

THE ISOTHERMIC ADSORPTION OF Pb(II), Cu(II) AND Cd(II) IONS ON *Nannochloropsis* sp ENCAPSULATED BY SILICA AQUAGEL

Isoterm Adsorpsi Ion Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) Pada Biomassa *Nannochloropsis* sp yang Dienkapsulasi Akuagel Silika

Zipora Sembiring*, Buhani, Suharso, and Sumadi

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Lampung University
Jl. Soemantri Brojonegoro No.1 Gedung Meneng Bandar Lampung 35145

Received April 25, 2008; Accepted July 31, 2008

ABSTRACT

The research on the adsorption process of metal ions of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) on *Nannochloropsis* sp biomass encapsulated by silica aquagel has successfully been done. The research was carried out in a series of experiments using batch method to obtain the capacity and adsorption energy values of the metal ions. The analysis of metal contents was done by atomic absorption spectrometry. The results showed that the adsorption capacities of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) ions were 322.58; 0.033 and 0.0322 $\mu\text{mole/g}$ adsorbent, respectively, at 27 °C and contact time of 30 min. The interaction between Pb(II), Cu(II) and Cd(II) ions and *Nannochloropsis* sp biomass encapsulated by silica aquagel is chemical interaction with the adsorption energy in the range of 20.55 – 22.70 kJ/mole.

Keywords: adsorption, *Nannochloropsis* sp, encapsulated, silica aquagel

PENDAHULUAN

Biomassa (sel mati) dari beberapa spesies alga efektif untuk menghilangkan ion-ion logam dari lingkungan perairan [1]. Penelitian tentang biomassa alga terimmobilisasi untuk menghilangkan ion-ion logam seperti: Hg(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) dan Au(II), telah dilakukan [1-3]. Evaluasi kemampuan adsorpsi biomassa *Chaetoceros calisitrans* yang terimmobilisasi silika gel terhadap ion Cu (II) dan Cd (II) juga telah dilakukan [4], dari penelitian tersebut menunjukkan bahwa biomassa *Chaetoceros calisitrans* mempunyai kemampuan adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan dengan biomassa yang telah diimmobilisasi silika gel. Lebih lanjut dilaporkan bahwa kemampuan adsorpsi biomassa *Chorella* sp untuk mengadsorpsi ion logam Cd, Pb dan Cu lebih tinggi dibandingkan dengan biomassa yang diimmobilisasi dengan silika gel [5].

Biomassa *Nannochloropsis* sp. telah dilaporkan oleh Buhani menunjukkan bahwa gugus fungsional yang utama bertindak sebagai ligan yaitu –COOH yang merupakan penyusun utama dari polisakarida dan juga gugus amina sebagai penyusun pektin dan protein berada pada alga *Nannochloropsis* sp. yang mampu berikatan dengan baik pada ion logam seperti Cu(II), Pb(II) dan Cd(II) [5]. Menurut Trevan [6] dan Lan et al [7], peningkatan biomassa alga dengan mengimmobilisasi melalui enkapsulasi silika gel dapat mempertahankan dan meningkatkan keefektifan gugus fungsi, kualitas fisik dan kimia dari biomassa alga sehingga efektif dan selektif dalam menyerap ion logam berat. Keberhasilan

proses enkapsulasi biomassa *Nannochloropsis* sp. oleh matriks silika gel akan ditinjau melalui aspek kinetika dan termodinamika untuk mendapatkan energi adsorpsi serta isotherm adsorpsi melalui konstanta laju, laju adsorpsi, energi aktivasi, konstanta kesetimbangan dan energi bebas Gibbs pada proses adsorpsi ion logam seperti Cd, Pb dan Cu.

Dari uraian tersebut tampak bahwa beberapa teknik immobilisasi telah dilakukan, di antaranya adalah adsorpsi fisik, pengikatan kovalen, *entrapment* pada matrik polimer untuk meningkatkan kualitas fisik biomassa serta mengatasi kelemahannya sebagai adsorben, akan tetapi ternyata menurunkan kapasitas adsorpsinya terhadap ion logam, meskipun tidak terlalu signifikan. Oleh karena itu pada makalah ini akan dilakukan immobilisasi biomassa mikro alga yang berpotensi sebagai adsorben dengan teknik enkapsulasi menggunakan silika gel. Teknik ini sangat potensial karena matrik silika dapat membentuk sangkar bagi biomolekul, menghasilkan lingkungan yang lebih kuat bagi biomolekul [6]. Metode ini sering juga digunakan untuk immobilisasi protein, yaitu dapat mempertahankan sifat spektroskopi dan aktivitas biologinya sehingga protein terisolasi dan terstabilkan [7]. Dengan demikian enkapsulasi biomassa alga dengan matrik silika gel diharapkan dapat mempertahankan keaktifan gugus-gugus fungsi yang terdapat pada biomassa sehingga lebih efektif dan selektif dalam mengadsorpsi ion-ion logam, terutama logam-logam berat seperti Pb, Cd dan Cu.

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-721-701609/704625
Email address : toens@telkom.net

METODE PENELITIAN

Bahan

Biomassa alga *Nannochloropsis sp* diperoleh dari Balai Budidaya Laut Lampung yang digunakan sebagai adsorben. Bahan yang digunakan mulai dari persiapan sampai proses adsorpsi-biosorpsi adalah: HCl p.a, natrium silikat (Merck), resin penukar kation asam kuat (amberlite IR-120), buffer fosfat pH 3, Pb(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, akuades dan akuabides.

Alat

Alat-alat yang digunakan untuk adsorpsi-biosorpsi adalah sentrifugator, *freeze dryer*, pengaduk magnetik, serta spektrofotometer serapan atom (AAS) merek Varian digunakan untuk analisis logam yang tersorpsi melalui variasi konsentrasi dan pH.

Prosedur Kerja

Penyiapan biomassa *Nannochloropsis sp*.

Biomassa alga diperoleh dari isolasi *Nannochloropsis sp*. dan dibudidayakan dalam skala laboratorium. Pengkulturan dilakukan selama 8 hari, hasil dari kultur disentrifus untuk memperoleh biomassa. Biomassa yang diperoleh diresuspensi dalam larutan 0,12 M HCl, diagitasi selama kurang lebih 20 menit dan disentrifus untuk memisahkannya dengan larutan HCl. Prosedur ini diulang sebanyak dua kali, kemudian dilanjutkan dengan pencucian dengan akuades. Kemudian disentrifus dan dikeringkan dengan *freeze dryer* selama kurang lebih 24 jam, untuk memperoleh biomassa kering yang siap digunakan.

Proses enkapsulasi biomassa alga dengan akuagel silika

Larutan sol Na₂SiO₃ sebanyak 2,5 mL ditambah dengan 5 mL akuabides. Ke dalam larutan selanjutnya ditambahkan 1,95 g resin penukar kation asam kuat sampai pH larutan turun mendekati pH 4. Resin kemudian dipisahkan dengan filtrasi dan filtrat ini ditambah dengan HCl 2 M sambil diaduk dengan pengaduk magnetik sampai diperoleh sol pH 2. Selanjutnya sol diberi buffer fosfat dengan rasio 1 : 5 (v/v). Setelah bercampur larutan dipindahkan ke dalam wadah untuk pembentukan gel dan ditambahkan biomassa mikro alga, kemudian dilanjutkan dengan penuaan (*aging*) gel selama 24 jam.

Proses Biosorpsi dengan metoda Batch

Proses biosorpsi dilakukan dengan menggunakan adsorben alga *Nannochloropsis sp* yang dienkapsulasi

dengan akuagel silika dan logam berat yang digunakan adalah ion Pb(II), Cu(II) dan Cd(II).

Variasi konsentrasi

Dalam percobaan ini 10 mL larutan Pb(II) pada konsentrasi yang berbeda: 0, 0.5, 1, 2, 4 dan 10 mg/L diinteraksikan dengan 20 mg adsorben yaitu biomassa alga yang terimmobilisasi polimer pendukung pada temperatur 27 °C dan dikocok selama 30 menit. Kemudian disentrifus selama 5 min untuk memisahkan filtrat dan endapan. Kadar Pb(II) yang tersisa diukur dengan SSA. Hal yang sama juga dilakukan terhadap ion logam Cu(II) dan Cd(II).

Variasi pH Interaksi

Sebanyak 25 mL larutan ion logam Pb(II) dengan variasi konsentrasi optimum dan dimasukkan dalam tabung reaksi yang mengandung 20 mg biomassa terimmobilisasi polimer pendukung, kemudian diatur hingga pH sistem bervariasi menjadi 3, 4, 5, 6, 7 dan 8. Selanjutnya campuran tersebut dikocok dalam *shaker* selama 30 menit dan temperatur 30 °C. Larutan supernatan yang diperoleh kemudian diukur dengan SSA. Hal yang sama dilakukan pada biomassa alga terimmobilisasi lain terhadap ion Cu(II) dan Cd(II).

Isotherm Adsorpsi

Kajian thermodynamika dilakukan menggunakan isotherm adsorpsi biomassa *Nannochloropsis sp* yang dienkapsulasi akuagel silika, terhadap ion Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) dengan menentukan beberapa besaran, yaitu kapasitas adsorpsi (n_m), tetapan kesetimbangan adsorpsi (K), dan energi adsorpsi (E). Perhitungan didasarkan pada data adsorpsi ion logam pada berbagai konsentrasi (Gambar 1) dengan menggunakan persamaan yang diusulkan oleh Langmuir (1)

$$\frac{C}{n} = \frac{1}{n_m K} + \frac{C}{n_m} \quad (1)$$

Dengan :

- N = jumlah logam yang teradsorpsi per gram adsorben pada konsentrasi C,
- K = konstanta kesetimbangan (afinitas adsorpsi),
- C = konsentrasi ion logam bebas saat setimbang,
- n_m = jumlah logam yang teradsorpsi saat keadaan jenuh (kapasitas adsorpsi maksimum). Plot C/n terhadap C akan diperoleh garis lurus, sehingga konstanta kesetimbangan K dan kapasitas adsorpsi maksimum, n_m dapat ditentukan dari intersep dan slope [8], sedangkan harga energi adsorpsi ditentukan berdasarkan persamaan energi bebas Gibbs (2).

$$\text{Energi adsorpsi} = -\Delta G^\circ_{\text{ads}} = R T \ln K \quad (2)$$

Diketahui bahwa R adalah tetapan gas umum ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) dan T merupakan temperatur (K).

HASIL DAN PEMBAHASAN

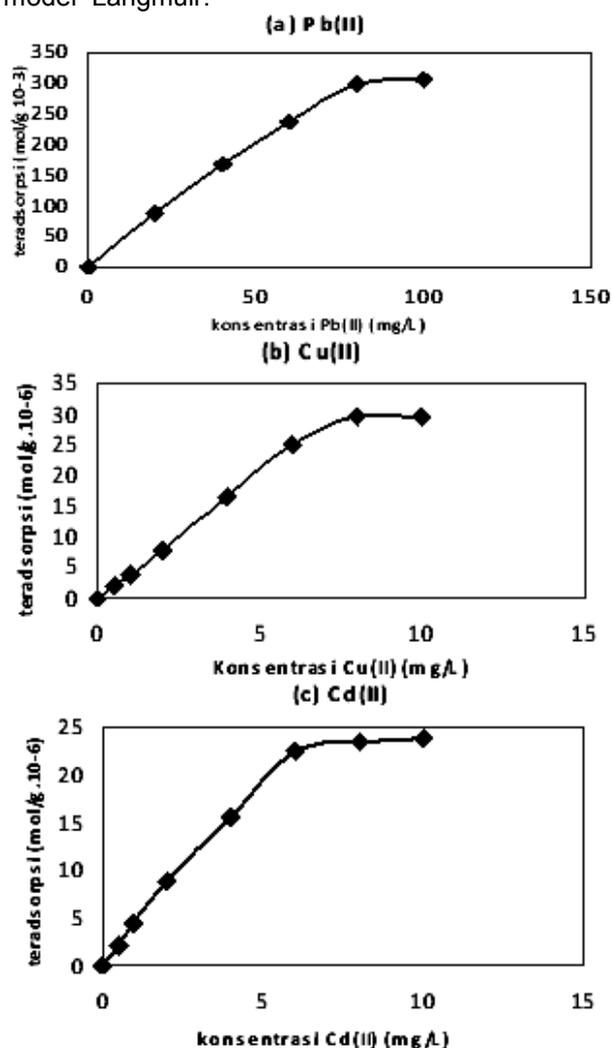
Pengaruh konsentrasi terhadap proses adsorpsi ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) oleh biomassa *Nannochloropsis sp.* yang terenkapsulasi aqua-gel silika, berdasarkan kajian termodinamika menunjukkan bentuk isoterm Langmuir dimana menurut Atkins [9] semakin tinggi konsentrasi ion logam, maka semakin banyak pula jumlah zat yang teradsorpsi sampai tercapainya konsentrasi optimum. Konsentrasi optimum tercapai menunjukkan bahwa situs aktif yang ada pada biomassa *Nannochloropsis sp.* yang terenkapsulasi aqua-gel silika telah jenuh.

Data plot Langmuir pada gambar 1 dihitung dengan persamaan (1) dan mengalurkan harga C/n terhadap C maka akan diperoleh hasil perhitungan nilai beberapa besaran termodinamika sebagaimana tersaji pada Tabel 1.

Dari Tabel 1 tampak bahwa kapasitas adsorpsi ion logam pada adsorben biomassa *Nannochloropsis sp.* yang dienkapsulasi akuagel silika mengikuti urutan : $\text{Cd(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Pb(II)}$. Hal tersebut dapat dijelaskan dengan meninjau sifat asam basa keras lunak (Konsep HSAB) dari Pearson [10]. Dalam hal ini Pb(II) dan Cu(II) tergolong asam madya (*border line*), sehingga akan berinteraksi kuat dengan gugus karboksilat dari biomassa alga dan gugus silanol dari akuagel silika, bila dibandingkan dengan ion Cd(II) yang bersifat asam lunak.

Logam Cu dengan nomor atom 29, Cd dengan nomor atom 48 dan Pb dengan nomor atom 82 yang memiliki masing-masing bentuk konfigurasi elektron $4s^2 3d^9$, $5s^2 4d^{10}$ dan $5d^{10} 6p^2$ juga mempengaruhi perbedaan sifat asam basa keras lunak, jika ditinjau dari keadaan asam (ion logam sebagai atom pusat) berinteraksi terhadap gugus fungsi yang dimiliki oleh adsorben biomassa *Nannochloropsis sp.* yang bertindak sebagai ligan atau basa yaitu gugus fungsi $-\text{COOH}$, $-\text{CO}$, NH_2 , dan CONH_2 yang dimiliki oleh adsorben biomassa *Nannochloropsis sp.* bertindak sebagai ligan atau basa sebagai penyusun utama polisakarida dan peptida.

Energi adsorpsi ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) pada biomassa *Nannochloropsis sp.* yang dienkapsulasi akuagel silika, memiliki kisaran harga energi adsorpsi yang berkisar antara 20,55 – 22,77 kJ/mol. Dengan demikian proses adsorpsi tersebut dapat digolongkan interaksi kimia yang lemah. Hal ini juga didukung oleh pola adsorpsi yang mengikuti model Langmuir.



Gambar 1. Kurva pengaruh konsentrasi ion logam terhadap jumlah ion teradsorpsi mol/g adsorben (a) Pb(II), (b) Cu(II) dan (c) Cd(II)

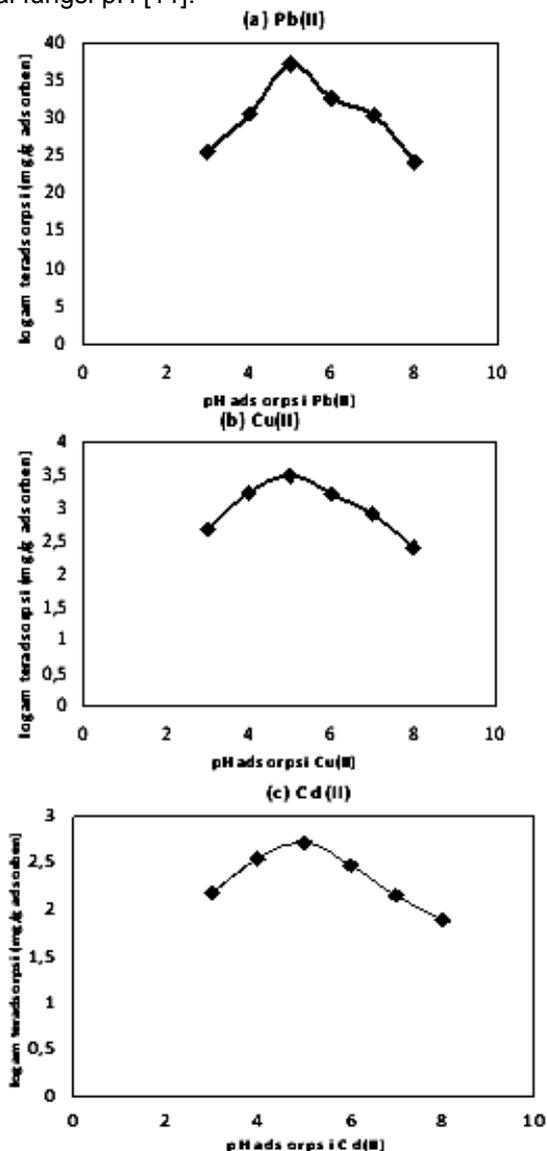
Tabel 1. Nilai beberapa parameter adsorpsi Langmuir adsorpsi ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) pada biomassa *Nannochloropsis sp.* yang dienkapsulasi akuagel silika.

		n_m			
		$nm \text{ (mol/g)} \times 10^{-3}$	mg/g		
Pb-Nanno	0,99	0,322	66,84	8959,54	22,70
Cu-Nanno	0,95	0,0327	4,17	3788,82	20,55
Cd-Nanno	0,99	0,322	3,61	8959,54	22,69

Pengaruh pH Adsorpsi

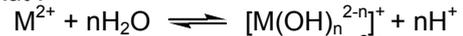
Pengaruh pH pada adsorpsi ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) dengan adsorben biomassa *Nannochloropsis sp* yang dienkapsulasi akuagel silika dapat dilihat pada Gambar 2.

Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa secara umum adsorpsi ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) memiliki pola yang relatif sama, yaitu adsorpsi meningkat dari pH 3 sampai optimum pada kisaran pH 5 dan di atas pH 5 adsorpsi mulai menurun. Fenomena tersebut dapat dijelaskan berdasarkan tinjauan kualitatif keberadaan spesies ion logam dan adsorben di dalam larutan sebagai fungsi pH [11].



Gambar 2. Kurva pengaruh pH adsorpsi ion logam terhadap jumlah ion teradsorpsi mg/g adsorben (a) Pb(II), (b) Cu(II) dan (c) Cd(II)

Pada pH rendah adsorpsi ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) relatif kecil. Hal ini dapat dijelaskan bahwa pada kondisi asam, gugus fungsi yang terdapat pada adsorben terprotonasi, sehingga terjadi pengikatan ion hidrogen (H^+) dan ion hidronium (H_3O^+) [12]. Sementara itu ion-ion logam dalam larutan sebelum teradsorpsi oleh adsorben terlebih dahulu mengalami hidrolisis, menghasilkan proton seperti persamaan berikut :



Kompleks hidroksida $[M(OH)_n]^{2-n+}$ yang dihasilkan dari reaksi tersebut akan lebih teradsorpsi daripada kation logam bebas (M^{2+}) [13]. Pada kondisi asam persamaan tersebut di atas akan bergeser ke kiri, sehingga jumlah kompleks hidroksida logam yang terbentuk lebih sedikit dan jumlah kation logam bebas lebih banyak. Dalam kondisi asam juga permukaan adsorben juga bermuatan positif, maka akan terjadi tolakan antara permukaan adsorben dengan ion logam, akibatnya adsorpsi rendah.

Pada pH 5 adsorpsi relatif tinggi, hal ini dapat terjadi karena kompleks hidroksida logam (MOH^+) yang terbentuk di dalam larutan lebih banyak, demikian juga permukaan adsorben akan bermuatan negatif dengan melepaskan proton sehingga melalui gaya elektrostatis akan terjadi tarik menarik yang menyebabkan peningkatan adsorpsi.

Pada pH 6 adsorpsi mulai menurun, hal ini terjadi karena pada pH tersebut ion logam Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) mulai terhidrolisis sehingga terbentuk spesies $Pb(OH)_3^-$, $Cu(OH)_3^-$, $Cu(OH)_4^-$ dan Cd(II) terbentuk spesies $Cd(OH)_4^{2-}$ [14]. Selain itu juga pada pH tinggi permukaan adsorben bermuatan negatif, akibatnya terjadi tolakan antara permukaan adsorben dan spesies ion logam, sehingga adsorpsi menjadi berkurang. Pengaruh pH interaksi ion logam terhadap permukaan adsorben juga dapat diterangkan menggunakan data dari Mintega yang digunakan Jin [15] tentang distribusi spesies ion logam dalam larutan yang menunjukkan bahwa pada pH 5 distribusi 95% Pb dalam larutan adalah ion Pb(II), dan ion Cu(II) dan Cd(II) sebesar 100% .

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian disimpulkan bahwa harga kapasitas adsorpsi ion Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) masing-masing sebesar 322,58, 0,033 dan 0,0322 $\mu\text{mol/g}$ adsorben pada temperatur 27 °C dan waktu interaksi 30 menit. Interaksi yang terjadi antara ion Pb(II), Cu(II) dan Cd(II) terhadap biomassa *Nannochloropsis sp* yang dienkapsulasi akuagel silika merupakan interaksi kimia dengan kisaran energi adsorpsi sebesar 20,55 – 28,44 kJ/mol.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional yang telah membiayai Penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Harris, P.O. and Ramelow, G.J., 1990, *Environ Sci. Technol.*, **24**, 220-228.
- Darnall, D.W, Greene, N., Henzel, M.T., Hosea, J.M., Mc Pherson, R.A., Sneddon, J., and Alexander, M.D., 1986, *Environ Sci. Technol.*, **20**, 206-208.
- Tong, C., Ramellow, U.S., and Ramellow, G.J., 1994, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **56**, 175-171.
- Amaria, 1998, *Evaluasi Kemampuan Adsorpsi Biomassa Chaetoceros Calsitrans yang Terimmobilisasi Pada Silika Gel terhadap ion Cd(II), Pb(II) dan Cu(II) dalam Medium Air*, Tesis, Program Pasca Sarjana, UGM, Yogyakarta.
- Buhani, B. and Zipora, S., 2002, *Adsorpsi Ion Logam Cd(II), Pb(II) dan Cu(II) pada Biomassa Alga yang Diimmobilisasi Silika Gel*, Laporan Penelitian Dosen Muda, DIKTI.
- Trean, D., 1990, *Immobilized Enzymes*, John Wiley and Sons, New York, p. 14-15.
- Lan, E.H., Dave, B.C., Fikoto, J.M., Dunn, B., Zink, J.I., and Valentine, J.S., 1998, *J. Mater. Chem*, **9**, 45-53.
- Buhani, B., Zipora, S., and Yelni, Y., 2005, The effect of Temperature upon the Adsorption Rate of The Metallic Ion Pb(II) and Cd(II) on Biomass *Chorella sp*, Prosiding Seminar DIES NATALIS Unila 2005, Universitas Lampung.
- Atkins, P.W., 1994, *Physical Chemistry: Atomic Structure and Atomic Spectra*, 4th Edition, Freeman.W.H. and Company, New York.
- Huheey, J.E. and Keiter, E.A., 1993, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure as and Reactivity*, 4th Edition, Harper, Collins Collage Publisher, New York.
- Stum, W. and Morgan, J.J., 1981, *Aquatic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York.
- Adamson, A.W., 1990, *Physical Chemistry of Surface*, 5th ed, John Wiley and Sons, New York.
- Elliott, H.A., Liberati, M.R., and Huang, C.P., 1986, *J. Environ. Qual.*, **15**, 3, 214-219.
- Minear, R.A. and Keith, L.H., 1982, *Water Analysis*, Volume 1, Inorganic Species Part 1, Academic Press, Inc. New York.
- Jin, X., 1996, *Soil Science*, **161**, 8, 509-519