

Studi Adsorpsi Logam Pb(II) Menggunakan Adsorben biomassa *Aspergillus niger* Hasil Pemerangkapan

Pb(II) Metal Adsorption Study Using Asergillus niger Biomass Adsorbent from Entrapment

Hasri*

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Makassar, Jl Dg. Tata Raya Makassar

Received 8th April 2015 / Accepted 7th May 2015

ABSTRAK

Adsorben dalam penelitian ini menggunakan kultur *Aspergillus niger* FNCC 6018 dan limbah kulit udang. Tahapan meliputi; pembiakan *Aspergillus niger*, isolasi limbah udang menjadi kitosan dan proses pemerangkapan biomassa *Aspergillus niger*. Adsorben hasil pemerangkapan diaplikasikan terhadap larutan logam Pb(II). Studi adsorpsi meliputi; optimasi rasio adsorben, pH larutan, waktu interaksi dan konsentrasi awal larutan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorben menyerap Pb(II) pada rasio 30%(b/b), pH 5, waktu interaksi 60 menit. Mengikuti model kinetika orde pseudo satu dan isoterm Langmuir. Hasil desorpsi sekuensial menunjukkan ikatan yang terjadi didominasi oleh ikatan koordinasi.

Keywords: biomassa *Aspergillus niger*, kitosan, adsorpsi, logam Pb(II)

ABSTRACT

Adsorbent this research used strain *Aspergillus niger* FNCC 6018 and shrimp shell waste . Stages include; culturing *Aspergillus niger*, shrimp waste isolation become chitosan and trapping process biomass *Aspergillus niger*. Adsorbent results applied to the trapping of Pb (II). Adsorption studies include; optimization of the ratio adsorbent , pH solution, interaction time and the initial concentration. The results showed that the adsorbent absorbs Pb (II) at a ratio of 30 % (w / w) , pH 5 , interaction time of 60 minutes . Following kinetics the model of the pseudo – first order and Langmuir isotherm models . Squensial desorption results showed the bond was dominated by coordination bonds .

Keywords: *Aspergillus niger* biomass, chitosan, adsorption, Pb(II) metal.

*Korespondensi:

email: hasriu@mail.ugm.ac.id

PENDAHULUAN

Salah satu limbah cair ditemukan di lingkungan perairan adalah limbah logam berat timbal (Pb), logam ini tidak dapat terdegradasi secara biologi maupun kimia (Chiron, *et.al*, 2003; Quintanilla, *et.al*, 2006 dan Mukkhopadhyay, *et.al.*, 2007), sehingga limbah ini menjadi problem pelik dan perlu penanganan serius untuk mencegah dampak pencemaran yang lebih meluas terhadap biota dan lingkungan. Beberapa aplikasi metode penanganan telah dilakukan dalam meminimalisir kadar limbah cair logam berat, seperti pengendapan secara kimia, koagulasi, kompleksasi, ekstraksi pelarut, pemisahan, pertukaran ion dan adsorpsi. Namun metode adsorpsi sedang trend dan berkembang pesat saat ini karena menggunakan peralatan dan proses preparasi yang relatif sederhana sehingga membutuhkan biaya yang relatif murah. (Patel and Suresh, 2008 dan Gupta and Rastogi, 2008).

Pemilihan adsorben yang tepat menunjang keberhasilan proses adsorpsi. Beberapa riset menunjukkan bahwa adsorben seperti karbon aktif, silika, *clay*, zeolit dan resin penukar kation, cenderung kurang stabil secara termal dan mekanik, waktu kesetimbangan relatif lama, kapasitas serta selektivitas adsorpsi rendah (Quintanilla, *et.al.*, 2007). Demikian pula biomassa jamur (*Aspergillus niger*) memiliki kendala seperti berukuran kecil, mudah rusak karena degradasi mikroorganisme lain maupun kimia, kurang efektif digunakan secara langsung dalam kolom kromatografi karena sangat lunak dan berbentuk *granular* (Harris dan Ramelow, 1990;

Volesky dan Philips, 1995; Hasri, 2015). Berdasarkan hal tersebut, perlu pengembangan adsorben melalui modifikasi. Modifikasi gugus fungsional bahan alam/organik dengan material anorganik menjadi alternatif pemecahan masalah baik terhadap pemilihan bahan adsorben, optimalisasi pemanfaatan bahan alam dan orientasi penggunaan limbah ramah lingkungan. Bahan alam seperti biomassa jamur atau senyawa organik hasil sintesis diketahui mengandung gugus aktif yang berperan sebagai ligan terhadap ion logam. (Figuerira, *et. al.*, 1999 ; Gupta dan Rastogi, 2008; Machado, *et.al.*, 2004 ; Filha, *et.al.*, 2006 ; Krishnani, *et.al.*, 2008 ; Buhani, *et.al*, 2009; Hasri, *et.al*, 2009). Pemilihan kitosan hasil isolasi limbah udang sebagai matrik pada proses modifikasi karena memiliki gugus -OH, -NH₂ dan -NHCOCH₃- yang dapat membentuk kelat, tersedia cukup banyak di lingkungan dan tidak bersifat toksik (Mahatmanti dkk., 2001; Wu dkk., 2002; Chow dan Khor, 2002; Sehol, 2004; Darjito dkk., 2006; Hasri, 2014). Dengan modifikasi seperti imobilisasi biomassa pada polimer alami dapat memperbaiki kekuatan partikel, porositas dan ketahanan kimia dari lingkungan biomassa menjadi lebih baik (Tsezos dan Volesky, 1981; Ngah dan Chen, 2006). Keberhasilan imobilisasi bergantung pada jenis biomassa matrik pendukung dan teknik imobilisasi (Godjevargova dan Mihova, 2003).

METODE

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan: Limbah cangkang udang windu dari industri

pembekuan udang PT. KIMA, Makassar; kapang *Aspergillus niger* galur FNCC 6018, Pepton, dekstrosa, HCl, NaOH, CH₃COOH, buffer, pH indikator, akuades, Pb(NO₃)₂.

Alat yang digunakan: Peralatan gelas, penyaring vakum (Buchi VacR V-500), pengaduk magnet, ayakan ukuran 100 - 250 *mesh* (Fisher), timbangan analitik (Mettler AE 160), inkubator, shaker, pemusing (OSK 6474 *sentrifuge*), pH meter, oven (Fischer Scientific). Spektrofotometer *Forieur Transform Infra-Red* (FTIR-8201PC), *Scanning Electron Microcope* (SEM-EDX seri JSM-6360 LA dan JED-2200).

Preparasi adsorben

Penanaman isolat murni *Aspergillus niger*, pembiakan kemudian biomassa disentrifugasi dengan kecepatan 500 rpm selama 30 menit untuk memisahkan dari sisa media, biomassa dicuci dengan akuades dan dikeringkan dalam oven suhu 60°C hingga diperoleh berat konstan. Biomassa selanjutnya dihaluskan 100 *mesh*. Isolasi limbah udang menjadi kitosan melalui tahapan deproteinasi, demineralisasi dan deasetilasi. Serbuk kitosan yang diperoleh digunakan sebagai matrik pemerangkap biomassa.

Studi Adsorpsi logam Pb(II):

Optimasi rasio massa biomassa: Kitosan dilarutkan dalam asam asetat hingga berbentuk gel kemudian ditambahkan serbuk biomas *Aspergillus niger* dengan variasi rasio 10%, 20%, 40%, 50%, 80% (b/b), didiamkan untuk memperoleh pemerangkapan sempurna dan homogen. Gel kemudian digumpalkan dengan larutan alkali, adsorben dibilas dengan akuades sampai netral, dikeringkan dalam oven suhu 60°C sampai diperoleh berat konstan.

Adsorben hasil pemerangkapan, ditimbang 100 mg dan diinteraksikan dengan 10 mL larutan ion logam Pb(II) konsentrasi 100 mg/L selama dua jam, adsorben disaring. Filtrat dianalisis menggunakan spektrofotometer serapan atom (SSA). Rasio massa optimum yang diperoleh digunakan sebagai dasar untuk pengamatan selanjutnya.

Optimasi pH: Sebanyak 10 mL larutan ion logam Pb(II), konsentrasi 100 mg/L dengan variasi pH 2 - 9 kemudian diinteraksikan dengan 100 mg adsorben. Setelah dilakukan interaksi selama dua jam, larutan disaring. Konsentrasi ion logam Pb(II) dalam filtrat ditentukan menggunakan SSA. Harga pH optimum digunakan sebagai dasar untuk pengamatan adsorpsi lebih lanjut.

Optimasi waktu interaksi: Preparasi yang sama dengan menggunakan variasi waktu interaksi 0, 2, 5, 10, 20, 30, 60, 90 dan 120 menit pada pH optimum.

Optimasi konsentrasi awal: Preparasi yang sama dengan menggunakan konsentrasi awal: 0, 10, 25, 50, 100, 150, 200 dan 250 mg/L. Pada pH dan waktu interaksi optimum.

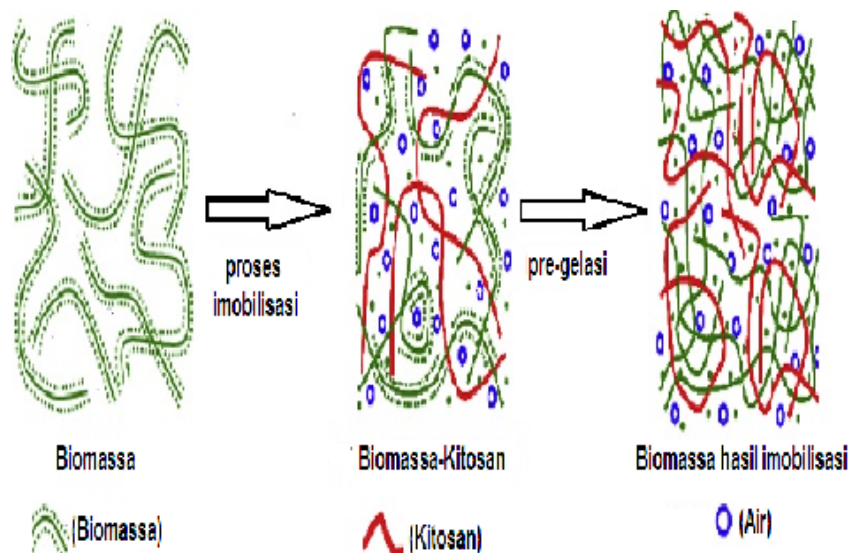
Desorpsi sekuensial: Hasil interaksi adsorben dengan larutan ion logam Pb(II) disaring dan konsentrasi ion logam Pb(II) dalam filtrat ditentukan menggunakan SSA. Endapan dikeringkan selanjutnya dilakukan desorpsi sekuensial dengan H₂O, KNO₃, HNO₃ dan Na₂EDTA untuk mengetahui mekanisme reaksi adsorben terhadap ion logam Pb(II).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Modifikasi adsorben dengan melakukan imobilisasi biomassa dengan

teknik pemerangkapan bertujuan melokalisasi biomassa pada matrik pendukung berupa gel, sehingga pergerakannya terbatas. Biomassa yang telah terperangkap dapat mencegah proses difusi sehingga dimungkinkan untuk

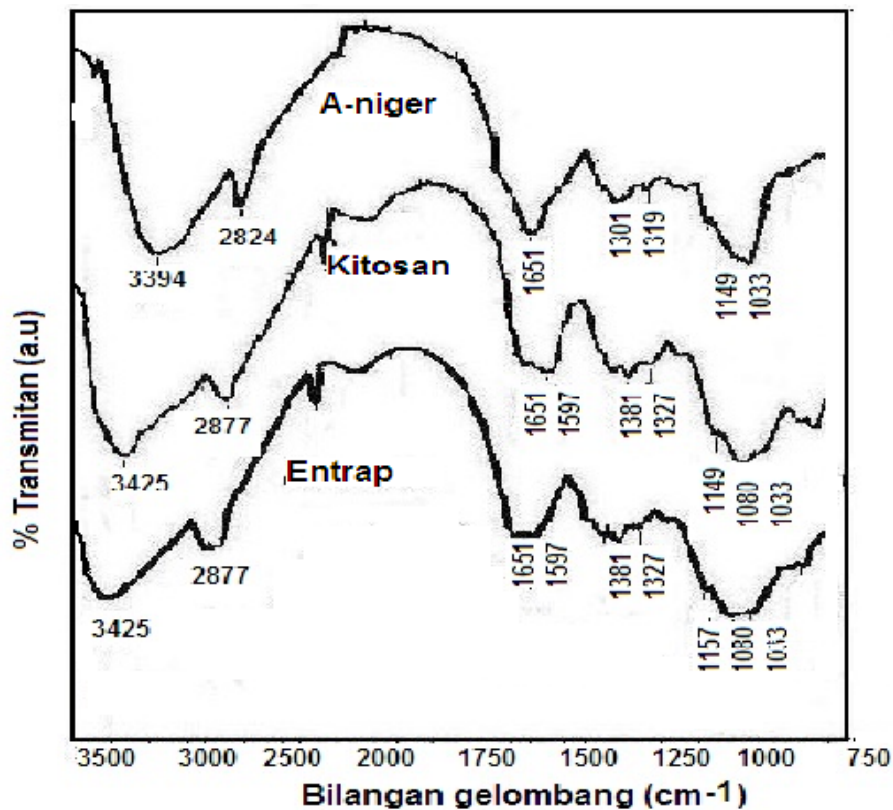
memperoleh kembali biomassa tersebut. Matrik pendukung akan berinteraksi melalui gaya intermolekul lemah seperti ikatan hidrogen, ikatan van der Waals dan interaksi lain seperti ikatan ionik dan kovalen.



Gambar 1. Ilustrasi pemerangkapan biomassa *Aspergillus niger* pada kitosan (modifikasi Wu dkk., 2002)

Hasil identifikasi situs aktif (Gambar 2) pada adsorben hasil pemerangkapan, ditandai dengan terjadinya pergeseran puncak serapan dari 3394 cm^{-1} ke 3425 cm^{-1} . Puncak serapan $2940 - 2900\text{ cm}^{-1}$ sebagai vibrasi rentangan dari gugus C-H alifatik. Puncak serapan 1651 cm^{-1} sebagai gugus C=O dari peptida dan karboksilat dari biomassa *Aspergillus niger*. Pergeseran serapan dari 1149 cm^{-1} ke serapan 1157 cm^{-1} merupakan gugus -NH dari kitosan. Puncak serapan baru pada $1080-1072\text{ cm}^{-1}$ sebagai gugus imin (C=N) dan C-O dari hasil interaksi gugus fungsi biomassa *Aspergillus niger* dengan kitosan. Dugaan ini didukung oleh puncak serapan yang makin kuat pada 1381 cm^{-1} dan puncak serapan melemah pada 1033 cm^{-1} .

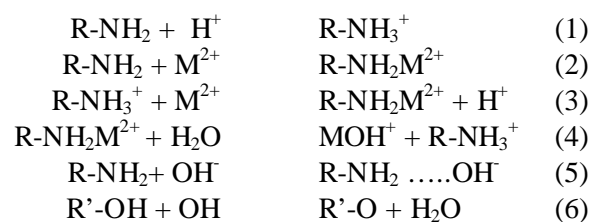
Adsorben hasil pemerangkapan kemudian diinteraksi dengan ion logam Pb(II), memberikan rasio massa sebesar 30% (b/b, mg biomassa *Aspergillus niger* /mg kitosan). Interaksi terjadi melalui gugus karboksilat biomassa *Aspergillus niger* dan gugus amina kitosan. Kitosan berfungsi sebagai pemerangkap/penyangga biomassa *Aspergillus niger*, sehingga ikatan yang terjadi antara biomassa *Aspergillus niger* dengan kitosan tidak mengubah sifat dasar dari molekul penyusunnya. Ikatan yang terjadi antara biomassa *Aspergillus niger* dengan kitosan dapat berupa ikatan elektrostatik, ikatan hidrogen maupun ikatan kovalen.



Gambar 2. Spektra FTIR biomassa *Aspergillus niger*, kitosan dan hasil pemerangkapan

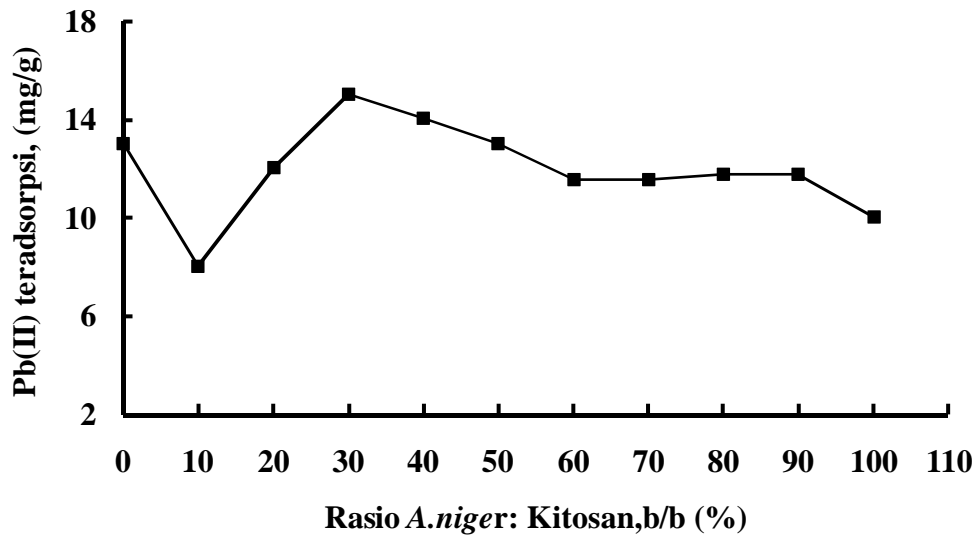
Hasil optimasi pH menunjukkan bahwa derajat keasaman larutan berpengaruh terhadap jumlah adsorpsi ion logam Pb(II). Diperoleh adsorpsi ion logam Pb(II) optimum pada pH 5 (Gambar 4), hal yang sama diperoleh Herwanto dan Eko, 2006 setelah melakukan adsorpsi ion logam Pb(II) menggunakan kitosan hasil terikat silang, pH 5-6 diperoleh Souag, et. al., 2009. Pada kondisi optimum, adsorben berada dalam keadaan netral, ketersediaan gugus aktif adsorben dalam keadaan efektif untuk mengadsorpsi spesies ion logam target yang mana situs aktif adsorben dapat berfungsi sebagai donor pasangan elektron, sehingga terjadi interaksi yang kuat antara adsorben dengan ion logam target yang bertindak sebagai asam Lewis (persamaan reaksi 1- 6). Pada pH rendah gugus aktif adsorben cenderung berada dalam keadaan

terprotonasi dan bermuatan parsial positif sehingga terjadi tolakan elektrostatis antara situs aktif adsorben dengan ion logam Pb(II), pada kondisi ini terjadi kompetisi antara muatan yang sama, menyebabkan penurunan kemampuan adsorben dalam mengadsorpsi ion logam Pb(II). Setelah pH optimum tercapai, adsorpsi menurun, kecenderungan ini terjadi akibat terlampauinya harga K_{sp} ion logam Pb(II) dalam larutan, bahkan membentuk endapan hidroksidanya. Disisi lain, situs aktif adsorben mengalami kejenuhan.



Untuk menentukan konstanta laju adsorpsi ion logam Pb(II) terhadap adsorben hasil pemerangkapan, maka dilakukan uji kinetika reaksi. Data optimasi waktu interaksi yang diperoleh dikonversi ke dalam grafik $\ln(C_0/C_t)$ vs. t untuk

kinetika orde satu, kurva $(1/C_t)$ vs. t untuk kinetika orde dua, kurva $\log(q_e - q_t)$ vs. t untuk kinetika reaksi orde pseudo satu dan kurva t/q_t vs. t untuk kinetika reaksi orde pseudo dua.



Gambar 3. Persentase biomassa (% , b/b) *Aspergillus niger* pada kitosan

Hasil pengolahan data menunjukkan bahwa model kinetika pseudo orde satu dan pseudo orde dua memberikan koefisien

korelasi lebih linear ($R^2 = 0,99$) dibandingkan model kinetika orde satu dan orde dua.

Tabel 1. Parameter model isoterm Langmuir ion logam Pb(II)

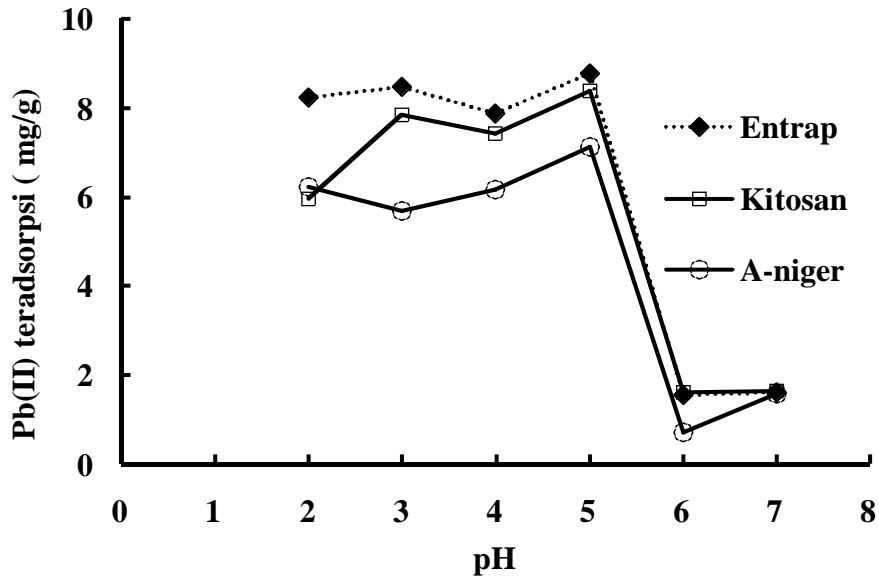
| Adsorben | Parameter adsorpsi Langmuir | | | |
|----------|-----------------------------|---------------------------|--------------|-------|
| | b (molg ⁻¹) | K (mol/L) ⁻¹ | E (kJ/mol) | R^2 |
| A-niger | $3,4 \times 10^{-5}$ | $20,430 \times 10^3$ | 24,74 | 0,969 |
| Kitosan | $4,2 \times 10^{-5}$ | $6,838 \times 10^3$ | 22,01 | 0,996 |
| Entrap | $3,1 \times 10^{-5}$ | $36,737 \times 10^3$ | 26,20 | 0,982 |

Model isoterm adsorpsi ditentukan dengan melakukan konversi data adsorpsi hasil optimasi konsentrasi awal ion logam Pb(II) terhadap adsorben. Hasil pengolahan data (Tabel 1). menunjukkan bahwa adsorpsi ion logam Pb(II) mengikuti model

isoterm Langmuir dengan linearitas mendekati satu dibanding model isoterm Freundlich. Kapasitas adsorpsi ion logam Pb(II) menggunakan adsorben hasil pemerangkapan sebesar $3,1 \times 10^{-5}$ mol/g, kapasitas ini tidak memperlihatkan

perbedaan yang signifikan jika dibandingkan dengan biomassa *Aspergillus niger* dan lebih kecil dibanding kitosan. Hal ini dimungkinkan karena gugus aktif adsorben hasil pemerangkapan sebagian

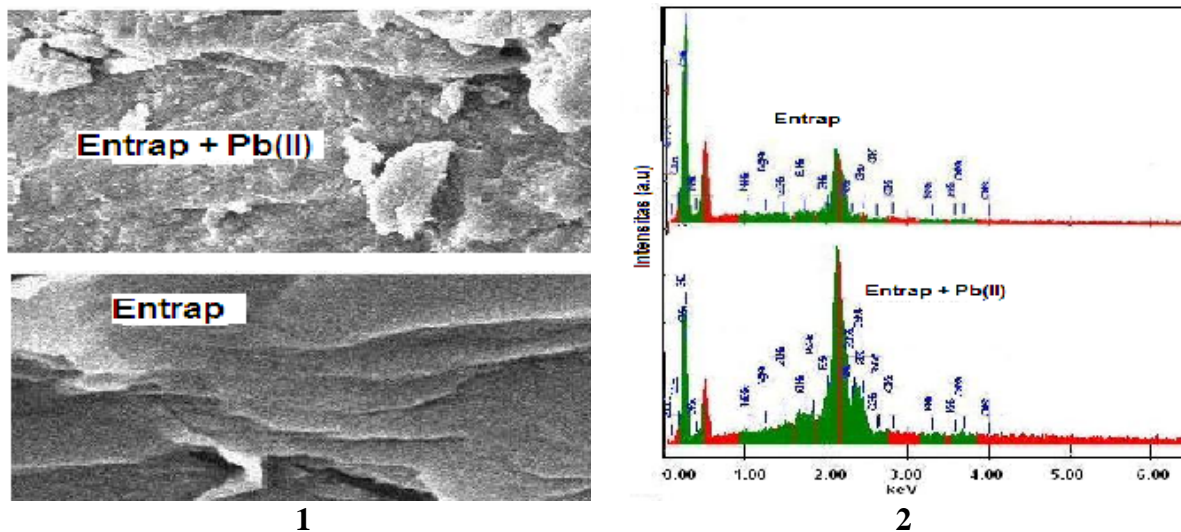
telah digunakan untuk pemerangkapan, sebagian lagi digunakan mengikat ion logam Pb(II). Disimpulkan bahwa proses adsorpsi ion logam Pb(II) terjadi pada lapisan monolayer.



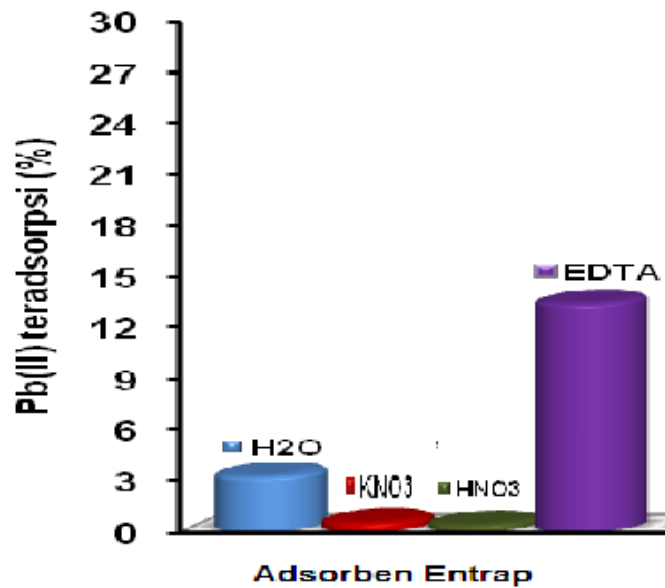
Gambar 4. Pengaruh pH larutan terhadap adsorpsi ion logam Pb(II)

Hasil desorpsi sekuensial pada Gambar 5(III) diperlukan untuk mengetahui mekanisme ikatan yang terjadi antara adsorben dengan ion logam Pb(II). Data desorpsi sekuensial menunjukkan bahwa

mekanisme ikatan yang terbentuk pada adsorben Entrap-Pb adalah ikatan koordinasi, hasil interaksi ini sejalan dengan penelitian Buhani, dkk., 2006.



Gambar 5 Citra SEM-EDX (I dan II)



Gambar 6. Profil desorpsi sekuensial

Kontribusi yang diperoleh dalam penelitian sebesar 13,42%, sedangkan pemerangkapan memberi kontribusi sebesar 3,28%, ikatan hidrogen sebesar 0,55% dan ikatan ion sebesar 0,40%. Kecenderungan ini terjadi karena peranan situs aktif adsorben berupa C=O dari karboksilat mengikat ion logam Pb(II) namun tidak menutup peluang situs aktif seperti -OH dan -NH₂ juga berperan mengikat ion logam Pb(II) tergolong bersifat asam menengah yang dapat berikatan dengan ligan adsorben baik yang bersifat keras maupun menengah.

KESIMPULAN

Hasil interpretasi spektra FTIR menunjukkan bahwa biomassa *Aspergillus niger* memiliki gugus fungsi -OH, -COOH dan -NH. Terjadinya pergeseran puncak serapan mendukung informasi bahwa pemerangkapan biomassa *Aspergillus niger* telah terbentuk, Morfologi SEM-EDX

menunjukkan perbedaan permukaan setelah dilakukan pemerangkapan. Adsorben ini dapat digunakan sebagai adsorben alternatif ramah lingkungan.

SARAN

Perlu dilakukan metode imobilisasi lain sebagai pembanding dan perlu dilakukan interaksi dengan logam berat lain untuk menentukan selektivitas dan efektivitas adsorben.

DAFTAR PUSTAKA

- Buhani, Suharso, Sembiring Z. 2006. *Biosorption of Metal Ions Pb(II), Cu(II), And Cd(II) on Sargassum Duplicatum Immobilized Silica Gel*. Indo. J.Chem. 6, 3, 245-250
- Buhani, Suharso. 2009. *Immobilization of Nannochloropsis sp biomass by sol-gel technique as adsorbent of metal ion Cu(II) from aqueous solution*. Asian J. Chem, 21,5.

- Chiron N, Guilet R, Deydier E. 2003. *Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto grafted silica : isotherms and kinetic models*. Water Research. 37 ; 3079-3086.
- Chow KS, Khor E. 2002. *New Fundamental Chitin Derivatives: Synthesis, Characterization and Cytotoxicity Assessment*. Carbohydrate Pol. 47, 357-465
- Darjito, Danar P, Hanung. 2004. *Adsorpsi Pb(II) pada Adsorben Kitosan dan N-Karboksimetilkitosan*. Seminar Nasional Kimia XIV. UGM. Yogyakarta
- Filha VLSA, Wanderley AF, de Sousa KS, Espinola JGP, da Fonseca MG, Arakaki T, Arakaki LNH. 2006. *Thermodynamic Properties of Divalent Cations Complexed by Ethylenesulfide Immobilized on Silica Gel, Colloids and Surface*. A : Physicochem. Eng. Aspects. 279, 64-68.
- Figueira MM, Volesky B, Mathieu HJ. 1999. *Instrumental Analysis Study of iron Species biosorption by sargassum biomass*. Environ Sci. Technol. 33: 1840-1846.
- Gupta VK, Rastogi A. 2008. *Biosorption of lead from aqueous solution by green algae Spirogyra species : Kinetics and equilibrium studies*. Hazard Mater. 152 : 407-414.
- Harris PO, Ramelow GJ. 1990. *Binding of metal ions by particulate biomass derived from Chlorella vulgaris and Scenedesmus quadricauda*. Environ Sci. Technol. 24:220-228.
- Hasri. 2014. *Imobilisasi Biomassa Aspergillus Niger dan Saccharomyces Cereviceae Pada Kitosan Serta Sifat Adsorpsinya untuk Ion Logam Cr(III), Pb(II) Dan Cd(II)*. Disertasi. Program Pascasarjana Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta
- Herwanto B, Eko S. 2006. *Adsorpsi ion logam Pb(II) pada membrane selulosa-khitosan terikat silang*. Akta Kimindo. 2:9-24
- Krishnani KK, Meng X, Christodoulatos C, Boddu VM. 2008. *Biosorption mechanism of nine different heavy metals onto biomatrix from rice husk*. Hazard. Mater. 153: 1222-1234.
- Mahatmanti FW. 2001. *Studi Adsorpsi Zn(II) dan Pb(II) pada Kitosan dan Kitosan Sulfat dari Cangkang Udang Windu (Penaeus monodon)*. Tesis. Kimia Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta.
- Machado RSA, da Fonseca MG, Arakaki LNH, Espinola JGP, Oliveira SF. 2004. *Silica Gel Containing Sulfur, Nitrogen and Oxygen as Adsorbent Centers on Surface for Removing Copper Aqueous/ Ethanolic Solution*. Talanta, 63, 3 17-322.
- Mukhopadhyay M, Noronha SB, Suraishkumar GK. 2007. *Kinetic Modeling for the Biosorption of Copper by Pretreated Aspergillus niger Biomass*. Bioresour Technol. 98, 178 1-1787.
- Patel R, Suresh S. 2008. *Kinetic and equilibrium studies on the biosorption of reactive black 5 dye by Aspergillus foetidus*. Bioresour Technol. 99, 51- 58.
- Quintanilla DP, Sanchez A, del Hierro I, Fajardo M, Sierra I. 2007. *Preparation, Characterization, and Zn²⁺ Adsorption Behavior of Chemically Modified MCM-41 with 5-mercapto-1-methyltetrazole*. Colloid and Inter. Sci., 313, 551-562.

- Quintanilla DP, Sanchez A, del Hierro I, Fajardo M, Sierra I. 2006. 2-*Mercaptothiazoline Modified Mesoporous Silica for Removal Mercury from Aqueous Media*, ~. Hazard. Mater. B134 : 245-256
- Sehol M. 2004. *Imobilisasi Asam Humat pada Kitin dan Aplikasinya untuk Adsorpsi Cr(III)*. Tesis. Program Pascasarjana Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta
- Souag R, Touaibia D, Benayada B, Boucenna Ali. 2009. *Adsorption of Heavy Metals (Cd, Zn and Pb) from Water Using Keratin Powder Prepared from Algerien Sheep Hoofs*. Europ. J. Sci. Research. ISSN 1450-216X :35 :416-425
- Tong C, Ramelow US, Ramelow GJ. 1994. *Evaluation of Polymeric Supports for Immobilizing Biomass. To Prepare Sorbent materials for Metals*. Intern. J. Environ. Anal. Chem. 56, 175-191.
- Volesky B, Holan ZR. 1995. *Biosorption of Heavy Metals*. Biotechnol prog. 11: 235-250.
- Wu FC, Tseng RI, Juang RS. 2002. *Adsorption of Dyes and Humic Acid from Water Using Chitosan-Encapsulated Activated Carbon*. J. Chem. Technol, Biotechnol.77: 1269-1279