhadap kadmium(II). Konsentrasi asam sitrat optimum adalah 0,6 M dan temperatur esterifikasi optimum adalah 120°C dengan persen adsorpsi kadmium(II) sebesar 45,76%

DAFTAR PUSTAKA

1. Perry H.M.Jr., Thind G.S., Perry E.F., 1976, The Biology of Cadmium, *The Medical clinics of North America*, 60 (4), pp. 759–69
2. Chang Y.K., Chang J.E., Lin T.T., Hsu J.Y.M., 2002, Hazard, *Mater*, 94, pp. 89–99.
3. Gardea-Torresdey J.L., Gonzalez J.H., Tiemann K.J., Rodriguez O., Gamez J.G., 1998, Hazard, *Mater*, 48, pp. 29–39.
4. Bhattacharyya K.G., dan Susmita S.G., 2006, Adsorption of Chromium(VI) from Water by Clays, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 45(21), pp. 7232 – 7240.

5. Arifin, 1996, *Azolla Pembudidayaan dan Pemanfaatan pada Tanaman Padi*, Penebar Swadaya, Jakarta.
6. Mao J., Won S.W., Choi S.B., Lee M.W., dan Yeoung-Sang 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.
7. Gardea-Torresdey J.L., Tiemann J.R., Peralta-Videa J.R., Parsons J.G., dan Delgado M., 2004, Binding of erbium(III) and holmium(III) to native and chemically modified alfalfa biomass: a spectroscopic investigation, *Microchemical Journal*, 76, pp. 65–76.
8. Jianlong W., 2002, Biosorption of Copper(II) by Chemically Modified Biomass of *Saccharomyces cerevisiae*, *Process Biochemistry*, 37, pp. 847–850
9. Wing R.E., 1996, Corn Fiber Citrate: Preparation and Ion Exchange Properties, *Industrial Crops and Products*, 5, pp. 301-305.
10. Nurfitriingsih L.D.K., 2014, Modifikasi Gugus Aktif Permukaan Biomassa *Azolla microphylla* Melalui Esterifikasi dengan Asam Sitrat, *Kimia Studentjournal*, 2(2), pp. 527-533.
11. Fajd E., dan Marton G., 2004, Starch Citrate As An Ion Exchange Material – Preparation and Investigation, *Hungarian Journal of Industrial Chemistry Vespem*, 32, pp. 33-39.