



Pengaktifan Kulit Asam Jawa dengan Campuran Asam Sitrat dan Asam Tartarat untuk Penyerapan Ion Logam Cd (II)

Activation of *Tamarindus Indica* Pod Shells with Mixture of Citric Acid and Tartaric Acid for Adsorption of Cd (II) Metal Ion

Farid Mulana^{1*}, Syaifullah Muhammad¹, A. Layusa Nurmaida², Whinda A. Sukma²

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala
²Mahasiswa Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala
Jl. Syech Abdurrauf No. 7, Darussalam, Banda Aceh, Indonesia, 23111
*E-mail: farid.mulana@unsyiah.ac.id

Terima draft: 21 Mei 2018; Terima draft revisi: 8 Juli 2018; Disetujui: 18 Agustus 2018

Abstrak

Logam berat kadmium yang terdapat dalam air limbah sangat berbahaya bagi makhluk hidup sehingga ion logam kadmium tersebut perlu dihilangkan dari lingkungan. Penghilangan ion logam kadmium dengan metode adsorpsi menggunakan biosorben kulit asam jawa dilakukan dalam penelitian ini. Pengaktifan biosorben dilakukan dengan menggunakan campuran dua aktivator asam sitrat dan asam tartarat. Penelitian ini dilakukan untuk menentukan kondisi yang terbaik dalam proses pengaktifan biosorben dan proses penyerapan ion logam kadmium (II) dan untuk mengetahui pengaruh waktu kontak, rasio campuran asam sitrat dan asam tartarat dan konsentrasi awal ion logam kadmium (II) terhadap kapasitas penyerapan ion logam kadmium oleh biosorben. Kapasitas penyerapan kulit asam jawa yang telah diaktivasi terhadap ion logam berat diukur menggunakan peralatan atomic absorption spectrophotometer (AAS), gugus fungsi dari biosorben diukur dengan FTIR dan morfologi dari biosorben dilakukan dengan alat SEM. Hasil penelitian menunjukkan bahwa rasio campuran asam sitrat dan asam tartarat sebesar 3:1 menghasilkan biosorben terbaik untuk proses penyerapan ion logam Cd (II). Kapasitas penyerapan yang paling optimum diperoleh pada kondisi proses adsorpsi menggunakan konsentrasi awal ion logam Cd (II) 270 mg/L dan waktu kontak 110 menit dengan kapasitas penyerapannya 23,496 mg/g.

Kata kunci: adsorpsi, kulit asam jawa, ion logam kadmium, asam sitrat, asam tartarat

Abstract

The heavy metals of cadmium present in wastewater are very harmful to living things so that the cadmium metal ions need to be removed from the environment. The removal of cadmium metal ions by the adsorption method using the *tamarindus indica* pod shells biosorbent was performed in this study. Activation of bio-sorbent was performed by using combination of two activators of citric acid and tartaric acid. This research was conducted to determine the best condition on activation process of biosorbent and adsorption process of cadmium metal ion and to know the effect of contact time, the ratio of citric acid and tartaric acid mixture and the initial concentration of cadmium metal ion (II) toward the adsorption capacity of cadmium metal ion by biosorbent. The adsorption capacity of activated *tamarindus indica* pod shells toward heavy metal ion was measured by atomic absorption spectrophotometer (AAS) tool, the functional group of biosorbent was measured by FTIR and the morphology of biosorbent was performed by SEM tool. The results showed that the mixture ratio of citric acid and tartaric acid of 3 : 1 produced the best biosorbent for the adsorption process of cadmium metal ions (II). The most optimum adsorption capacity was obtained at adsorption process condition using an initial concentration of 270 mg/L metal ion Cd (II) and contact time of 110 min with an adsorption capacity of 23.496 mg/g.

Keywords: adsorption, *tamarindus indica* pod shells, cadmium metal ion, citric acid, tartaric acid

1. Pendahuluan

Pencemaran lingkungan yang diakibatkan oleh limbah cair logam berat merupakan salah satu sumber pencemaran yang harus dicegah. Kadmium adalah salah satu logam berat beracun yang dibuang ke lingkungan

dari sejumlah industri seperti industri elektroplating, metalurgi, pigmen, plastik, pupuk dan industri baterai. Konsentrasi maksimum ion kadmium dalam air minum adalah 0,003 mg/L menurut WHO (1995). Berbagai usaha telah dilakukan untuk mengurangi pencemaran lingkungan akibat

logam berat diantaranya dengan metode presipitasi, elektrolisis, membranisasi, pertukaran ion, reverse osmosis, ultra filtrasi ekstraksi pelarut dan lainnya (Sharma dkk., 2011). Namun demikian metode tersebut memiliki beberapa kekurangan diantaranya biaya kapital dan operasional mahal, menghasilkan limbah sekunder serta tidak efektif terutama pada konsentrasi larutan ion logam berat yang rendah (Grassi dkk., 2012). Oleh karena itu, metode adsorpsi dengan adsorben yang berasal dari limbah padat biomassa menjadi metode alternatif untuk mengatasi pencemaran akibat logam berat karena adsorbennya lebih murah dan lebih efektif dibandingkan metode lain (Grassi dkk., 2012).

Dalam mendukung aplikasi proses adsorpsi ini agar lebih ramah lingkungan, maka pemanfaatan kulit asam jawa sebagai bahan baku pembuatan adsorben merupakan salah satu alternatif yang menjanjikan karena kulit asam jawa banyak terdapat di Indonesia. Tanaman asam jawa ini mudah tumbuh dan berkembang di berbagai jenis tanah dan bisa tumbuh dengan subur di daerah tropikal. Pemanfaatan yang banyak digunakan selama ini adalah untuk diambil buahnya sebagai bahan masakan sedangkan kulit asam jawa yang membungkus buah tersebut belum dimanfaatkan sehingga hanya menjadi limbah. Oleh karena keterse-diaannya yang melimpah maka kulit asam jawa ini dapat dijadikan salah satu alternatif bahan biosorben dalam mengurangi konsentrasi ion logam Cd (II) yang terdapat dalam air limbah.

Selama ini beberapa peneliti telah menggunakan biomaterial untuk menyerap berbagai logam berat diantaranya bambu (Yuan dkk., 2010), biji asam jawa (Suganthi, 2012), batang padi (Ding dkk., 2012) dan adsorben lainnya (Grassi dkk., 2012). Adsorben berbiaya rendah dari limbah pertanian dapat diaktivasi secara kimia untuk meningkatkan daya serap pada proses penyerapan ion logam berat. Pengolahan bahan limbah padat ini dengan beberapa asam seperti asam sitrat, asam tartarat dan asam fosfat pada suhu yang agak tinggi dapat meningkatkan daya adsorpsinya pada beberapa ion logam berat (McSweeney dkk., 2006). Dengan aktivasi ini beberapa kelompok asam dapat terjadi dan membentuk gugus ester. Bahan biomassa ini mempunyai gugus fungsional permukaan seperti gugus hidroksil dan karboksil yang mempunyai afinitas yang tinggi terhadap kation logam.

Penggunaan kulit asam jawa sebagai adsorben telah dilakukan untuk penyerapan ion logam kromium (Popuri dkk., 2007 dan Ahalya dkk., 2008), fluoride (Sivasankar dkk., 2010), penyerapan kromium dan nikel (Pandharipande, 2013) dan penyerapan kadmium (Awwad dkk., 2014, Hossain dkk., 2015, El-Hassouni, 2014, Ding dkk., 2012). Namun demikian penggunaan kulit asam jawa yang diaktivasi secara kimiawi dengan menggunakan dua aktivator sekaligus yaitu campuran aktivator asam sitrat dan asam tartarat dalam menyerap ion logam Cd (II) belum pernah dilakukan. Aktivasi kimiawi kulit asam jawa dengan asam sitrat/asam tartarat dapat meningkatkan daya penyerapan limbah cair logam berat dimana hal ini dapat terjadi karena pada saat proses aktivasi tidak hanya meningkatkan jumlah dari grup karbonil/hidroksil dari biosorben, meningkatkan luas permukaan akan tetapi juga menciptakan lebih banyak situs aktif yang terdapat pada permukaan limbah padat.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh dari rasio konsentrasi asam sitrat dan asam tartarat saat proses aktivasi biosorben, konsentrasi awal ion logam Cd (II) dan waktu penyerapan terhadap kapasitas penyerapan ion logam Cd(II) oleh kulit asam jawa yang telah diaktivasi.

2. Metodologi Penelitian

2.1. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam menunjang pelaksanaan penelitian ini adalah *hot plate type ceramic top* (Cimarec), *oven dryer* (MEMMERT), timbangan digital 0,1 g- 500 g (ACIS), *magnetic stirrer* (Medium Spinbar®), gelas beker 500 mL (Pyrex), erlenmeyer 500 mL (Pyrex), gelas ukur 1 L (Pyrex), labu ukur 1 L (Pyrex), termometer 100°C, *sieving mesh*, *syringe*, desikator, kertas saring dan pH indikator.

Peralatan analisis sampel yang digunakan meliputi Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS) type AA-7000 (Shimadzu), Fourier Transform InfraRed Spectroscopy (FTIR) Prestige-21 (Shimadzu), Scanning Electron Microscopy (SEM) TM-3000 Tabletop (Hitachi). Sedangkan bahan yang digunakan adalah kulit asam jawa yang berasal dari daerah Kota Banda Aceh, asam sitrat 99,9 % (MERCK), asam tartrat 97,5 % (MERCK), KOH (MERCK), larutan $Cd(NO_3)_2$ dengan konsentrasi awal 2283,4 mg/L (AJAX FineChem) dan aquades.

2.2. Persiapan Bahan Baku Kulit Asam Jawa

Mula-mula, kulit asam jawa dikedirikan ukurannya menjadi sekitar 2x2 cm, dicuci bersih dengan aquades beberapa kali untuk mengurangi impuritis. Selanjutnya, kulit asam jawa dikeringkan dalam *oven dryer* pada suhu 110°C selama 24 jam. Kulit asam jawa kering lalu dihancurkan dan diayak sehingga diperoleh ukuran 100-200 mesh. Kulit asam jawa dengan ukuran seragam tersebut dikeringkan lagi dengan *oven dryer* pada suhu 110°C selama 24 jam. Bahan disimpan di dalam desikator untuk dipakai selanjutnya.

2.3. Proses Aktivasi

Kulit asam jawa alami (KAJA) dari desikator sebanyak 20 g diaduk dengan 500 ml KOH 1,0 M di dalam gelas beker pada 80 rpm selama 120 menit pada suhu kamar. Kulit asam jawa yang sudah diaktivasi awal dengan KOH lalu dinetralkan dengan aquades sampai pH 7. Selanjutnya biosorben dikeringkan pada suhu 50°C selama 2 jam. 1 g kulit asam jawa ini selanjutnya diaktivasi dengan menggunakan 100 mL campuran asam sitrat dan asam tartarat yang mempunyai konsentrasi 1,6 M selama 2 jam dengan kecepatan pengadukan 80 rpm. Untuk membuat rasio aktivator 1:1, diambil 50 mL asam sitrat dengan konsentrasi 1,6 M dan 50 mL asam tartarat dengan konsentrasi 1,6 M dicampur ke dalam labu ukur 100 mL. Prosedur tersebut diulangi untuk rasio asam sitrat dan asam tartarat yang divariasikan yaitu 3:1, 1:1, 1:3, 1:0 dan 0:1. Kulit asam jawa yang sudah diaktivasi disaring dan dicuci dengan aquades sampai mencapai pH=7. Akhirnya biosorben yang sudah aktif ini dikeringkan lagi selama 24 jam pada suhu 50°C.

2.4. Proses Penyerapan

Proses penyerapan dengan biosorben aktif dilakukan pada berbagai variabel konsentrasi awal larutan sintetik $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Proses adsorpsi ini dilakukan secara *batch*. Kulit asam jawa aktif ditimbang 1% berat dari larutan, dimasukkan ke dalam gelas kimia 250 ml. 100 mL larutan sintesis yang mengandung konsentrasi awal 270 mg/L ion logam Cd (II) dimasukkan ke dalam gelas kimia yang berisi biosorben aktif. Kemudian larutan diaduk dengan *magnetic stirrer* pada interval waktu 10, 30, 50, 70, 90, 110, 130 dan 150 menit. Hasil penyerapan dipisahkan antara filtrat dan endapannya. Untuk setiap interval waktu di atas sampel diambil sebanyak 2 mL,

diencerkan dengan aquadest sebanyak 8 mL untuk mempermudah analisis konsentrasi akhir. Prosedur pengujian ini diulangi untuk semua sampel pada variasi konsentrasi awal ion logam Cd (II) 42, 72, 92 dan 270 mg/L.

2.5. Analisis Sampel

Pengujian kadar ion logam kadmium dalam sampel menggunakan alat AAS AA 6300 (Shimadzu). FTIR spektra direkam menggunakan FTIR Prestige 21 (Shimadzu) pada kondisi ambien. Untuk mengetahui fungsional grup dari biosorben. Sampel direkam pada kisaran panjang gelombang inframerah 400 cm^{-1} sampai 4000 cm^{-1} dengan menggunakan KBr sebagai *background* dalam analisis sampel serbuk (padatan). Sebanyak 10% berat sampel dihomogenkan dengan 90% KBr menggunakan mortar. Morfologi permukaan dari sampel sebelum dan setelah aktivasi divisualisasi dengan menggunakan SEM TM-3000 Tabletop (Hitachi).

3. Hasil dan Pembahasan

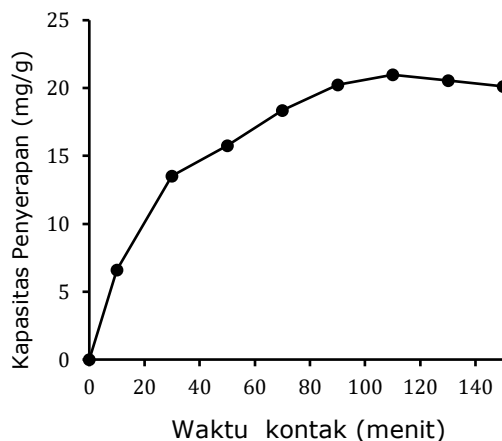
3.1. Pengaruh Waktu Kontak terhadap Kapasitas Penyerapan

Untuk mengetahui berapa lama waktu kesetimbangan (*equilibrium*) yang diperlukan pada proses penyerapan ion logam Cd(II) dengan konsentrasi awal 200 mg/L oleh biosorben kulit asam jawa yang sudah diaktivasi, telah dilakukan uji pendahuluan pada berbagai waktu kontak yaitu 0, 10, 30, 50, 70, 90, 110, 130 dan 150 menit, kecepatan pengaduk 80 rpm. Proses penyerapan dilakukan pada suhu kamar dan pH normal. Proses adsorpsi ini menggunakan biosorben yang diaktivasi dengan rasio aktivator asam sitrat dan tartarat 1:1, Pengaruh waktu kesetimbangan terhadap kapasitas penyerapan ion logam kadmium (II) pada kondisi tersebut di atas dapat dilihat pada Gambar 1.

Dari Gambar 1 diketahui bahwa semakin lama waktu kontak maka kapasitas penyerapan ion logam Cd (II) oleh biosorben semakin meningkat. Kapasitas penyerapan meningkat dengan tajam sampai menit ke-30 dengan kapasitas penyerapan sebesar 13,54 mg/g. Selanjutnya kapasitas penyerapan dari menit ke- 50, 70, dan 90 meningkat dengan stabil dengan bertambah waktu pengontakan.

Gambar 1 secara jelas menggambarkan bahwa lebih dari 90% proses penyerapan terjadi dalam 90 menit ini. Proses penyerapan yang sangat cepat pada menit awal

menunjukkan bahwa proses penyerapan terutama terjadi pada permukaan dari biosorben kulit asam jawa teraktivasi. Penyerapan ion logam yang cukup cepat pada menit-menit awal proses adsorpsi dapat juga terjadi dikarenakan pada awal proses adsorpsi situs-situs aktif dan pori biosorben masih kosong dan terbuka sehingga kecenderungan larutan yang akan diserap ke dalam biosorben jauh lebih tinggi. Dengan bertambahnya waktu kontak maka laju adsorpsi mulai menurun sampai mencapai waktu ekuilibrium.



Gambar 1. Hubungan antara waktu kontak (menit) dan kapasitas penyerapan (mg/g) menggunakan biosorben kulit asam jawa yang diaktivasi dengan rasio aktivator asam sitrat dan tartarat 1:1

Menurut Sharma (2011) penyerapan ion logam berat oleh biosorben terjadi dalam dua tahapan yaitu: pertama terjadinya penyerapan yang cepat dimana secara kuantitatif dominan dan yang kedua terjadinya penyerapan yang lebih lambat dan secara kuantitatif tidak signifikan. Pada tahap awal pengontakan, penyerapan yang cepat disebabkan oleh tersedianya ruang kosong yang banyak dari luas permukaan biosorben dan juga masih banyaknya terdapat situs aktif pada biosorben dan dengan bertahap situs aktif ini terisi oleh ion logam yang terserap, sehingga proses penyerapan menjadi berkurang ditahapan yang lebih lambat ini.

Dalam penelitian ini penyerapan yang optimum terjadi pada menit ke-110 dengan kapasitas penyerapan terhadap ion logam Cd (II) sebesar 20,978 mg/g. Sedangkan penyerapan pada menit ke-110, 130, dan 150 menjadi cenderung konstan. Kapasitas penyerapan pada permukaan biosorben aktif setelah titik optimum telah mulai jenuh dan pada saat itu telah mulai terjadi

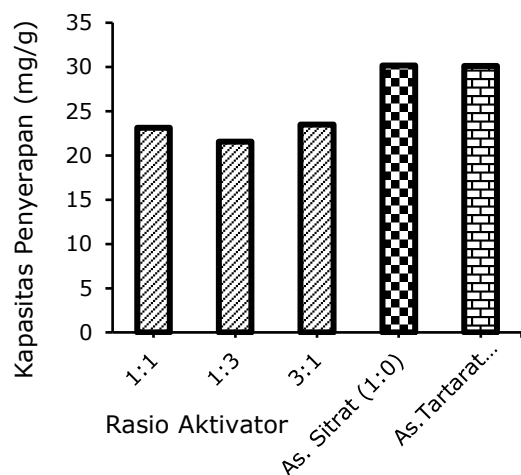
kesetimbangan antara konsentrasi ion logam Cd(II) dalam biosorben dengan lingkungannya sehingga penyerapan pada waktu kontak setelah menit ke-110 menjadi konstan atau dikatakan hampir sama, dengan kapasitas penyerapan masing-masing pada menit ke-130 dan 150 adalah 20,54 mg/g dan 20,12 mg/g.

Peningkatan kapasitas penyerapan ion logam Cd (II) secara signifikan dan mencapai kesetimbangan pada menit ke 110 menunjukkan bahwa proses adsorpsi terjadi melalui pembentukan lapisan penyerapan (*adsorption layer*) yang berkelanjutan sampai terjadinya proses penenuhan (*saturation*). Biosorben alami yang mengandung selulosa dan lignin merupakan bahan dengan potensi besar untuk digunakan sebagai biosorben. Lignin dan selulosa memiliki struktur pori yang merupakan kebutuhan utama dalam proses adsorpsi.

3.2. Pengaruh Rasio Aktivator Asam Sitrat dan Asam Tartarat terhadap Kapasitas Penyerapan

Untuk mengetahui bagaimana pengaruh dari kedua jenis aktivator yang digunakan dalam mengaktivasi biosorben kulit asam jawa terhadap efektifitas pada proses adsorpsi ion logam Cd (II) maka telah dilakukan proses aktivasi biosorben pada berbagai rasio campuran aktivator asam sitrat dan asam tartarat yang mempunyai konsentrasi tetap 1,6 M. Rasio aktivator asam sitrat dan tartarat yang digunakan adalah 1:3, 1:1 dan 3:1. Proses adsorpsi dilakukan untuk konsentrasi awal ion logam Cd (II) 270 mg/L pada waktu pengontakan 110 menit. Pengaruh rasio aktivator asam sitrat dan asam tartarat yang digunakan dalam proses aktivasi terhadap kapasitas penyerapan (mg/g) dapat dilihat pada Gambar 2.

Gambar 2 menunjukkan bahwa kapasitas penyerapan paling tinggi diperoleh pada rasio aktivator asam sitrat dan asam tartarat 3:1 dengan kapasitas penyerapan sebesar 23,496 mg/g. Sebaliknya, kapasitas penyerapan paling rendah didapat pada rasio aktivator 1:3, yaitu dengan kapasitas penyerapan 21,585 mg/g. Hasil tersebut menjelaskan bahwa perbedaan perlakuan rasio aktivator yang digunakan berpengaruh pada kapasitas penyerapan ion logam Cd (II), dimana pada rasio 3:1 yang terdapat lebih banyak kandungan asam sitrat dalam aktivator dibandingkan kandungan asam tartarat memberikan kapasitas penyerapan yang lebih besar.



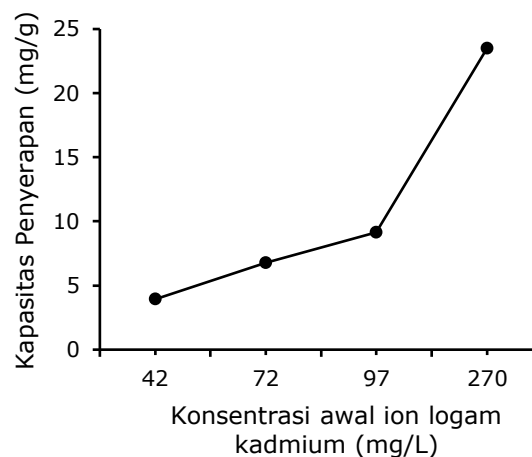
Gambar 2. Pengaruh rasio aktivator asam sitrat dan asam tartarat terhadap kapasitas penyerapan (mg/g)

Asam sitrat berperan penting dalam meningkatkan distribusi pori dan memperluas permukaan adsorben, dengan membuka permukaan pori yang lebih luas sehingga dapat menyerap ion logam Cd (II) lebih banyak yang menyebabkan kemampuan penyerapannya juga meningkat. Kelebihan kandungan asam sitrat dalam larutan aktivator menyebabkan peningkatan jumlah ion logam yang teradsorpsi yang dapat dibuktikan pada penelitian lanjutan yang dilakukan untuk adsorbat sejenis dengan hanya menggunakan aktivator asam sitrat saja atau asam tartarat saja dimana hasilnya seperti dalam Gambar 2 yang menunjukkan bahwa penyerapan ion logam Cd(II) tertinggi terjadi apabila menggunakan biosorben kulit asam jawa yang diaktivasi dengan menggunakan semua asam sitrat yaitu dengan kapasitas penyerapan tertinggi sebesar 30,166 mg/g. Asam sitrat dan asam tartarat yang digunakan dalam aktivasi biosorben mempunyai peran yang sangat penting, yaitu kedua asam ini dapat membersihkan dan membuka pori-pori selama aktivasi biosorben dengan menghasilkan degradasi material pada permukaan biosorben pada permukaan biosorben.

3.3. Pengaruh Konsentrasi Awal Adsorbat terhadap Kapasitas Penyerapan

Penulis telah melakukan riset dengan memvariasikan 4 macam konsentrasi awal ion logam Cd (II) yaitu untuk konsentrasi 42, 72, 92 dan 270 mg/L untuk mempelajari pengaruh konsentrasi awal ion logam Cd (II) terhadap kapasitas penyerapan. Proses

adsorpsi dilakukan selama 110 menit pada kecepatan pengadukan 80 rpm dan suhu kamar. Hubungan antara konsentrasi awal adsorbat (mg/L) dengan kapasitas penyerapan (mg/g) menggunakan kulit asam jawa yang diaktivasi tersebut dapat dilihat pada Gambar 3 berikut.



Gambar 3. Pengaruh konsentrasi awal ion logam Cd(II) (mg/L) terhadap kapasitas penyerapan (mg/g) menggunakan biosorben kulit asam jawa yang diaktivasi dengan rasio aktivator asam sitrat dan asam tartarat 3:1

Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi awal ion logam Cd(II) maka jumlah kapasitas penyerapan ion logam Cd (II) juga semakin besar. Pada konsentrasi awal adsorbat yang paling besar, yaitu pada konsentrasi 270 mg/L didapatkan kapasitas penyerapan sebesar 23,496 mg/g, dan semakin menurun kapasitas penyerapannya menjadi hanya 3,93 mg/g apabila menggunakan konsentrasi adsorbat yang paling rendah. Kapasitas penyerapan yang rendah pada penggunaan konsentrasi awal ion logam Cd(II) yang sedikit dikarenakan situs aktif dan pori-pori yang kosong pada awal waktu penyerapan sangat cepat terisi penuh dengan ion logam yang jumlahnya sedikit dalam larutan dan kemudian tidak dapat terjadi lagi penyerapan ion logam Cd(II) dikarenakan interaksi antar molekul-molekul adsorbat yang sedikit dalam larutan terhadap biosorben semakin melemah (Mahmoud dan El-Hawany, 2014).

Berdasarkan studi literatur seperti dalam Tabel 1 diketahui bahwa kapasitas penyerapan maksimum ion logam kadmium oleh beberapa biosorben adalah tidak sama.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa pengaktifan kulit asam jawa dengan campuran aktivator asam sitrat dan asam tartarat menghasilkan biosorben yang sangat

bagus untuk menyerap ion logam Cd (II) dengan kapasitas penyerapan maksimum mencapai 23,496 mg/g. Kapasitas penyerapan yang didapat ini adalah jauh lebih tinggi dibandingkan dengan beberapa biosorben lainnya. Kapasitas penyerapannya hanya lebih rendah dibandingkan kapasitas penyerapan menggunakan biosorben daun buah loquat (Awwad dkk., 2014).

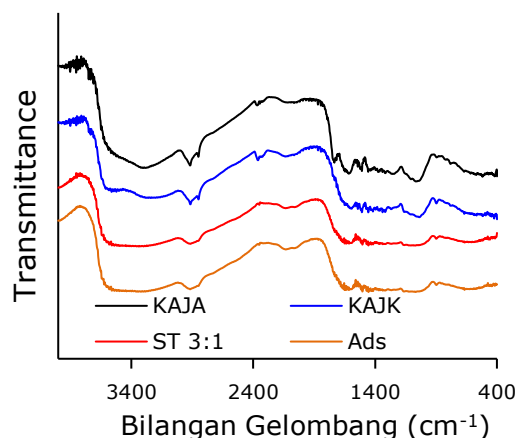
Tabel 1. Data perbandingan kapasitas penyerapan untuk ion logam kadmium oleh beberapa biosorben

No	Nama biosorben	Q_{max} (mg/g)	Literatur
1	Tangkai Jagung	3,39	Zheng dkk. (2010)
2	Serbuk gergaji	7,35	Semerjian (2010)
3	Daun buah loquat	49,75	Awwad dkk. (2014)
4	Abu cangkang siput	20,00	Hossain dkk. (2015)
5	Batang pisang	7,73	Ogunsile dkk. (2013)
6	Makroalga merah	10,02	El-Hassouni dkk. (2014)
7	Kulit jeruk bali	21,83	Saikaew (2009)
8	Batang padi	13,90	Ding dkk. (2012)
9	Kulit biji kastor	6,98	Kanti dkk. (2012)
10	Arang bambu	12,08	Yuan dkk. (2010)
11	<i>Palm kernell shell</i>	9,07	Muhammad dkk. (2010)
12	<i>Pen shell</i>	35,6	Jeon, C (2018)
13	Kulit asam jawa	23,496	Penelitian ini

3.4. Pengaruh Aktivasi Biosorben dengan Aktivator Campuran Asam Sitrat dan Asam Tartarat terhadap Gugus Fungsi

Dalam penelitian ini untuk mengaktivasi biosorben kulit asam jawa digunakan campuran dua aktivator yaitu asam sitrat dan asam tartarat dengan perbandingan rasio aktivator 1:3, 1:1 dan 3:1. Kedua aktivator ini digunakan karena keduanya mempunyai gugus hidroksil (-OH) dan gugus karboksil (-COOH) yang jumlahnya berbeda-beda, yaitu pada asam sitrat memiliki 1 gugus -OH dan 3 gugus -COOH serta asam tartarat memiliki 2 gugus -OH dan 2 gugus -COOH. Karena itu, diperlukan analisis dengan FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) untuk mengetahui kandungan organik pada biosorben sebelum dan setelah proses aktivasi dengan kedua aktivator ini. Selain itu analisis juga dilakukan pada endapan hasil adsorpsi untuk mengetahui perbedaan gugus fungsi yang ada pada sampel. Spektra FTIR

untuk kulit asam jawa alami (KAJA), kulit asam jawa+KOH (KAJK), kulit asam jawa setelah aktivasi dengan asam sitrat (S) dan asam tartarat (T) (ST 3:1) dan kulit asam jawa hasil adsorpsi (Ads) ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Spektra FTIR untuk kulit asam jawa alami (KAJA), kulit asam jawa+KOH (KAJK), kulit asam jawa teraktivasi asam sitrat dan asam tartarat (ST 3:1) dan kulit asam jawa hasil adsorpsi (Ads)

Pada spektra biosorben kulit asam jawa alami (KAJA), spektra FTIR pada panjang gelombang 3309 cm⁻¹ muncul pita serapan yang lebar (*broad*) dengan intensitas yang kuat dikarenakan adanya ikatan hidrogen O-H yang menjadi bagian dari struktur selulosa dari bahan berbasis biomassa. Pada panjang gelombang 2916 cm⁻¹ menghasilkan *stretching* vibrasi gugus C-H yang menjadi bagian selulosa amorf. Spektra dari sampel yang lainnya pada panjang gelombang yang berhubungan dengan gugus fungsi vibrasi regang C-H tetap muncul pada range yang sama. Hal ini dimungkinkan gugus C-H tetap ada meskipun KAJA telah direndam dengan aktivator.

Namun ada juga spektrum IR dari sampel yang menunjukkan adanya perubahan pita serapan karena adanya proses aktivasi. Pita serapan pada 1608 cm⁻¹ terlihat *stretching* C=O (karbonil) yang tergolong kepada grup amida. Pada panjang gelombang 518 dan 1734 cm⁻¹ timbulnya spektra dikarenakan ikatan C=O yang menunjukkan bagian dari hemiselulosa dan ikatan β-glikosidik. Ikatan-ikatan di atas merupakan senyawa-senyawa penyusun dari biosorben kulit asam jawa alami, seperti selulosa, hemiselulosa dan amida. Spektra pada 800-900 cm⁻¹ menunjukkan adanya spektra dari molekul heterosiklik yang disubstitusi oleh orto-

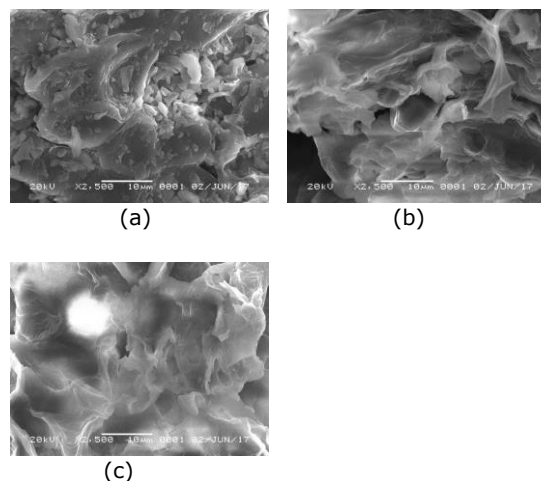
aromatik tetapi spektra ini menjadi rendah intensitasnya pada sampel setelah adsorpsi. Ini menunjukkan bahwa ada kemungkinan terjadinya pembelahan cincin setelah proses adsorpsi. Pita serapan pada 3410 cm^{-1} yang berhubungan dengan gugus fungsi O-H mengalami pergeseran menjadi 3425 cm^{-1} hal ini mengindikasikan bahwa terdapat peningkatan jumlah gugus -OH yang kemungkinan karena adanya proses aktivasi. Adanya tambahan pita serapan pada $1705,07\text{ cm}^{-1}$ dikarenakan adanya pertambahan gugus -C=O. Adanya pertambahan gugus -OH dan gugus -C=O diharapkan mampu mengoptimalkan kemampuan bio-sorben dalam penyerapan ion logam kadmium

Pada Gambar 4 juga terdapat analisis spektra FTIR setelah aktivasi awal dengan KOH (KAJK), setelah aktivasi dengan aktivator asam sitrat dan tartarat 3:1 (ST 3:1), serta setelah penyerapan (Ads). Terlihat bahwa pada pita serapan 3309 cm^{-1} mengalami pergeseran titik puncak setelah adanya aktivasi awal dengan KOH. Menurut Grassi dkk., (2012), adanya pengontakan bahan biomassa dengan larutan asam akan membuat biomassa yang mengandung persentase permukaan nitrogen yang tinggi dapat melarutkan senyawa polisakarida pada lapisan terluar dinding sel. Oleh karena itu, aktivasi dengan aktivator asam dapat menghasilkan lapisan pinggir tambahan. Pengaktifasi menggunakan aktivator asam tidak hanya memberikan permukaan dari impuritis, tapi juga sebagai penstabil senyawa pada permukaan dan memperluas area permukaan dengan membuka tempat yang tersedia untuk penyerapan ion logam.

Secara umum spektra FTIR dari semua sampel menunjukkan adanya pita serapan yang kuat pada 2810 yang berasal dari beberapa gugus fungsi yaitu vibrasi renggang (*stretching vibration*) dari C-H, O-CH₃ dan N-CH₃ (Coates J., 2006).

3.5. Analisis Morfologi pada Permukaan Biosorben

Dalam penelitian ini dilakukan analisis morfologi pada permukaan biosorben dengan menggunakan metode *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Analisis SEM dilakukan pada pembesaran 2500x untuk sampel kulit asam jawa alami (KAJA), kulit asam jawa setelah aktivasi dengan asam sitrat dan tartarat dengan rasio 3:1 (KAJST), dan biosorben kulit asam jawa setelah proses adsorpsi (Ads). Hasil analisis morfologi pada sampel dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Morfologi kulit asam jawa sebelum aktivasi (KAJA) (a), setelah aktivasi asam sitrat dan tartarat dengan rasio 3:1 (KAJST) (b), dan setelah adsorpsi (Ads) (c) dengan pembesaran 2500x

Pada Gambar 5 (a) di atas terlihat bahwa pada permukaan kulit asam jawa alami (KAJA) masih banyak terdapat zat pengotor (*impurities*) yang menempel pada permukaan biosorben sehingga pori-pori dari permukaan KAJA belum terbuka sepenuhnya dan juga nampak lapisan permukaannya yang kasar, tidak beraturan dan heterogen. Setelah proses aktivasi dengan asam sitrat dan tartarat dengan rasio 3:1, nampak terjadinya perubahan yang signifikan yaitu pori-pori pada permukaan adsorben KAJST menjadi lebih beraturan dan lebih halus. Permukaan biosorben terlihat juga menjadi lebih homogen dan terdapat lebih banyak pori-pori yang terbuka dan situs-situs aktif pada permukaannya. Hal ini dikarenakan zat pengotor pada biosorben sudah terlepas dan hilang dari permukaan biosorben. Sedangkan pada kulit asam jawa setelah proses adsorpsi (Ads) nampak bahwa permukaan biosorben tertutupi dengan adsorbat yang telah menempel pada permukaan pori-pori biosorben. Ion-ion logam kadmium hanya terikat pada masing-masing situs aktif disebagian permukaan pori-pori pada biosorben yang membuat kapasitas adsorpsi hanya terbatas.

4. Kesimpulan

Penelitian ini yang berkenaan dengan pengaktifan kulit asam jawa dengan campuran aktivator kimia asam sitrat dan asam tartarat dan pemanfaatannya untuk menyerap ion logam kadmium (II) adalah pertama kalinya dalam literatur. Kulit asam

jawa hasil aktivasi telah terbukti dapat menjadi bahan yang berpotensi untuk menghilangkan ion logam kadmium (II) dari larutan logam encer. Untuk menghasilkan biosorben yang memberikan kapasitas penyerapan yang terbaik dapat dilakukan dengan mengaktivasi biosorben kulit asam jawa alami dengan campuran aktivator asam sitrat dan asam tartarat pada rasio 3:1. Kapasitas penyerapan yang optimum sebesar 23,496 mg/g diperoleh pada kondisi proses adsorpsi menggunakan konsentrasi awal ion logam Cd(II) 270 mg/L, waktu kontak 110 menit. Biosorben kulit asam jawa mengandung struktur selulosa dimana pada spektra FTIR terdapat gugus fungsi O-H dan C-H, serta mengandung β -glikosidik dan hemiselulosa dengan gugus fungsi C=O.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahalya, N., Kanamadi, R.D., Ramachandra, T.V. (2008) Biosorption of chromium (VI) by *tamarindus indica* pod shells, *Journal of Environmental Science Research International*, 1(2), 77-81.
- Awwad, A.M. dan Salem, N. M. (2014) Kinetics and thermodynamics of Cd (II) biosorption onto loquat (*eriobotrya japonica*) leaves, *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 486-493.
- Coates, J. (2006) *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, John Wiley & Sons, New York.
- Ding, Y., Jing, D., Gong, H., Zho, L., Yang, X. (2012) Biosorption of aquatic cadmium (II) by unmodified rice straw, *Bioresource Technology*, 114, 20-25.
- El-Hassouni, H., Abdellaoui, D., El-Hani, S., Bengueddour, R. (2014) Biosorption of cadmium (II) and copper (II) from aqueous solution using red alga (*osmundea pinnatifida*) biomass, *J. Mater. Environ. Sci.*, 5 (4), 967-974.
- Grassi, M., Kaykioglu, G., Belgiorno, V., Lofrano, G. (2012) *Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process*. In *Emerging compounds removal from wastewater*, G. Lofrano (ed.), Springer Science.
- Hossain, A., Bhattacharyya, S.R., Aditya, G. (2015) Biosorption of cadmium from aqueous solution by shell dust of the freshwater snail *lymnaea luteola*, *Environmental Technology & Innovation*, 4, 82-91.
- Jeon, C (2018) Adsorption behavior of cadmium ions from aqueous solution using pen shells, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 58, 57-63.
- Kanti, T., Mohammad, M., Maitra, S., Dutta, K.B. (2012) Removal of cadmium from aqueous solution using castor seed hull: a kinetic and equilibrium study, *Clean Soil Air Water*, 38, 850-858.
- Mahmoud, M.A. dan El-Halwany, M.M., (2014) Adsorption of cadmium onto orange peels: isotherms, kinetics and thermodynamics, *J Chromatogr SepTech*, 5, 238.
- McSweeney, J.D., Rowell, R.M., Min, S.H. (2006) Effect of citric acid modification of aspen wood on sorption of copper ion, *Journal of Natural Fiber*, 3(1):43-58.
- Muhammad, Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Yunus, R., Suaraya, A.R. (2010) Sorption kinetics for the removal of cadmium and zinc onto palm kernel shell based activated carbon, *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, 7 (4), 149-155.
- Ogunsile, B.O. dan Babarinde, O.A. (2013) The biosorption of cadmium and lead ions from aqueous solution using musa paradisiaca stalk, *The Journal of Science*, 15 (3), 463-476.
- Pandharipande, R. P. (2013) Tamarind fruit shell adsorbent synthesis, characterization and adsorption studies for removal of Cr(VI) and Ni (II) ions from aqueous solution, *International Journal of Engineering and Emerging Technologies*, 4, 83-89.
- Popuri, S.R., Jammala, A., Reddy, K.V.N.S., Abburi, K. (2007) Biosorption of hexavalent chromium using tamarind (*tamarindus indica*) fruit shell-a comparative study, *Elect. J. Biotech.*, 10, 3.
- Saikaew, W., Kaewsarn, P., Saikaew, W. (2009) Pomelo peel: agricultural waste for biosorption of cadmium ions from aqueous solutions, *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 3(8), 393-397.

- Semerjian, L. (2010) Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated pinus halepensis sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 236-242.
- Sharma, P., Kaur, H., Sharma, M., Sahore, V. (2011) A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste, *Environ Monit Assess* 183,151–195.
- Sivasankar, V., Ramachandramoorthy, T., Chandramohan, A. (2010) Fluoride removal from water using activated and MnO₂-coated tamarind fruit (*tamarindus indica*) shell: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 177, 719-729.
- Suganthi, N. (2012) Fixed bed column adsorption studies for removal metals ions using tamarind seeds, *Coromandal Journal of Science*, 1(1), 65-71.
- WHO/UNEP (World Health Organization /United Nations Environment Programme (1995) *Health risks from marine pollution in the Mediterranean. Part VII. Evaluation of health risks from chemically contaminated seafood.* Document EUR/ICP/EHAZ94 01/MT01 (2), World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen.
- Zheng, L., Dang, Z., Yi, X., Zhang, H. (2010) Equilibrium and kinetic studies of adsorption of Cd(II) from aqueous solution using modified corn stalk, *Journal of Hazardous Materials*, 176, 650-656.
- Yuan, F., Hui, W., Jian, W., Ma, W. (2010) Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent—bamboo charcoal, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 300-306.