

DETERMINATION OF pH EFFECT AND CAPACITY OF HEAVY METALS ADSORPTION BY WATER HYACINTH (*Eichhornia crassipes*) BIOMASS

Pengaruh pH dan Penentuan Kapasitas Adsorpsi Logam Berat Pada Biomassa Eceng Gondok (Eichhornia crassipes)

Anis Shofiyani*, and Gusrizal

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences,
Univeristy of Tanjungpura, Jl. A. Yani Pontianak 78124

Received 16 January 2006; Accepted 20 January 2006

ABSTRACT

Effect of pH and determination of adsorption capacity of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) heavy metal ions on adsorbent prepared from Eichhornia crassipes (eceng gondok) biomass has been investigated. The influence of media acidity on the adsorption characteristics was carried out by determining ions adsorbed at various pH in the range of 2-10, while an adsorption isotherm model of Langmuir was used to estimate the capacity of adsorption. Results showed that Cu(II) was optimally adsorbed at the range pH of 5-6, Ni(II) at 2-4, while Pb(II) reached an optimum adsorption at pH 2-3. The adsorption data of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) for the adsorbent folowed quite well Langmuir isotherm model, confirmed that such chemisorptions involved on that process. The ions adsorption capacities (a_m) were 27.47, 16.69, and 15.04 mg/g for Pb(II), Cu(II), and Ni(II), respectively.

Keywords: adsorption, heavy metal, Eichhornia crassipes, pH, capacity.

PENDAHULUAN

Logam berat merupakan jenis pencemar yang sangat berbahaya dalam sistem lingkungan hidup karena bersifat tak dapat terbiodegradasi, toksik, serta mampu mengalami bioakumulasi dalam rantai makanan. Dalam konsentrasi tertentu, logam berat masuk dalam lingkungan perairan sebagai produk samping atau terikut dalam limbah industri pertambangan, industri logam, pemurnian, elektroplating, industri zat warna dan penyamakan kulit, limbah pertanian, limbah domestik, dan lain-lain [1-5]

Peringatan tentang bahaya yang ditimbulkan oleh logam berat bila terdeposit dalam tubuh manusia memacu penelitian untuk mencari teknik-teknik rekoveri yang efektif dan efisien dari segi proses dan biaya. Diantara beberapa teknik tersebut adalah proses membran, adsorpsi, pemisahan secara elektrokimia dan pengendapan [6,7]. Suatu teknik rekoveri yang efektif dan efisien dari segi proses, kapasitas hasil serapan dan biaya adalah adsorpsi. Pengembangan jenis adsorben baru didasarkan pada beberapa faktor antara lain [3-5,7]: (1) efektivitas tinggi, (2) selektif terhadap jenis bahan pencemar tertentu, (3) persen regenerasi tinggi, dan (4) dapat terbiodegradasi.

Tren pengembangan adsorben pada tahun-tahun terakhir adalah pencarian jenis adsorben baru dengan memanfaatkan bahan yang bersifat limbah atau hasil samping dari suatu produk (*by-product*) [5-7]. Salah satu bahan yang berpotensi sebagai bio-adsorben adalah jaringan tanaman. Komponen utama dari material

lignoselulosa adalah selulosa, lignin, hemiselulosa dan ekstraktif, sedangkan mekanisme pengikatan ion logamnya diduga terjadi melalui mekanisme dasar yaitu: (1) absorpsi, (2) adsorpsi, (3) pertukaran ion, dan (4) pembentukan kelat dengan probabilitas terbesar pada mekanisme pertukaran ion [6]. Han melaporkan bahwa kapasitas sorpsi material lignoselulosa terhadap ion logam umumnya digambarkan sebagai adsorpsi, dimana kation-kation terikat pada situs aktif lignoselulosa yang bermuatan negatif [6]. Diduga penyedia terbesar situs aktif pada material ini adalah gugus hidroksil dan karboksil.

Daun tanaman eceng gondok (*E. crassipes*) termasuk jenis tanaman air yang dapat dikembangkan sebagai bahan dasar adsorben. Tanaman ini kelimpahannya cukup tinggi di wilayah Kalimantan Barat yang mempunyai profil tanah gambut tropis. Pertumbuhan tanaman eceng gondok relatif cepat dan sulit dikendalikan sehingga berpotensi mejadi gulma di lingkungan perairan. Kajian mengenai karakteristik adsorpsi akan memberikan informasi seberapa jauh tanaman eceng gondok dapat dimanfaatkan sebagai bahan dasar adsorben khususnya untuk mengikat ion-logam berat dari sistem perairan.

Berdasarkan latar belakang tersebut, maka penelitian ini bertujuan untuk mengetahui potensi adsorpsi material adsorben yang dipreparasi dari daun tanaman eceng gondok (*E. crassipes*) terhadap jenis ion logam berat yang keberadaannya merupakan polutan bagi lingkungan. Karakterisasi adsorpsi dilakukan pada ion logam Cu(II), Ni(II) dan Pb(II)

* Corresponding author.

Email address : anisof@yahoo.com (A. Shofiyani)

dengan parameter pengaruh pH media dan penentuan kapasitas adsorpsi.

METODE PENELITIAN

Preparasi adsorben

Preparasi adsorben dari daun tanaman eceng gondok (EG) dilakukan dengan mengadopsi metode [1,3-4], yaitu: sampel dikumpulkan dan ditempatkan dalam kantung-kantung plastik, selanjutnya dicuci dengan akuades dan dikeringkan di bawah sinar matahari. Sampel kering digerus dan diayak dengan ukuran diameter <50 mesh. Sebelum digunakan untuk adsorpsi, sampel dicuci dengan larutan HCl 0,01 M, kemudian dikeringkan dalam oven bersuhu 90 °C selama 4 hari. Untuk menghindari kontak dengan kelembaban, sampel disimpan dalam desikator sebelum digunakan.

Penentuan pengaruh pH media

Sejumlah tertentu adsorben EG dikontakkan dengan larutan ion logam konsentrasi 50 mg/L pada berbagai pH yang divariasi pada kisaran 2-10. Setelah interaksi selama 60 menit, adsorben dipisahkan dari larutan dengan cara penyaringan dan sisa logam teradsorpsi dalam larutan diukur secara spektrofotometri serapan atom.

Penentuan kapasitas adsorpsi

Sejumlah tertentu adsorben EG dikontakkan dengan larutan ion logam selama 60 menit pada pH optimum dengan konsentrasi ion logam yang divariasi pada kisaran 10-1500 mg/L. Selanjutnya adsorben dipisahkan dengan cara penyaringan dan kandungan logam sisa teradsorpsi ditentukan secara spektrofotometri serapan atom.

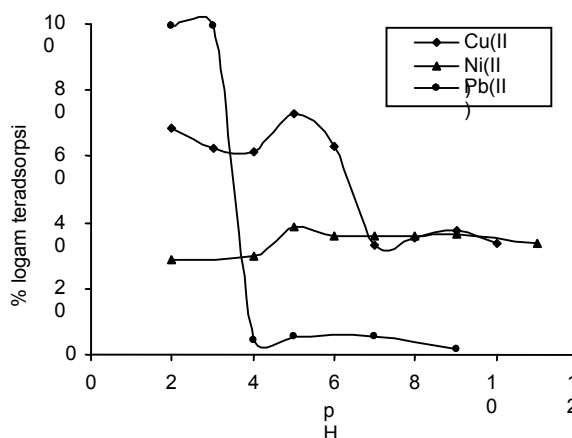
Penentuan kapasitas adsorpsi ion logam pada masing-masing adsorben dilakukan menggunakan model isoterm adsorpsi Langmuir [9].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Beberapa faktor yang berpengaruh terhadap adsorpsi ion logam berat pada jenis adsorben diantaranya adalah pH media, dan konsentrasi awal ion logam. Keasaman atau pH media terkait dengan distribusi spesies-spesies ion logam dalam larutan, sedangkan konsentrasi awal ion logam berkaitan dengan kapasitas adsorpsi ion logam terhadap suatu jenis adsorben.

Pengaruh pH media terhadap adsorpsi ion logam

Hasil pengamatan yang menunjukkan pengaruh pH media terhadap adsorpsi Cu(II), Ni(II) dan Pb(II) pada adsorben eceng gondok (EG) disajikan melalui Gambar 1.



Gambar 1 Kurva pengaruh pH media terhadap adsorpsi Cu(II), Ni(II) dan Pb(II) pada adsorben EG

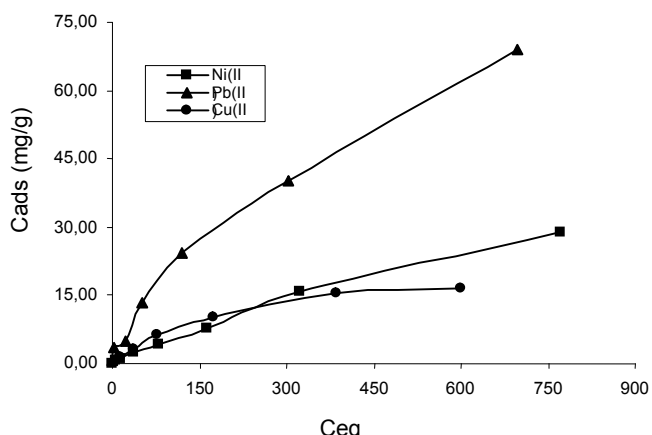
Dari gambar 1 terlihat bahwa adsorpsi Cu(II) terjadi pada pH optimum 5-6. Terikatnya spesies Cu(II) diperkirakan terjadi melalui interaksi elektrostatis dan pembentukan kompleks antara Cu^{2+} dengan situs aktif adsorben. Indikasi keterlibatan mekanisme pembentukan kompleks ditunjukkan dengan terdapatnya logam yang teradsorpsi pada pH di atas 7.

Adsorpsi Ni(II) terjadi secara optimum pada rentang media keasaman yang cukup luas yakni pada pH 5-9. Adsorpsi yang relatif rendah terjadi pada pH 2-4, namun angkanya tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan dibanding daerah pH berikutnya. Hal ini mengindikasikan bahwa pH media tidak terlalu berpengaruh terhadap adsorpsi Ni(II) pada adsorben EG. Penurunan jumlah adsorpsi pada pH di atas 10 disebabkan oleh mengendapnya Ni(II) karena terlewatnya harga K_{sp} dari $\text{Ni}(\text{OH})_2$ yakni $1,6 \times 10^{-14}$ pada konsentrasi logam yang digunakan.

Adsorpsi Pb(II) dalam jumlah sangat tinggi diperlihatkan pada kondisi keasaman atau pH 2-3, diikuti dengan penurunan yang sangat signifikan pada pH di atas 4. Tingginya adsorpsi pada pH yang rendah tersebut mengindikasikan bahwa mekanisme adsorpsi Pb(II) didominasi oleh interaksi elektrostatis atau pertukaran ion dengan ion H^+ pada gugus aktif adsorben. Pada pH di atas 4 terjadi penurunan yang sangat signifikan (hampir tidak ada adsorpsi) karena pada kondisi tersebut seluruh Pb(II) telah terendapkan sebagai Pb hidroksida dengan terlewatnya harga K_{sp} $\text{Pb}(\text{OH})_2$ yang sangat kecil ($3,0 \times 10^{-16}$)

Kapasitas adsorpsi

Model isoterm adsorpsi digunakan untuk menentukan kapasitas adsorpsi dan menunjukkan adanya korelasi antara aktivitas adsorbat dengan

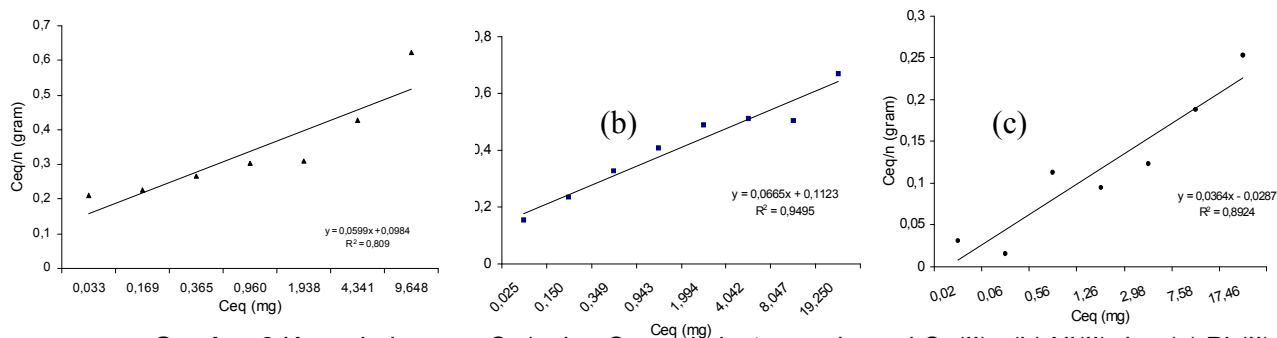


Gambar 2 Kurva isoterm adsorpsi Cu(II), Ni(II) dan Pb(II) pada adsorben EG

jumlah zat teradsorpsi pada temperatur konstan. Model isoterm Langmuir mengasumsikan bahwa permukaan adsorben adalah homogen dan besarnya energi adsorpsi ekuivalen untuk setiap situs adsorpsi. Adsorpsi secara kimia terjadi karena adanya interaksi antara situs aktif adsorben dengan zat teradsorpsi dan interaksi hanya terjadi pada lapisan penyerapan tunggal (*monolayer adsorption*) permukaan dinding sel adsorben [9].

Penentuan kapasitas adsorpsi menggunakan model isoterm Langmuir dikaji pada kurva isoterm adsorpsi yang dibuat dengan cara memplot konsentrasi ion logam dalam kesetimbangan (mg/L) versus jumlah ion logam yang teradsorpsi (mg/g). Kurva isoterm adsorpsi Cu(II), Ni(II) dan Pb(II) pada adsorben EG disajikan dalam Gambar 2.

Secara umum adsorpsi Cu(II), Ni(II) dan Pb(II) seperti ditunjukkan melalui Gambar 2 memperlihatkan peningkatan secara tajam pada awal konsentrasi kesetimbangan, yang diikuti penurunan jumlah teradsorpsi pada kenaikan konsentrasi berikutnya. Hasil yang sedikit berbeda ditunjukkan melalui kurva adsorpsi Pb(II) dimana sampai dengan konsentrasi kesetimbangan sekitar 700 mg/L, masih terlihat peningkatan yang cukup tajam. Ini mengindikasikan bahwa pada konsentrasi yang diteliti, situs-situs aktif



Gambar 3 Kurva hubungan C_{eq}/n dan C_{eq} pada isoterm adsorpsi Cu(II); (b) Ni(II) dan (c) Pb(II)

adsorpsi belum jenuh terisi oleh Pb (II). Untuk Cu(II) dan Ni(II) pada konsentrasi yang diteliti telah menunjukkan kondisi kesetimbangan yang berarti situs aktif adsorben telah mendekati jenuh terisi oleh ion logam.

Hasil penelitian ini sejalan dengan pernyataan Langmuir dalam Oscik [9] yang menyatakan bahwa pada permukaan adsorben terdapat sejumlah situs aktif yang proporsional dengan luas permukaan penyerapan. Jadi dengan memperbesar konsentrasi ion yang dikontakkan sementara berat adsorben tetap, adsorpsi ion logam meningkat secara linear sampai konsentrasi tertentu. Bila situs adsorpsi telah jenuh dengan adsorbat, maka kenaikan konsentrasi relatif tidak meningkatkan jumlah zat teradsorpsi.

Penerapan model isoterm adsorpsi Langmuir memperlihatkan adanya hubungan linear antara C_{eq}/n dengan C_{eq} , seperti ditunjukkan melalui persamaan berikut:

$$\frac{C_{eq}}{n} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} C_{eq}$$

dengan

C_{eq} : konsentrasi ion logam dalam kesetimbangan

n : Jumlah ion teradsorpsi per gram adsorben

a_m : kapasitas maksimum adsorpsi

K : afinitas adsorpsi (konstanta kesetimbangan adsorpsi)

Kurva hubungan C_{eq}/n dan C_{eq} pada isoterm adsorpsi Cu(II), Ni(II) dan Pb(II) pada adsorben EG ditunjukkan melalui Gambar 3.

Dari Tabel 1 terlihat bahwa harga kapasitas adsorben EG untuk masing-masing ion logam adalah Pb(II)>Cu(II)> Ni(II).

Tabel 1 Kapasitas adsorpsi Cu(II), Ni(II) dan Pb(II) pada adsorben EG

Ion logam	a_m (mg/g)
Cu(II)	16,6945
Ni(II)	15,0376
Pb(II)	27,4725

Tabel 2. Nilai elektronegativitas gugus fungsional pada adsorben EG dan logam Cu(II), Ni(II) dan Pb(II)

elektronegativitas	COOH	OH	Cu(II)	Ni(II)	Pb(II)
χ	3,04	2,82	2,00	1,91	1,87

Menurut teori HSAB yang dikemukakan oleh Pearson, gugus karboksil dan hidroksil pada adsorben EG diklasifikasikan dalam basa keras, sedangkan ion-ion logam Cu(II), Ni(II) dan Pb(II) masuk dalam klasifikasi asam *borderline*. Interaksi akan cenderung terjadi pada asam keras-basa keras atau asam lunak-basa lunak, sehingga teori HSAB kurang dapat menjelaskan fenomena interaksi logam-logam tersebut pada adsorben EG dengan memuaskan.

Argumentasi yang memungkinkan dapat ditinjau melalui kekuatan polarisasi masing-masing kation. Ion Cu(II) dan Ni(II) mempunyai muatan yang sama yaitu +2 dengan jari-jari ion masing-masing 0,069 nm dan 0,072 nm. Dengan muatan dan jari-jari ion relatif sama besar tersebut maka Cu(II) dan Ni(II) mempunyai kekuatan polarisasi yang relatif sama, sehingga interaksi dengan gugus aktif adsorben akan relatif sama besar. Hal ini dibuktikan dengan harga kapasitas adsorpsi masing-masing ion logam yang tidak berbeda jauh. Hal yang sama sulit diperbandingkan dengan Pb(II) karena Cu dan Ni merupakan logam transisi dengan berat atom masing-masing 63,546 dan 58,690 g/mol, sedangkan Pb merupakan logam unsur utama dengan berat atom 217,210 g/mol.

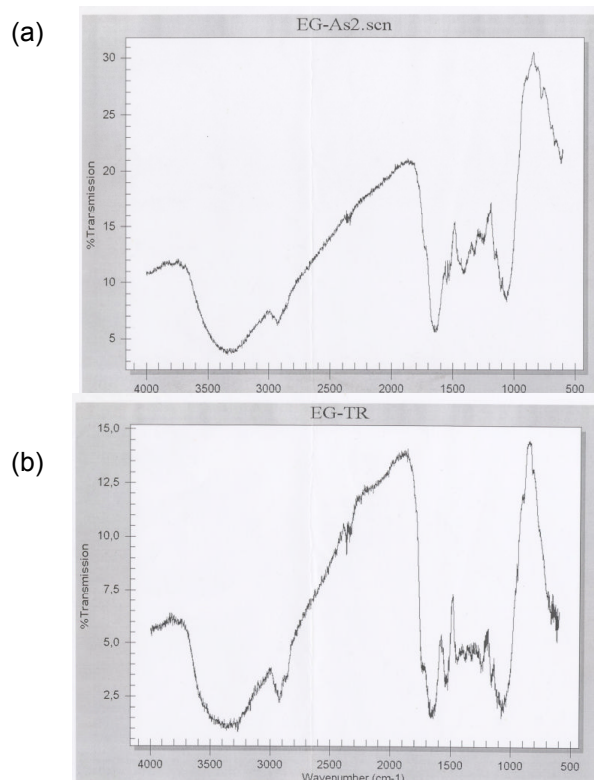
Penjelasan mengenai fenomena tersebut dapat didekati melalui harga elektronegativitas masing-masing spesies yang berinteraksi. Dalam skala Pauling [8], harga selisih elektronegativitas Pb(II) dengan gugus-gugus fungsional -COOH dan -OH yang diperkirakan terlibat dalam adsorpsi pada adsorben EG lebih besar dibandingkan dengan Cu(II) maupun Ni(II), seperti ditunjukkan melalui Tabel 2.

Dengan asumsi bahwa adsorpsi terjadi terutama pada situs aktif seperti -COOH, -OH dan -CONH, maka ion logam yang mempunyai kemungkinan interaksi terbesar dengan gugus aktif tersebut akan menunjukkan kapasitas tertinggi. Hal ini dibuktikan dengan hasil penelitian dimana adsorben EG mempunyai kapasitas adsorpsi tertinggi untuk logam Pb(II) dibandingkan dengan Cu(II) maupun Ni(II).

Konfirmasi gugus fungsional pada adsorben EG

Konfirmasi gugus-gugus fungsional pada adsorben EG yang diduga bertindak sebagai situs aktif adsorpsi dilakukan dengan cara karakterisasi menggunakan metode spektrofotometri inframerah. Pengukuran dilakukan pada bilangan gelombang 500-4000 cm^{-1} , dan hasilnya disajikan melalui Gambar 4.

Gambar 4 (a) dan (b) hampir tidak menunjukkan perbedaan puncak-puncak serapan secara berarti yang mengindikasikan bahwa pencucian sampel dengan HCl



Gambar 4 Spektra IR adsorben (a) sebelum dicuci; (b) setelah dicuci dengan HCl

hanya untuk menghilangkan mineral-mineral anorganik, tanpa mengubah struktur adsorben secara keseluruhan.

Spektra inframerah adsorben pada gambar 4 (a) dan (b) memperlihatkan adanya pita-pita serapan pada daerah bilangan gelombang 3400-3500 cm^{-1} yang diperkuat pita serapan lemah di 800 cm^{-1} akibat vibrasi rentangan dari gugus -OH [10,11]. Pita serapan pada 2900-3000 cm^{-1} merupakan vibrasi rentangan C-H dari gugus metilen -CH₂ dan serapan pada 1419,5 cm^{-1} merupakan vibrasi rentangan dari C=O [10,11]. Pita serapan pada 1650-1700 cm^{-1} merupakan vibrasi tekukan N-H yang diperkuat pita serapan pada bilangan gelombang 1029 cm^{-1} berasal dari vibrasi rentangan C-O, mengindikasikan bahwa adsorben selain mengandung gugus karboksil dan hidroksil juga terdapat gugus peptida (-CONH) yang membentuk rangkaian amino.

Dari hasil identifikasi gugus fungsional yang dilakukan, terdapat beberapa hal yang menguatkan perkiraan awal bahwa adsorben yang dipreparasi dari daun tanaman enceng gondok mengandung gugus fungsional seperti karboksil dan hidroksil yang dapat berfungsi sebagai situs aktif adsorpsi logam berat.

Selain itu, terdapatnya puncak-puncak serapan yang mengindikasikan terdapatnya gugus peptida dari amino juga memungkinkan bertindak sebagai situs aktif logam berat.

KESIMPULAN

1. Karakteristik adsorpsi ion logam Cu(II), Ni(II) dan Pb(II) pada adsorben EG dipengaruhi oleh keasaman atau pH media, di mana Cu(II) teradsorpsi optimum pada pH 5-6, Ni(II) pada pH 2-4, dan Pb(II) pada pH 2-3.
2. Model isoterm adsorpsi Langmuir menguatkan indikasi bahwa adsorpsi Pb(II), Cu(II) dan Ni(II) merupakan adsorpsi kimia (*monolayer* adsorption) dengan harga kapasitas adsorpsi (a_m) masing-masing untuk ion logam Pb(II) = 27,4725 mg/g, Cu(II) = 16,6945 mg/g, dan Ni(II) = 15,0376 mg/g adsorben.

DAFTAR PUSTAKA

1. Adeyiga, A.A, Hu, L, and Greer, T. 1998, http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/9898hbcu/linag_hu.pdf
2. Baig, T.H. 1999, *Adsorption of Heavy Metal Ions By The Biomass of Solanum Elaeagnifolium (Silverleaf Nightsade)*, Proceeding of the 1999 Conference on Hazardous Waste Research, pp. 131-142.
3. Gardea-Torresday, J.L, Tiemann, K.J, Gamez, G, Parsons, J.G, Dokken, K. 1998, *J. Haz.Subs.Res*, 1, 1-16.
4. Gardea-Torresday, J.L. and Tiemann, K.J, 1996, *J.Haz.Mat*, 49, 205-216.
5. Han, J.S. 1999, Stormwater Filtration of Toxic Heavy metal Ions Using Lignocellulosic Materials Selection Process, Fiberization, Chemical Modification and Mat Formation, *Proceeding of 2nd Inter-regional Conference on Environment-Water*.
6. Horsfall, M. Jr, and Spiff, A.I. 2004, *Env.Biotech*, 7, 3, 1-11
7. Mahvi, A.H. 2005, *Am.J. Appl.Sci*, 2, 1, 372-375
8. Huheey, J.E, Keiter, E.A, and Alexander, J. 1993, *Inorganic Chemistry : Principles of Structure And Reactivity*, 4th edition, Harper & Row Publisher, New York.
9. Oscik, J. 1982, *Adsorption*, John Wiley & Sons, New York.
10. Sastrohamidjojo, H. 1992, *Spektroskopi Inframerah*, edisi 1, Liberty, Yogyakarta.
11. Fessenden, J.R, and Fessenden, S.J. 1982, *Kimia Organik*, edisi 3, Erlangga, Jakarta.