

MODIFIKASI TANIN DARI BIOMASSA DAUN AKASIA (*Acacia mangium* Wild) DENGAN CARA POLIMERISASI SEBAGAI BIOSORBEN UNTUK LOGAM Pb (II)

Ana Nurkaromah¹ dan Sukandar²

¹Environmental Engineering, President University, Jl. Ki Hajar Dewantara, Cikarang, 17550

²Teknik Lingkungan, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesha 10 Bandung, 40132

¹ana.nurkaromah@yahoo.com, ²sukandar11@gmail.com

Abstrak: Dalam penelitian ini, modifikasi tanin dari biomassa daun *Acacia mangium* Wild dimanfaatkan sebagai biosorben untuk menyerap kandungan ion Pb (II) pada larutan limbah artifisial. Biosorben yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari tiga jenis: biosorben dari biomassa tanpa polimerisasi (BTP), biosorben polimerisasi dari biomassa daun (BDP), dan biosorben polimerisasi ekstrak tanin dari biomassa (BEP). Tujuan penelitian adalah memperoleh kondisi optimum penelitian pada kemampuan ketiga biosorben dalam penyerapannya terhadap ion Pb (II) pada larutan limbah artifisial. FTIR, XRD, SEM, kadar air, kadar abu, kadar volatil, dan kadar karbon terikat dilakukan untuk menentukan karakteristik fisik dan kimia biosorben. Untuk memperkirakan kapasitas penyerapan logam Pb (II), maka dilakukan percobaan secara sistem batch, dengan parameter yang mempengaruhi proses adsorpsi terdiri dari variasi ukuran biosorben, dosis biosorben, waktu kontak, serta konsentrasi awal limbah artifisial Pb(II). Mekanisme penyerapan Pb (II) dianalisis menggunakan model isoterm Langmuir dan Freundlich. Kondisi optimum pada penggunaan BTP antara lain dengan penggunaan dosis sebesar 2 g/50 mL, dengan ukuran pori 100 mesh dan waktu kontak optimum mencapai 45 menit, dengan konsentrasi awal Pb (II) 50 ppm dengan penyerapan logam Pb (II) yang terjadi mencapai 85,03%. Kondisi optimum pada penggunaan BDP antara lain dengan penggunaan dosis sebesar 2,5 g/ 20 mL, waktu kontak optimum mencapai 75 menit, dengan konsentrasi awal Pb (II) 50 ppm, dengan penyerapan logam Pb (II) yang terjadi mencapai 79,71%. Sedangkan kondisi optimum pada penggunaan BEP antara lain dengan penggunaan dosis sebesar 2 g/ 50 mL, waktu kontak mencapai 60 menit, konsentrasi awal Pb (II) 75 ppm, dengan penyerapan logam Pb (II) yang terjadi mencapai 70,81%. Performa BTP dalam penyerapan logam Pb (II) lebih baik daripada BDP dan BEP, dari segi lain modifikasi kedua biosorben tersebut berhasil dalam meningkatkan kekuatan struktur dalam kelarutannya. Studi isoterm adsorpsi untuk ketiga biosorben yang didapat mengikuti mekanisme isotherm Freundlich.

Keywords: biosorpsi, daun akasia, ekstraksi, isoterm adsorpsi, polimerisasi tanin

Abstract: In this research, the modification of tannin from the *Acacia* leaves biomass was utilized as an adsorbent material for the removal of Pb (II) from artificially contaminated solution. Biosorbent used in this study consists of three types: biosorbent from biomass without treatment (BTP), biosorbent treatment polymerization from the biomass (BDP), and biosorbent treatment polymerization from the tannin extract from biomass (BEP). FTIR, XRD and SEM, moisture content, ash content, volatile level, and carbon content was conducted to determine the physical and chemical characteristics of biosorbent. Batch experiments was used to predict the adsorption capacity of lead ion. Different parameters affecting the adsorption process were tested including initial adsorbent particle pore size, adsorbent doses, contact time and adsorbate dose. The adsorption process analysis for removal Pb (II) was tested with Langmuir and Freundlich model. Optimum conditions on the use of BTP was dose of 2 g / 50 mL, with a pore size of 100 mesh and at optimum contact time of 45 minutes, with the initial concentration of Pb (II) 50 ppm with removal efficiency of Pb (II) was reach 85,03%. Optimum conditions on the use of BDP was dose of 2,5 g / 50 mL, at optimum contact time of 75 minutes, with the initial concentration of Pb (II) 50 ppm with removal efficiency of Pb (II) was reach 79,71%. Optimum conditions on the use of BEP was dose of 2 g / 50 mL, at optimum contact time of 75 minutes, with the initial concentration of Pb (II) 75 ppm with removal efficiency of Pb (II) was reach 70,81%. BTP's performance is the best than BDP and BEP, otherwise the modification has success to change biosorbent into matriks form. Study of isotherms adsorption obtained for the third biosorben follow Freundlich isotherm mechanism.

Keywords: acacia leaves, biosorption, extraction, polymerization of tannin, isotherm adsorption

PENDAHULUAN

Di Indonesia terdapat banyak sekali tumbuh berbagai jenis pohon akasia

(*Acacia mangium* Wild), yang merupakan salah satu jenis pohon Hutan Tanaman Industri (HTI) yang dikembangkan untuk

digunakan sebagai penunjang berbagai industri pengolahan kayu di Indonesia. Pada industri pengolahan kayu tersebut dihasilkan limbah berupa daun yang selama ini kurang dimanfaatkan secara optimal, oleh karena limbah daun akasia ini jumlahnya berlimpah, maka dapat dijadikan sebagai alternatif salah satu dari sumber biomassa.

Menurut Nyangaga (2001), salah satu bahan yang terkandung di dalam biomassa daun akasia adalah Tanin. Dilihat dari strukturnya, Tanin mempunyai potensi yang cukup besar untuk dijadikan sebagai adsorben karena gugus OH yang terikat dapat berinteraksi dengan komponen adsorbat. Pada penelitian Charter *et al.* (1978) dalam Hasfita (2011) tanin dan flavonoid dilaporkan memiliki gugus -OH yang dapat mengikat logam berat melalui pertukaran ion. Kondisi yang sama juga dilaporkan oleh Yantri (1998) yang menyatakan biomassa yang mempunyai gugus hidroksil (-OH) dan karboksilat dapat dipakai untuk mengadsorpsi ion-ion logam berat. Hal ini juga diperkuat dalam penelitian Djarot (2002) yang menggunakan Tanin untuk menyisihkan logam Cr(VI) dengan efisiensi hampir 99%. Menurut Malik *et al.* (2008) daun akasia mempunyai kandungan tanin yang cukup tinggi sekitar 13% hingga 22% dari bobot keringnya. Kadar tanin dalam daun akasia termasuk tinggi, bila dibandingkan dari sumber lainnya yang menurut hasil penelitian sebelumnya, seperti tanin dari kulit kayu bakau hanya sekitar 12,38% (Y C Danarto *et al.*, 2001), dari daun belimbing wuluh sebesar 10,87% (Sa'adah, 2010) dan dari daun jambu sebesar 11,37% (Mailoa *et al.*, 2013).

Tanin menghasilkan endapan bila kontak dengan logam berat, tetapi karena sifat tanin yang larut di dalam air, mudah rusak karena terdekomposisi oleh mikro organisme, dan pengaruh pH serta adanya kontribusi zat kimia, maka di dalam penggunaannya tanin kurang banyak dimanfaatkan sebagai sorben. Oleh karena

itu, banyak pendekatan penelitian tentang memperkuat tanin yang telah dilakukan agar senyawa tanin ini tidak mudah larut di dalam air dan tidak mudah terdekomposisi, salah satunya tanin harus dimodifikasi ke dalam bentuk matriksnya yang tidak mudah larut dalam air dengan cara polimerisasi membentuk "wattle tanin" (condensed tanins), yaitu direaksikan dengan senyawa formaldehida (Subiarto, 2000).

Pemanfaatan tanin yang terpolimerisasi sebagai adsorben dari biomassa daun akasia ini merupakan salah satu hal yang perlu dikaji lebih lanjut dalam rangka penyediaan jenis biosorben yang kuat. Pada penelitian kali ini akan dibandingkan tanin terpolimerisasi dari daun yang diekstrak (BEP), tanin terpolimerisasi dari daun tanpa diekstrak (BDP) serta tanin dari daun yang tanpa melalui proses polimerisasi (BTP) dan akan dibandingkan tingkat efisiensi diantara ketiganya dalam penyisihannya terhadap logam Pb (II) untuk sampel artifisial. Dengan demikian hasil penelitian ini diharapkan dapat mengatasi beberapa kekurangan pada penggunaan biomassa terdahulu dalam menyisihkan polutan di lingkungan.

METODOLOGI

Lokasi dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Limbah Padat dan B3, Teknik Lingkungan ITB. Waktu pelaksanaan dari Bulan September 2013 sampai Bulan Januari 2014.

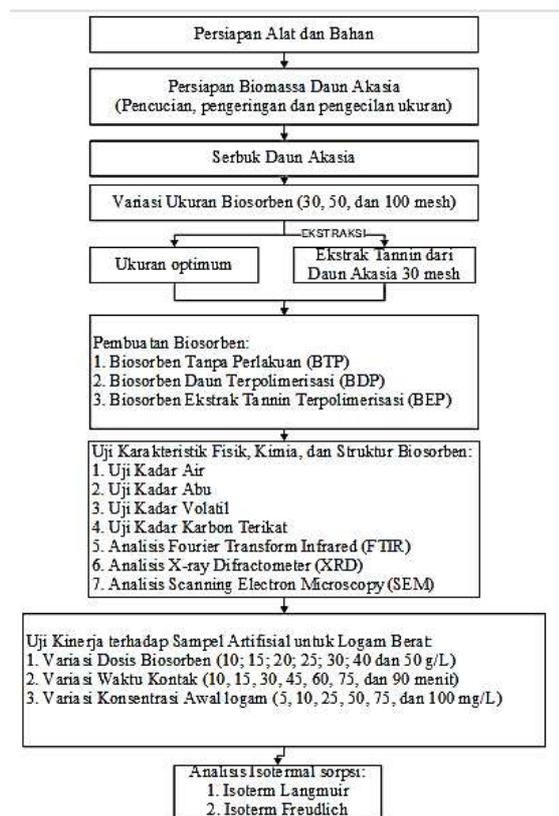
Tahapan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dalam skala laboratorium, dengan tahapan seperti pada **Gambar 1**.

Persiapan Biomassa

Daun akasia dikumpulkan dari pohon akasia disekitar Nyomplong, Kota Sukabumi, Jawa Barat. Daun akasia dicuci bersih, dipotong-potong kecil dan dikeringkan dalam oven pada temperatur

105°C selama 16 jam, kemudian didinginkan di desikator. Metode persiapan biosorben tanpa perlakuan ini merujuk pada Kamal *et al.* (2010). Daun yang sudah kering dihaluskan dengan bantuan *blender* hingga menjadi serbuk halus tanpa perlakuan (Biosorben Tanpa Polimerisasi, BTP). Serbuk daun dipisahkan menjadi 30 *mesh* (0,595 mm), 50 *mesh* (0,30 mm), dan 100 *mesh* (0,149 mm) menggunakan *mechanical sieve analysis* untuk digunakan dalam optimasi variasi ukuran.



Gambar 1. Skema tahapan penelitian

Ekstraksi Tanin dari Biomassa

Daun akasia yang berukuran 30 mesh ditimbang sebanyak 60 g dimasukkan dalam labu erlenmeyer 1 L dan ditambah pelarut aseton-air (7:3) sebanyak 300 mL, diaduk selama satu jam dengan menggunakan *shaker*. Selanjutnya, larutan dimaserasi selama 24 jam pada suhu kamar. Larutan dipisahkan dengan menggunakan kertas saring setelah 24 jam, residu dimaserasi ulang selama 24 jam lagi dan disaring dengan kertas saring, ulangan

dilakukan sampai tiga kali. Filtrat pertama, kedua, dan ketiga digabung dan dipisahkan dari pelarutnya menggunakan *soxlet* hingga diperoleh ekstrak larutan pekat, kemudian dikeringkan didalam oven pada suhu 70-80°C sampai diperoleh ekstrak kering. Metode ekstaksi tanin ini merujuk pada Luthana (2006) dalam Sa`adah (2010). Selanjutnya dilakukan uji kualitatif ekstrak daun akasia dengan reagen.

Uji Kualitatif Tanin

Uji kualitatif tanin dengan reagen dilakukan dengan cara sedikit ekstrak kering tanin dimasukkan ke dalam tabung reaksi dan dilarutkan dengan penambahan 10 mL aquades, kemudian direaksikan dengan 3 tetes larutan FeCl_3 1%, jika ekstrak mengandung senyawa tanin akan menghasilkan warna hijau kehitaman atau biru tua. Pengujian dengan cara lainnya, yaitu direaksikannya dengan penambahan larutan formadehid 10% dan asam klorida (2:1) dan dipanaskan dalam air panas dengan suhu 90 °C jika terbentuk endapan merah muda berarti ekstrak fosfit terdapat tanin

Polimerisasi Kondensasi Tanin

Pembuatan biosorben dengan modifikasi polimerisasi kondensasi dilakukan pada ekstrak tanin (Biosorben Ekstrak Polimerisasi, BEP) dan pada BTP ukuran 100 mesh (Biosorben Daun Polimerisasi, BDP), karena pada pada uji optimasi ukuran biosorben didapatkan 100 *mesh* sebagai ukuran optimum. Prosedur pembuatan BEP mengacu pada metode yang dikemukakan Hasfita (2011). Proses polimerisasi kondensasi dilakukan dengan menambahkan BTP 100 mesh atau ekstrak tanin dan formaldehid 37% ke dalam 100 ml H_2SO_4 0.5 N dengan rasio sebuk daun atau ekstrak tanin:formaldehid = 1:4 m/v. Kondensasi dilakukan selama 3 jam pada serangkaian alat pemanas, didinginkan, dan dicuci dengan aquades. Biosorben kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 60°C.

Uji Karakterisasi Biosorben

Karakterisasi biosorben terdiri atas dua jenis yaitu karakterisasi fisik dan kimia serta karakterisasi struktur. Analisis karakteristik fisik dan kimia biosorben meliputi: uji kadar air, uji kadar abu, uji kadar volatil, dan uji kadar karbon terikat. Analisis struktur morfologis biosorben meliputi analisis bentuk kristal menggunakan XRD, FTIR, dan SEM.

Uji Kinerja Biosorben

Uji kinerja biosorben dilakukan dengan mode operasional *batch* skala laboratorium sesuai dengan percobaan menurut Vijayaraghavan dan Yun (2008). Adapun variasi faktor yang dipilih adalah ukuran biosorben, dosis biosorben, waktu kontak, dan konsentrasi awal logam berat Pb (II). Proses pengujian adsorpsi logam berat dilakukan dengan berbagai variasi ukuran biosorben (30; 50; dan 100 *mesh*) hanya dilakukan pada BTP, dosis biosorben (10; 15; 20; 25; 30; 40; dan 50 g/L), waktu kontak (10; 15; 30; 45; 60; 75; dan 90 menit), serta konsentrasi awal limbah artifisial Pb (II) (5; 10; 25; 50; 75; dan 100 mg/L) agar didapat nilai optimum dari masing-masing faktor. Limbah artifisial dibuat dengan mengencerkan larutan induk standar Pb (II) konsentrasi 1000 mg/L hingga didapat variasi konsentrasi yang dibutuhkan. Percobaan uji kinerja dilakukan dengan mengagitasi biosorben dalam 50 mL larutan Pb (II) dengan konsentrasi tertentu dalam labu erlenmeyer 250 mL pada temperatur ruang dan sebelumnya diukur untuk nilai pH nya. Sampel disaring dengan kertas saring, kemudian pada filtrat diukur nilai pH akhir dan ditambahkan 1 tetes HNO₃ untuk mempertahankan kekuatan ion larutan. Konsentrasi logam yang masih terkandung dalam filtrat diukur dengan alat *Atomic Absorption Spectrofotometer* (AAS).

Efisiensi penghilangan logam berat (R) dapat dihitung dengan **Persamaan (1)** (Notodarmojo, 2005).

$$R \equiv \frac{C_o - C}{C_o} \times 100\% \quad \text{Persamaan (1)}$$

dimana C_o dan C (mg/L) adalah konsentrasi logam awal dan konsentrasi logam setelah uji kinerja. Sedangkan kapasitas penyerapan logam (q) dapat dihitung dengan **Persamaan (2)** (Notodarmojo, 2005).

$$q \equiv \frac{(C_o - C) \times V}{M} \quad \text{Persamaan (2)}$$

dimana q (mg/g) adalah kapasitas adsorpsi dari biosorben, M (g) adalah massa biosorben, dan V (L) adalah volume larutan.

Uji Isotermal Adsorpsi

Mekanisme penyerapan dianalisis melalui uji isoterm adsorpsi berdasarkan model Langmuir dan model Freundlich. Dari parameter isoterm dapat diketahui mekanisme penyerapan logam berat oleh biosorben. Penentuan isoterm Langmuir digunakan **Persamaan (3)** (Notodarmojo, 2005).

$$q = \frac{q_m \times K_{ads} \times C_t}{1 + (K_L \times C_t)} \quad \text{Persamaan (3)}$$

Sementara model isoterm Freundlich digunakan **Persamaan (4)** (Notodarmojo, 2005).

$$q = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Persamaan (4)}$$

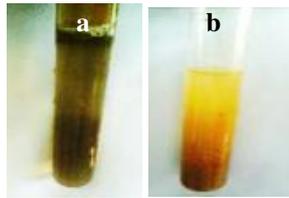
Sorpsi isoterm yang didapatkan akan digunakan untuk menjelaskan tipikal ikatan yang terjadi antara Pb (II) pada biosorben tanin termodifikasi dari daun akasia.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Biosorben

Uji kualitatif ekstrak tanin dari daun akasia dengan reagen larutan FeCl₃ 1%, menghasilkan warna hijau kehitaman yang tersaji pada **Gambar 2a**. Pengujian dengan cara lainnya, yaitu direaksikannya dengan larutan formadehid 10%, dan

terbentuk endapan merah bata yang menandakan positif tanin, seperti terlihat pada **Gambar 2b**.



Gambar 2. Hasil Uji Kualitatif Tanin dengan (a) lar. FeCl_3 1% dan (b) Formaldehid 10%

Karakterisasi fisik, kimia, dan struktur dilakukan untuk mengetahui sifat fisik, kimia, dan struktur dari biosorben. Hasil uji kadar air, volatil, abu, dan karbon terikat ditampilkan pada **Tabel 1**.

Tabel 1. Karakteristik fisik dan kimia biosorben

Parameter	Biosorben		
	BTP	BEP	BDP
Kadar Air (%)	3,00	12,99	14,57
Kadar Abu (%)	5,32	5,32	1,18
Kadar Volatil (%)	3,76	0,44	1,33
Kadar Karbon (%)	87,92	85,75	82,92

Kadar Air

Pada umumnya semakin besar luas permukaan akan meningkatkan daya serap biosorben terhadap suatu zat, sehingga molekul uap air dari udara akan semakin banyak teradsorpsi dan mengakibatkan meningkatnya kadar air (Hasfita, 2011). Berdasarkan **Tabel 1**, kadar air dari ketiga jenis biosorben berkisar antara 3,00%-14,57%. Kondisi ini menunjukkan bahwa perolehan kadar air dipengaruhi oleh struktur biomassa dan perlakuan terhadap biomassa pada saat awal preparasi.

Kadar Abu

Kadar abu menunjukkan jumlah oksida-oksida logam yang tersisa pada pemanasan tinggi. Abu yang terbentuk berasal dari mineral-mineral yang terikat kuat pada arang, seperti kalsium, kalium, dan magnesium (Rumidatul, 2006). Keberadaan abu yang berlebih dapat menyebabkan terjadinya penyumbatan

pori-pori pada permukaan biosorben, sehingga luas permukaan menjadi berkurang. Hasil analisis kadar abu ketiga jenis biosorben dapat dilihat pada **Tabel 1** dengan nilai berkisar 1,18%-5,32%.

Kadar Volatil

Kadar zat menguap atau kadar volatil merupakan hasil dekomposisi zat-zat penyusun arang akibat proses pemanasan selama pembakaran dan bukan komponen penyusun arang (Pari *et al.*, 2008). Kadar volatil menunjukkan kandungan zat-zat mudah menguap yang hilang pada pemanasan 950°C . Zat menguap tersebut berupa senyawa karbon, sulfur, dan nitrogen yang dapat menutupi pori adsorben (Rumidatul, 2006). Pada **Tabel 1** dapat dilihat bahwa kadar volatil ketiga jenis biosorben berkisar antara 0,44%-3,76%.

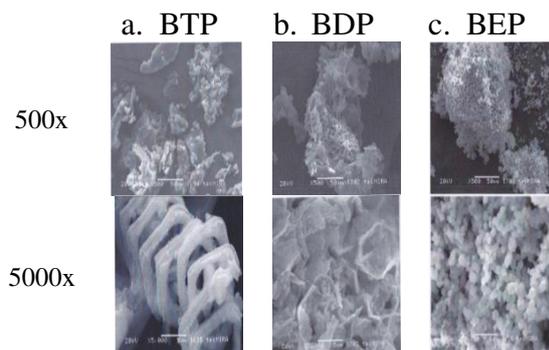
Kadar Karbon Terikat

Kadar karbon terikat adalah fraksi karbon (C) yang terikat di dalam sorben selain fraksi air, zat menguap dan abu. Tinggi rendahnya kadar karbon terikat di dalam sorben dipengaruhi oleh nilai kadar abu, kadar zat menguap, dan senyawa hidrokarbon yang masih menempel pada permukaan arang (Pari *et al.*, 2008). Pada pembuatan arang aktif, kadar karbon terikat akan bertambah seiring dengan turunnya laju pemanasan yang terjadi.

Pada ketiga biosorben yang dibuat tidak dilakukan proses karbonasi, sehingga kadar karbon terikat yang dihasilkan bisa tinggi. Pada **Tabel 1** dapat dilihat bahwa kadar karbon terikat berkisar antara 82,92%-87,92%. Kadar karbon terikat yang diinginkan dalam pembuatan biosorben adalah setinggi mungkin. Karena kadar karbon terikat yang tinggi menandakan fraksi karbon yang terikat di dalam arang juga besar sehingga mengakibatkan luas permukaan arang semakin besar dan menambah kemampuan penyerapan (Fauziah, 2009).

Karakterisasi Scanning Electron Microscopy (SEM)

Pada **Gambar 3(a)** terlihat permukaan BTP yang memiliki rongga spiral yang memungkinkan sebagai tempat terjadinya proses penyerapan, dimana logam berat pada larutan akan memenuhi permukaan biosorben dan mengisi rongga kosong sehingga terjadi interaksi antara biosorben dan logam berat. Pada **Gambar 3(b)** terlihat permukaan BTP lebih memiliki banyak rongga dibandingkan BDP yang memiliki rongga yang berkumpul dan berlapis dan lebih rapat dibandingkan dengan BTP. Rongga yang terbentuk lebih kaku yang menunjukkan telah terjadi interaksi antara serbuk daun dan formaldehid. Perubahan struktur permukaan ini dipengaruhi oleh proses modifikasi biosorben. Reaksi polimerisasi kondensasi yang menghasilkan ikatan silang mengakibatkan ikatan antar partikel semakin kuat dan terbentuknya jaringan yang lebih kaku dan berlapis. Pada **Gambar 3(c)** terlihat permukaan BEP sangat rapat, terlihat rongga-rongga pada permukaan seperti serabut yang berkumpul merata dibandingkan dengan BTP dan BDP. Tidak banyak terdapat rongga yang terbentuk, namun lebih banyak terbentuk spesimen-spesimen kecil yang diindikasikan merupakan sisi aktif tempat proses penyerapan logam dimana logam berat pada larutan akan memenuhi permukaan biosorben sehingga terjadi interaksi antara biosorben dan logam berat.



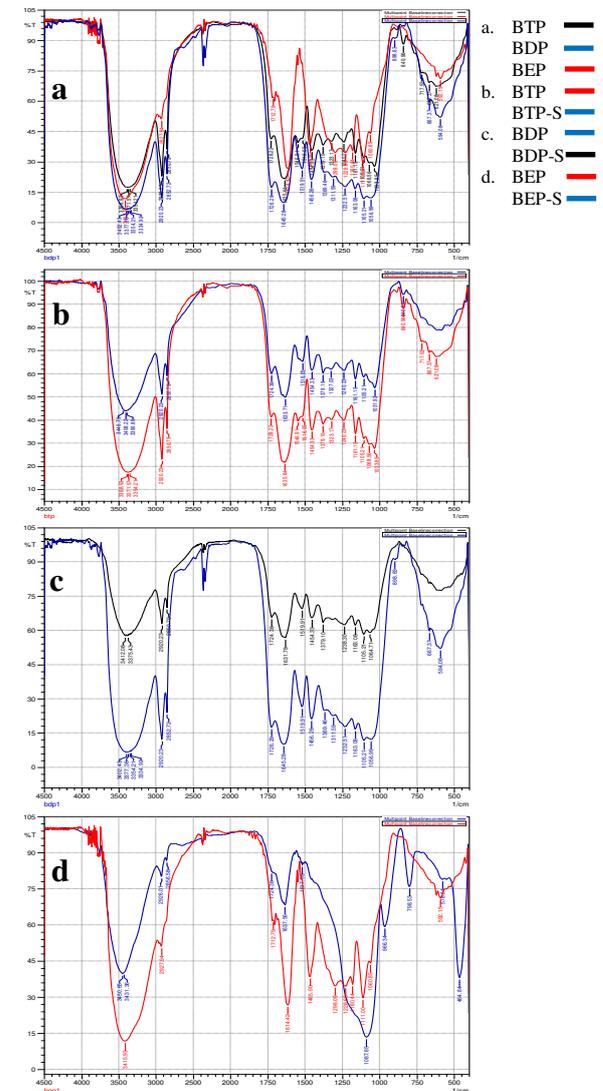
Gambar 3. Hasil analisa SEM

Perubahan struktur permukaan ini dipengaruhi oleh proses modifikasi

biosorben, dimana zat aktif pada biosorben yang berperan sebagai pengikat logam memang diisolasi secara tunggal dan dipolimerisasi membentuk matriks kuatnya.

Karakterisasi Fourier Transform Infrared (FTIR)

Analisa FTIR dilakukan untuk identifikasi material dan keberadaan gugus-gugus fungsi yang terkandung dalam biosorben. FTIR suatu mineral mempunyai pola yang khas, sehingga membuka kemungkinan untuk identifikasi mineral tersebut dan menyingkap keberadaan gugus fungsional utama dalam struktur senyawa yang diidentifikasi.



Gambar 4. Hasil analisa spektrofotometer FTIR

Dalam penelitian ini, analisa FTIR dilakukan untuk masing-masing biosorben, yaitu pada kondisi sebelum dan sesudah proses sorpsi. Hal ini dilakukan guna mengetahui ada atau tidaknya perbedaan material yang terkandung dalam biosorben sebelum dan sesudah proses, yang ditampilkan pada **Gambar 4**. Dilihat dari data spektra FTIR pada **Gambar 4(a)** pada BTP, BDP, dan BEP terdapat gugus fungsi berupa gugus fungsi O-H yang intensitasnya paling besar, sedangkan untuk gugus N-H, C=C dan gugus C=O dalam jumlah kecil. Perbedaan antara BTP dan BTP-S pada **Gambar 4(b)** dan perbedaan dari BDP dan BDP-S pada **Gambar 4(c)**, tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Hanya intensitasnya saja yang berkurang, yang menandakan proses sorpsi telah terjadi. Sedangkan perbedaan dari BEP dan BEP-S pada **Gambar 4(d)** menandakan proses sorpsi berlangsung pada gugus fungsi C-O dan C=C karena pada puncak tersebut terjadi perpindahan pita puncak.

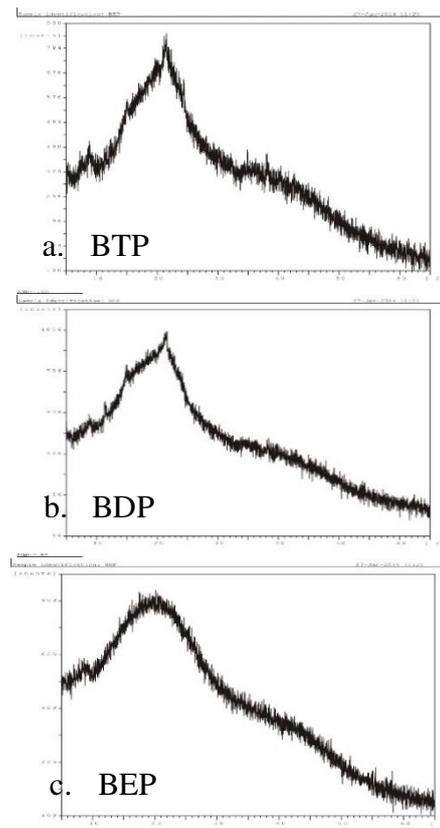
Karakterisasi X-Ray Diffractometer (XRD)

Prinsip dari XRD adalah difraksi gelombang sinarX yang mengalami *scattering* setelah bertumbukan dengan atom kristal. Pola difraksi yang dihasilkan merepresentasikan struktur kristal. Dari analisa pola difraksi dapat ditentukan parameter kisi, ukuran kristal, identifikasi fasa kristalin. Pola difraksi akan berbeda pada setiap materi sehingga dapat digunakan untuk mengidentifikasi dan memberikan informasi mengenai kesimetrisan serta ukuran unit-unit molekuler (Wahyuni, 2003).

Analisa XRD terhadap tiga jenis biosorben, dilakukan hanya untuk melihat karakteristik kristal yang terbentuk serta menganalisa mekanisme proses modifikasi berdasarkan nilai d . Tidak terjadinya perubahan nilai d sebelum dan sesudah modifikasi biosorben memungkinkan adsorpsi secara outlayer dan sebaliknya bila terjadi perubahan nilai d berarti terjadi

adsorpsi interlayer. Karakterisasi secara kuantitatif ditunjukkan untuk mengetahui angka kristalinitas produk yang terbentuk. Angka kristalinitas produk diperoleh dengan cara membandingkan jumlah intensitas (I) 3 puncak tertinggi dari difraktogram produk terhadap jumlah intensitas (I) 3 puncak tertinggi dari difraktogram standar pada sudut 2θ yang sama.

Hasil analisa XRD untuk BTP diperlihatkan pada **Gambar 5(a)**. Pola difraksi BTP yang terlihat pada **Gambar 5 (a)** didapatkan intensitas tertinggi pada sudut $2\theta = 21,470$ dengan $I=100,0\%$, diikuti dengan puncak kedua berada pada sudut $2\theta = 24,385$ dengan $I=67,3\%$, dan puncak ketiga berada pada sudut $2\theta = 14,945$ dengan $I=29,9\%$. Berdasarkan analisis kristalografi (American Mineralogist Crystal Structure Database), pada BTP ditemukan memiliki kristal tipe Whewellite membentuk senyawa $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ atau Kalsium Oksalat.



Gambar 5. Hasil analisa XRD

Adanya senyawa organik kalsium oksalat secara alami berasal dari daun akasia sebagai biomassa sorben. Grafik dengan intensitas 100% mengindikasikan serbuk BTP membentuk kristal yang sempurna, sedangkan grafik yang membentuk puncak lebih kecil dibawah intensitas 100% mengindikasikan struktur kristal amorf atau pembentukan kristal tidak sempurna. Analisa XRD untuk BDP diperlihatkan pada **Gambar 5(b)**. Pada difraksi BDP terlihat puncak gelombang yang hampir sama dengan BTP.

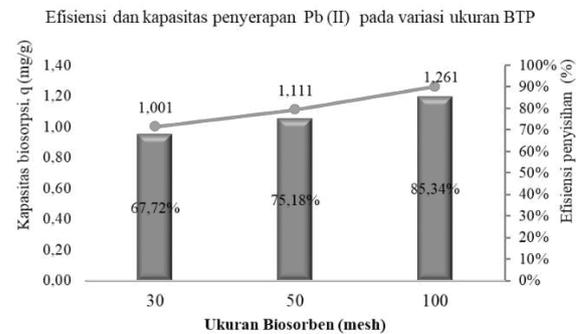
Berdasarkan pola difraksi BDP didapatkan intensitas tertinggi pada sudut $2\theta = 21,470$ dengan $I=100,0\%$, diikuti dengan puncak kedua berada pada sudut $2\theta = 23,870$ dengan $I=32,5\%$, dan puncak ketiga berada pada sudut $2\theta = 14,930$ dengan $I=31,8\%$. Dan analisa XRD untuk BEP diperlihatkan pada **Gambar 5(c)**. terlihat puncak gelombang yang lebih banyak dibandingkan BTP dan BDP, dimana terdapat 12 sudut, dengan intensitas tertinggi pada sudut $2\theta = 14,960$ dengan $I=100,0\%$, diikuti dengan puncak kedua berada pada sudut $2\theta = 24,440$ dengan $I=95,5\%$, dan puncak ketiga berada pada sudut $2\theta = 22,640$ dengan $I=85,5\%$.

Uji Kinerja Biosorben

Pengaruh Variasi Ukuran Biosorben

Ukuran partikel biosorben akan mempengaruhi kapasitas adsorpsi yang terjadi. Tingkat adsorpsi akan meningkat dengan adanya penurunan ukuran partikel. Percobaan pengaruh ukuran biosorben hanya dilakukan pada BTP dengan variasi ukuran 30 mesh, 50 mesh, dan 100 mesh pada dosis biosorben sebesar 2 g/ 50 mL. Percobaan dilakukan pada 50 mL larutan Pb 50 ppm, kondisi suhu ruang $\pm 25^\circ\text{C}$, dengan agitasi menggunakan shaker sebesar 200 rpm selama 60 menit, pH awal sebelum proses sorpsi sebesar 2,18 dan setelah proses sorpsi menjadi 3,06. Pengaruh dari berbagai ukuran partikel biosorben dapat terlihat pada **Gambar 6**. Efisiensi tertinggi diperoleh pada ukuran

BTP 100 *mesh* dengan efisiensi penyisihan Pb (II) sebesar 85,34% dan kapasitas adsorpsi sebesar 1,261 mg/g, dibandingkan pada ukuran 30 mesh dan 50 mesh. Biosorben ukuran 100 mesh digunakan untuk membuat biosorben BDP serta untuk mendapat kondisi optimum dari variasi selanjutnya dari masing-masing biosorben yang digunakan.



Gambar 6. Pengaruh variasi ukuran BTP

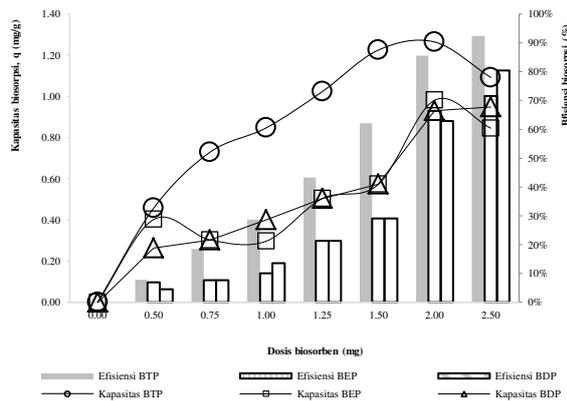
Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan diketahui bahwa biosorben berpartikel 100 *mesh* mempunyai efektifitas yang lebih besar dibandingkan dengan biosorben berpartikel 30 *mesh* dan 50 *mesh*. Biosorben berpartikel 100 mesh memiliki luas permukaan yang lebih besar di karenakan mempunyai ukuran yang kecil sehingga saat kontak dengan larutan Pb (II) dapat menyerap kandungan Pb (II) lebih optimal.

Pengaruh Variasi Dosis Biosorben

Penentuan dosis biosorben optimum dilakukan dengan melihat kondisi optimum biosorben yang diperoleh pada variasi ukuran. Persen adsorpsi terus meningkat dari 0,5 gram sampai 2,5 gram penambahan setiap masing-masing biosorben pada tiap 50 mL larutan Pb (II). Pada **Gambar 7** menunjukkan bahwa adsorpsi optimum pada BTP terjadi pada penambahan 2 g BTP, dengan persen penyisihan Pb (II) sebesar 85,58% dengan kapasitas penyerapan sebesar 1,265 mg/g, apabila dilakukan penambahan BTP sebesar 2,5 g, persen adsorpsi bertambah, namun kapasitas penyerapan menurun, hal

ini diduga bahwa BTP sudah jenuh untuk menyerap logam Pb (II) dalam larutan.

Adsorpsi optimum pada BDP terjadi pada penambahan 2,5 g BTP, dengan persen penyisihan Pb (II) sebesar 80,35% dengan kapasitas penyerapan sebesar 0,950 mg/g, kemungkinan apabila dilakukan penambahan range untuk dosis BDP, persen adsorpsi akan bertambah, namun untuk kapasitas penyerapannya belum diketahui penurunan atau peningkatannya. Hal ini tidak dilakukan agar BDP bisa tetap dibandingkan dengan biosorben lainnya, dengan kondisi yang disamakan.



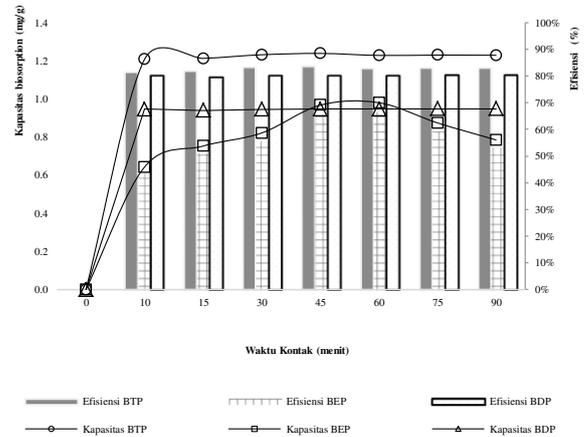
Gambar 7. Pengaruh variasi dosis biosorben

Adsorpsi optimum pada BEP terjadi pada penambahan 2 g BEP, dengan persen penyisihan Pb (II) sebesar 66,43% dengan kapasitas penyerapan sebesar 0,982 mg/g, apabila dilakukan penambahan BTP sebesar 2,5 g, persen adsorpsi bertambah, namun kapasitas penyerapan menurun, hal ini diduga bahwa BEP sudah jenuh untuk menyerap logam Pb (II) dalam larutan. Dari urutan penyisihan logam Pb (II) berdasarkan variasi dosis dari yang terbaik adalah BTP, BEP dan yang terakhir adalah BDP.

Pengaruh Variasi Waktu Kontak

Penentuan optimasi waktu kontak ini bertujuan untuk mengetahui waktu untuk mencapai kesetimbangan yang optimum. Terlihat pada Gambar 8 diperoleh waktu kontak optimum untuk BTP pada waktu kontak 45 menit, BDP 75 menit dan pada

BEP pada waktu kontak 60 menit. Adsorpsi yang berlangsung cepat selama 45 menit pertama, 60 menit pertama dan 75 menit pertama tersebut disebabkan karena tersedianya situs-situs aktif pada permukaan adsorben. Setelah situs-situs tersebut terisi oleh logam Pb (II), maka laju adsorpsi menjadi lebih lambat hingga mencapai kesetimbangan (Mahmud, 2012; Mumin, *et al.*, 2007).



Gambar 1. Pengaruh variasi waktu kontak biosorben

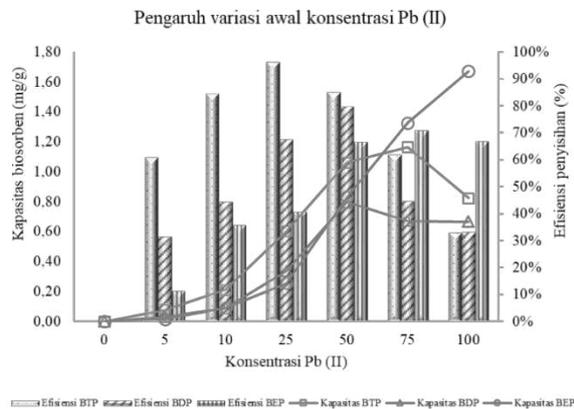
Pengaruh Variasi Konsentrasi Awal Pb (II)

Terlihat pada Gambar 9 Untuk penggunaan BTP, efisiensi penyisihan Pb (II) pada konsentrasi awal Pb (II) yang digunakan adalah 5; 10; 25; 50; 75 dan 100 ppm berturut-turut antara lain: 60,83%; 84,58%, 96,33%, 85,03%; 62,06%; dan 32,97%. Dari hasil tersebut, terlihat bahwa penyisihan Pb (II) optimum pada konsentrasi awal Pb (II) sebesar 50 ppm. Kapasitas adsorpsi yang dihasilkan berturut-turut adalah sebesar 0,0760; 0,2115; 0,6021; 1,0628; 1,1635; dan 0,8241 mg/g. Untuk penggunaan BDP, efisiensi penyisihan Pb (II) pada konsentrasi awal Pb (II) yang digunakan adalah 5; 10; 25; 50; 75 dan 100 ppm berturut-turut antara lain: 31,53%; 44,38%, 67,44%, 79,71%; 44,69%; dan 33,31%.

Dari hasil tersebut, terlihat bahwa penyisihan Pb (II) optimum pada konsentrasi awal Pb (II) sebesar 50 ppm. Kapasitas adsorpsi yang dihasilkan

berturut-turut adalah sebesar 0,0315; 0,0888; 0,3372; 0,7971; 0,6704; dan 0,6663 mg/g. Untuk penggunaan BEP, efisiensi penyisihan Pb (II) pada konsentrasi awal Pb (II) yang digunakan adalah 5; 10; 25; 50; 75 dan 100 ppm berturut-turut antara lain: 11,39%; 35,90%, 40,61%, 66,49%; 70,81%; dan 66,85%. Dari hasil tersebut, terlihat bahwa penyisihan Pb (II) optimum pada konsentrasi awal Pb (II) sebesar 75 ppm. Kapasitas adsorpsi yang dihasilkan berturut-turut adalah sebesar 0,0142; 0,0898; 0,2538; 0,8311; 1,3276; dan 1,6714 mg/g. Dari data tersebut, seiring dengan meningkatnya konsentrasi awal dari logam Pb maka efisiensi penyisihan akan meningkat sampai konsentrasi optimum.

Pengaruh konsentrasi pada proses adsorpsi dapat dijelaskan dengan teori tumbukan. Semakin tinggi konsentrasi menandakan semakin banyak molekul dalam setiap satuan luas ruangan dengan demikian tumbukan antar molekul akan semakin sering terjadi. Semakin banyak tumbukan yang terjadi berarti kemungkinan untuk menghasilkan tumbukan yang efektif akan semakin besar sehingga reaksi berlangsung lebih cepat.

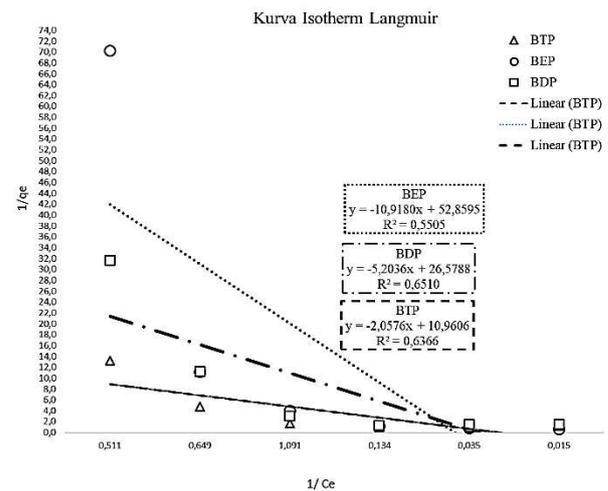


Gambar 9. Pengaruh variasi konsentrasi awal Pb (II)

Penentuan Isoterm Adsorpsi

Analisis Isoterm Langmuir

Penentuan model isoterm Langmuir adsorpsi logam Pb (II) dilakukan pada kondisi optimum masing - masing biosorben. Dari Gambar 10 dihasilkan persamaan garis lurus. Nilai q_m dapat ditentukan dari nilai intersep kurva, sementara nilai koefisien adsorpsi, K_L dapat dicari melalui informasi *slope* kurva. Penentuan koefisien dan konstanta adsorpsi ditampilkan pada Tabel 2.



Gambar 2. Isoterm Langmuir proses biosorpsi

Tabel 2. Rekapitulasi parameter isoterm Langmuir

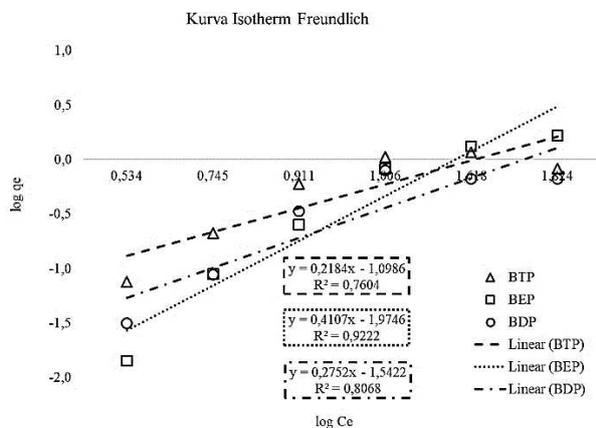
Biosorben	Persamaan	Langmuir				
		$1/q_{max}$	q_{max}	$1/(q_{max} \cdot K_L)$	K_L	R^2
BTP	$y = -2,0576x + 10,9606$	10,9606	0,0912	-2,0576	-5,3269	0,6366
BDP	$y = -5,2036x + 26,5788$	26,5788	0,0376	-5,2036	-5,1078	0,6510
BEP	$y = -10,9180x + 52,8595$	52,8595	0,0189	-10,9180	-4,8415	0,5305

Konstanta isoterm Langmuir menunjukkan pola ikatan yang terbentuk antara biosorben dan adsorbat. Nilai q_m dari Langmuir menggambarkan ikatan antara biosorben dan logam Pb (II) mampu membentuk lapisan *monolayer* dalam jumlah besar. Apabila biosorben mencapai nilai q_m , maka kapasitas adsorpsi mencapai angka maksimum atau mengalami titik jenuh dimana seluruh situs penyerapan telah penuh dan kemudian terbentuk lapisan pada permukaan adsorben. Nilai K_L mengindikasikan tingkat afinitas antara Pb (II) dengan permukaan biosorben. Nilai $K_L > 1$ menunjukkan tingkat afinitas yang

kuat antara Pb (II) dan permukaan biosorben (Hasfita, 2011). Keberhasilan suatu proses adsorpsi dapat diketahui dari nilai K, yaitu nilai kapasitas adsorpsi dari larutan. Nilai K yang besar menunjukkan semakin besar tingkat penyisihan dalam larutan. Nilai K_L yang negatif pada ketiga biosorben menunjukkan bahwa energi ikatan antara logam dan biosorben tidak kuat.

Analisis Isoterm Freundlich

Penentuan model isoterm Freundlich adsorpsi logam Pb (II) dilakukan pada kondisi optimum masing - masing biosorben. Dari **Gambar 11** dapat diketahui data mengenai persamaan kurva linier beserta koefisien R^2 yang dihasilkan persamaan garis tersebut.



Gambar 3. Isoterm Freundlich proses biosorpsi

Persamaan tersebut kemudian digunakan untuk menentukan konstanta adsorpsi isoterm Freundlich, dimana nilai K_{ads} diwakili oleh intercept kurva dan nilai $\frac{1}{n}$ oleh *slope* kurva. Rekapitulasi hasil perhitungan konstanta-konstanta adsorpsi pada isoterm Freundlich ditampilkan pada **Tabel 3**.

Tabel 1. Rekapitulasi parameter isoterm Freundlich

Biosorben	Persamaan	Freundlich				
		1/n	n	log K_F	K_F	R^2
BTP	$y = 0,2184x - 1,0986$	0,2184	4,5788	-1,0986	0,079689	0,7604
BDP	$y = 0,2752x - 1,5422$	0,2752	3,6337	-1,5422	0,028695	0,8068
BEP	$y = 0,4107x - 1,9746$	0,4107	2,4349	-1,9746	0,010602	0,9222

Persamaan isoterm Langmuir dan Freundlich menggambarkan adsorpsi pada permukaan homogen, dengan konsentrasi maksimum sorbat yang teradsorpsi terjadi karena pembentukan lapisan monolayer, tanpa interaksi molekul lateral (Calvet, 1989). Penurunan kecepatan penyisihan logam Pb (II) menggambarkan pembentukan lapisan monolayer sorbat pada permukaan luar adsorben dan difusi pada pori adsorben ke lapisan bagian dalam partikel adsorben yang terjadi karena pengadukan yang diatur selama percobaan (Mumin, *et al.*, 2007).

Nilai R^2 menunjukkan kecocokan model isoterm kinetik terhadap proses adsorpsi yang dilakukan. Dalam menggambarkan mekanisme adsorpsi logam Pb (II) menggunakan ketiga biosorben. Model isoterm Freundlich mampu mendeskripsikannya lebih baik dibandingkan dengan model isoterm Langmuir. Hal ini terlihat dari nilai koefisien determinasi (R^2) isoterm Freundlich yang lebih mendekati nilai 1 daripada isoterm Langmuir. Nilai R (koefisien korelasi) yang besar (mendekati 1) menunjukkan kecocokan yang tinggi antara model dengan proses adsorpsi (Goswami dan Gosh, 2005 dalam Setiakurniasih, 2008).

Keberhasilan suatu proses adsorpsi dapat diketahui dari nilai K, yaitu nilai kapasitas adsorpsi dari larutan. Nilai K yang besar menunjukkan semakin besar tingkat penyisihan dalam larutan. Nilai K_L yang negatif pada isoterm Langmuir menunjukkan bahwa data percobaan yang diperoleh pada proses adsorpsi logam Pb (II) menggunakan ketiga biosorben yang dibuat tidak memiliki kesesuaian dengan model isoterm Langmuir. Percobaan adsorpsi yang dilakukan lebih cocok dengan model isoterm Freundlich dengan nilai K_F yang tinggi.

KESIMPULAN

Pada uji kinerja dari ketiga biosorben BTP, BDP dan BEP didapatkan efisiensi sebesar 85,58%, 80,35% dan 66,43 %, dengan

kapasitas adsorpsinya BTP sebesar 1,265 mg/g, BDP sebesar 0,950 mg/g dan BEP sebesar 0,982 mg/g. Waktu kontak optimum yang didapat untuk BTP pada waktu 45 menit, BDP pada waktu 75 menit dan BEP pada waktu 60 menit. Studi isothermal adsorpsi didapatkan mekanisme penyerapan biosorben untuk BTP, BDP, dan BEP mengikuti mekanisme isotherm Freundlich. Pada proses modifikasi pada biosorben tidak memberikan hasil performa yang lebih baik dibandingkan dengan biosorben tanpa modifikasi, namun proses modifikasi ini menambah kekuatan serbuk biosorben sehingga tidak ikut larut didalam air efluen dan dalam proses penyaringannya pun lebih mudah dibandingkan dengan yang dimodifikasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Calvet, R. (1989). Adsorption of Organic Chemicals in Soils. *Journal of Environmental Health Prespective*, Vol. 83, pp. 145-177.
- Djarot, S. W. (2002). Pengolahan Logam Berat dari Limbah Cair dengan Tanin. Pusat Pengembangan Pengelolaan Limbah Radiologi:BATAN.
- Fauziah, Nailul. (2009). Pembuatan Arang Aktif Secara Langsung Dari Kulit *Acacia mangium* Wild dengan Aktivasi Fisika dan Aplikasinya Sebagai Adsorben. *SKRIPSI Kehutanan*. Departemen Kehutanan IPB.
- Hasfita, Fikri. (2011). Pengembangan Limbah Daun Akasia (*Acacia mangium* Wild) sebagai Sorben untuk Aplikasi Pengolahan Limbah. *Tesis Teknik Lingkungan*. Program Studi Teknik Lingkungan ITB.
- Kamal, M.A., Hanafiah, M., Khalir, W.M., Azira, W.K., Kasmawati, M., Haslizardi, Z., dan Saime, W.N. (2010). Sequencing of toxic Pb (II) ions by chemically treated rubber. *Journal of Environmental Sciences*. 22(2). 248-256.
- Mahmud. (2012). Analisis dan Karakterisasi Bahan Organik Alami (BOA) Air Gambut dan Mekanisme Penyisihan BOA Menggunakan Tanah Lempung Gambut (TLG) Sebagai Adsorben dan Koagulan. Bandung: *Disertasi Program Studi Teknik Lingkungan*. Institut Teknologi Bandung
- Mailoa, M.N., Meta M., Amran L., Natsir D. (2013). Tannin Extract of Guava Leaves Variation with Concentration Organic Solvent. *International Journal Of Scientific & Technology Research*, Volume 2, Issue 9, September 2013, 106-110.
- Malik, J., Santoso A., dan Rachman O., (2008). *Sari Hasil Penelitian Mangium (Acacia mangium* Wild. Kementerian Kehutanan Republik Indonesia.Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*. 174 (2009), 9-16.
- Mumin, M. A., M. M. R. Khan., K. F. Akhter., dan M. J. Uddin. (2007). Potentiality of Open Burnt Clay as an Adsorbent for the Removal of Congo Red from Aqueous Solution. *Int. Journal Environmental Science Technology*, 4 (4): 525-532.
- Notodarmojo, S. (2005). Pencemaran Tanah dan Air Tanah. Bandung: Penerbit Institut Teknologi Bandung.
- Nyangaga, Julius Nyabuto. (2001). The Nutritional Value Of Selected Acacia Leaves As Nitrogen Supplement. *Thesis Of Master Science In Animal Production* Egerton University.
- Pari, G, Hendra, D., dan Pasaribu, R. A. (2008). Peningkatan Mutu Arang Aktif Kulit Kayu Mangium. *Jurnal Penelitian Hasil Hutan*. 26(3), 214-227.
- Rumidatul, A. (2006). Efektivitas Arang Aktif sebagai Adsorben pada Pengolahan Air Limbah. *Tesis Departemen Teknologi Hasil Hutan*. IPB.
- Sa'adah, Lailis. (2010). Isolasi dan Identifikasi Senyawa Tanin dari Daun Belimbing Wuluh (*Averrhoa bilimbi* L.) . *SKRIPSI Jurusan Kimia*. Fakultas Sains dan Teknologi UIN : Malang.
- Setiakurniasih, Y. Pengaruh Penambahan Sodium Silika terhadap Adsorpsi Logam Tembaga (Cu²⁺) oleh Lumpur Sidoarjo dan Kualitas Solidifikasinya sebagai Bata Merah. Bandung: *Tesis Program Studi Teknik Lingkungan*, Institut Teknologi Bandung.
- Subiarto. (2000). Penyerapan Logam dengan Tanin, *Artikel Buletin Limbah* Vol. 5 No. 2 Tahun 2000. BATAN.
- Vijayaraghavan, K. dan Yun, Y. S. (2008). Bacterial Biosorbents and Biosorption. *Biotechnology Advances*. 26(3), 266-91.
- Wahyuni, S dan Widiastuti, N., (2003), Adsorpsi Ion logam Zn (II) pada Zeolit A yang Disintesis dari Abu Dasar Batu Bara PT. Ipmomi Paiton dengan Metode Batch, *Prosiding*, FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh November Surabaya.
- Y.C, Danarto, Stefanus Ajie Prihananto, Zery Anjas Pamungkas. (2011). Pemanfaatan Tanin dari Kulit Kayu Bakau sebagai Pengganti Gugus Fenol pada Resin Fenol Formaldehid. *Jurnal Ilmiah Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan"* ISSN 1693 – 4393.

