

Adsorption Study of Pb(II) Metals Using Rambutan's Peel Activated by HNO₃ and NaOH

Studi Adsorpsi Logam Pb(II) Menggunakan Adsorben Kulit Rambutan Teraktivasi HNO₃ dan NaOH

Gani Purwiandono^{a,*}, Army Sany Haidar^a

^a*Program Studi Kimia, Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Islam Indonesia
Jl. Kaliurang KM.14,5, Yogyakarta 55584, Indonesia*

*Corresponding author: gani_purwiandono@uii.ac.id

Abstract

The adsorption of lead (Pb) metals using rambutan's peel adsorbent has been investigated. This research aimed to examine the characteristic of rambutan's peel adsorbent in the adsorption activity and the interaction between adsorbate and adsorbent. In this study, the adsorbent of rambutan's peel was divided into 2 (two) parts: non-activated adsorbent and activated adsorbent by using nitric acid (HNO₃), sodium hydroxide (NaOH). The variation of adsorption time was 5, 10, 20, 30 minutes, respectively. Biosorbents are characterized by Fourier Transform Infra-Red (FTIR) and the test solution was analyzed by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS). The adsorption result showed that the optimum adsorption time is 5 minutes for both conditions of adsorbents. The interaction between the adsorbate and the non-activated biosorbent can occur through the interaction of Langmuir Isotherm and Freundlich Isotherm. Otherwise, the activated biosorbent only occurs through the physisorption interaction (Freundlich Isotherm).

Keywords: *rambutan's peel biosorbent, Pb(II), Langmuir and Freundlich.*

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang adsorpsi logam timbal (Pb) menggunakan adsorben kulit rambutan. Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji karakter adsorben kulit rambutan dalam aktivitas adsorpsi logam Pb(II) dan interaksi adsorbat dengan adsorben. Dalam penelitian ini, adsorben kulit rambutan yang digunakan terbagi menjadi 2 (dua) yaitu adsorben non-aktivasi dengan adsorben teraktivasi asam nitrat (HNO₃) dan natrium hidroksida (NaOH). Dilakukan uji adsorpsi menggunakan variasi waktu 5, 10, 20, 30 menit. Biosorben dikarakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infra-Red* (FTIR), dan analisis larutan uji menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS). Hasil uji adsorpsi menunjukkan waktu optimum adsorpsi dicapai pada 5 menit untuk kedua adsorben. Hasil penelitian menunjukkan bahwa biosorben non-aktivasi dapat terjadi melalui interaksi isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich, sedangkan biosorben teraktivasi hanya terjadi melalui interaksi fisisorpsi (Isoterm Freundlich).

Kata kunci: *biosorben kulit rambutan, Pb(II), Langmuir dan Freundlich.*

PENDAHULUAN

Limbah logam dari proses industri dapat menyebabkan pencemaran jika telah melebihi batas dalam lingkungan. Pencemaran limbah logam berat dapat dijumpai terutama pada perairan (Yasdi, 2016). Timbal (Pb) merupakan salah satu logam berat yang dapat mencemari lingkungan. Sumber utama masuknya Pb dalam perairan berasal dari limbah industri seperti industri baterai, kabel, cat atau pewarna, industri keramik dan gas buang kendaraan (Sudarmaji et al., 2006).

Berdasarkan Peraturan Menteri Lingkungan Hidup nomor 5 Tahun 2014 tentang baku mutu air limbah, logam timbal adalah salah satu dari beberapa logam berat yang harus diperhatikan kadarnya pada air limbah. Kadar maksimum logam timbal pada limbah industri baterai (AKI) 0,3 mg/L, industri peralatan elektronika 0,1 mg/L, industri keramik 1 mg/L, industri soda kaustik 0,8 mg/L, dan industri cat adalah 0,3 mg/L.

Logam berat memiliki sifat toksik (racun) dan karsinogenik. Kebanyakan Pb yang ada di bumi memasuki sistem perairan alam dan terakumulasi yang pada akhirnya bisa masuk ke dalam tubuh hewan dan manusia. Jika terserap ke dalam tubuh manusia, logam Pb dapat menyebabkan kecerdasan anak menurun, pertumbuhan

badan terhambat, dan dapat menimbulkan kelumpuhan (Widayatno et al., 2017).

Beberapa metode yang dapat digunakan untuk menurunkan konsentrasi ion logam dalam limbah cair ataupun industri pelapisan logam diantaranya adalah adsorpsi, pengendapan, penukar ion dengan menggunakan resin, dan filtrasi. Diantara metode-metode tersebut, adsorpsi merupakan metode yang paling umum dipakai karena memiliki konsep yang lebih sederhana dan ekonomis (Suhud et al., 2012). Adsorpsi memiliki banyak jenis antara lain menggunakan arang aktif, menggunakan *clay* seperti zeolit, bentonit, tanah diatome, ataupun biosorpsi menggunakan bagian tumbuhan. Menurut Alluri et al. (2007), biosorpsi merupakan metode alternatif untuk menghilangkan logam berat dari limbah perairan karena menggunakan bahan biomaterial yang mudah didapat dan biayanya relatif murah.

Kulit buah rambutan (*Nephelium Lappaceum*) merupakan salah satu sumber daya yang kelimpahannya sangat tinggi di Indonesia dan memiliki beberapa kandungan bahan kimia berupa selulosa, hemiselulosa, lignin (Kusuma, 2014). Menurut Aryani (2014), adsorpsi logam terjadi melalui interaksi pembentukan kompleks biasanya terjadi pada permukaan padatan yang kaya akan gugus fungsional seperti $-OH$, $-NH$, $-SH$, dan $-COOH$. Berdasarkan hal tersebut,

adanya potensi kulit rambutan untuk digunakan sebagai adsorben logam berat khususnya Pb (II).

Adsorben alami diketahui memiliki kemampuan adsorpsi yang kurang baik dikarenakan terdapat senyawa pengotor yang terikat. Salah satu cara untuk menghilangkan pengotor-pengotor tersebut dengan cara aktivasi biosorben. Menurut Yasdi (2016), penggunaan basa natrium hidroksida (NaOH) diketahui dapat membuat struktur permukaan biosorben dengan larutan basa alkali dapat melepaskan ikatan lignin pada selulosa (delignifikasi). Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa aktivasi menggunakan NaOH akan mengurangi berat adsorben secara signifikan. Sehingga diperlukan suatu aktivator yang dapat menaikkan aktivitas adsorpsi tanpa mengurangi berat dari adsorbent secara berlebih.

Aktivasi menggunakan asam nitrat (HNO_3) dapat mendekomposisikan garam-garam mineral pada sampel yang berikatan dengan adsorben. Berkurangnya garam mineral dapat mengindikasikan terbentuknya gugus fungsi $-\text{COOH}$ dan $-\text{OH}$ pada adsorben sehingga dapat mengadsorpsi ion Pb (II) lebih banyak (Safrianti et al., 2012). Berdasarkan penelitian sebelumnya, pada penelitian ini dilakukan adsorpsi logam Pb(II) menggunakan adsorben kulit rambutan yang diaktivasi menggunakan

NaOH dan HNO_3 . Dilakukan aktivasi menggunakan NaOH dan HNO_3 diharapkan dapat meningkatkan aktivitas adsorpsi Pb(II).

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan dalam sintesis adsorben kulit rambutan adalah kulit buah rambutan, HNO_3 (Merk), NaOH, dan $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merk).

Instrumen yang digunakan dalam karakterisasi adalah *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS) untuk mengetahui konsentrasi logam Pb(II) dan *Fourier Transform Spectroscopy Infrared* (FTIR) untuk mengetahui gugus fungsi pada adsorben kulit rambutan.

Aktivasi Biosorben Kulit Rambutan

Biosorben serbuk kulit buah rambutan yang telah dipreparasi pada gelas beaker dengan larutan HNO_3 dilanjutkan dengan larutan NaOH digunakan sebagai bahan penelitian. Selanjutnya serbuk kulit rambutan disaring dan dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 60°C selama 24 jam. Serbuk kulit rambutan tersebut selanjutnya dinamakan biosorben kulit rambutan teraktivasi. Evaluasi gugus fungsi dilakukan menggunakan FTIR.

Uji Adsorpsi Biosorben Kulit Rambutan

Biosorben kulit rambutan teraktivasi dan tanpa aktivasi dilakukan uji adsorpsi terhadap larutan Pb(II) dengan variasi waktu

interaksi 5, 10, 20, dan 30 menit. Sebanyak 5 mg biosorben kulit rambutan dilakukan uji adsorpsi terhadap larutan 50 mL Pb(II) 100 ppm pada suhu 25°C dan pH 7. Konsentrasi Pb(II) dievaluasi menggunakan AAS dan mekanisme adsorpsi menggunakan pendekatan model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich.

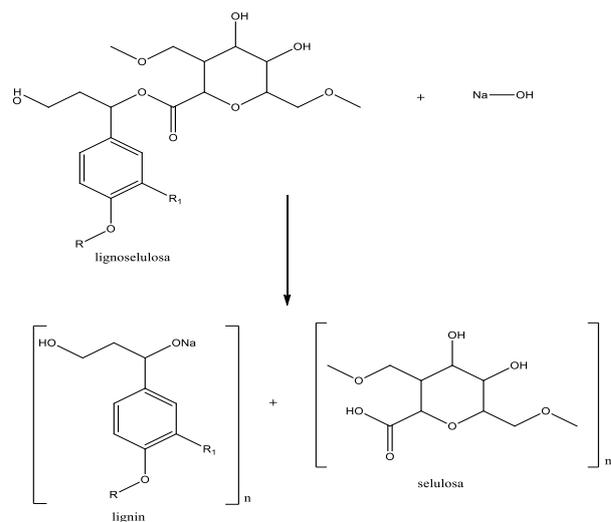
PEMBAHASAN

Preparasi biosorben kulit rambutan dilakukan dengan membersihkan kulit rambutan melalui perendaman dan pencucian yang bertujuan untuk menghilangkan pengotor yang menempel serta melarutkan senyawa yang mudah larut dalam air. Kulit rambutan kering mudah dibuat serbuk dengan blender dan pengayakan agar menjadi serbuk homogen. Serbuk yang telah homogen dilabeli dengan nama biosorben non-aktivasi.

Serbuk biosorben non-aktivasi disiapkan sebagian untuk dilakukan aktivasi dengan menambahkan larutan HNO₃ pekat yang bertujuan melarutkan pengotor biosorben seperti logam yang masih terdapat pada biosorben. Menurut Sudiarta (2009) H₂SO₄ dan HNO₃ digunakan sebagai bahan pengaktif karena bahan tersebut memiliki ion H⁺ yang dapat melarutkan logam-logam pengotor dengan menukar ion logam yang terikat pada adsorben. Proses ini menyebabkan jumlah sisi aktif pada

absorben menjadi lebih banyak ion H⁺. Semakin bertambahnya asam akan meningkatkan konsentrasi ion H⁺ dalam larutan sehingga berikatan dengan gugus hidroksi dalam selulosa membentuk OH₂⁺ yang bersifat menolak ion-ion logam.

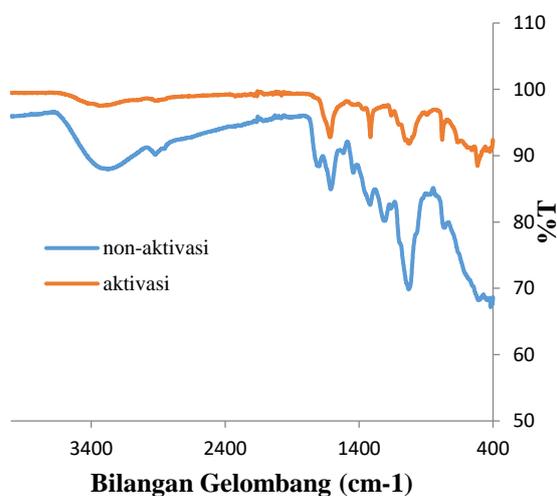
Proses aktivasi selanjutnya dilakukan dengan menambahkan larutan NaOH yang berfungsi menghilangkan senyawa lignin pada biosorben. Lignin pada biosorben dapat mengganggu proses adsorpsi dikarenakan mengikat senyawa selulosa yang bertindak sebagai gugus aktif pada biosorben. Lignin yang mengikat selulosa membentuk lignoselulosa dapat menghalangi proses transfer ion logam yang mengikat sisi aktif dari biosorben tersebut. Ion -OH dari NaOH akan memutus ikatan struktur dasar lignin sehingga lignin akan mudah larut. Reaksi pemutusan ikatan lignin dan selulosa dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Mekanisme reaksi pemutusan ikatan antara lignin dan selulosa menggunakan NaOH.

Karakterisasi Biosorben

Karakterisasi gugus fungsi yang terdapat dalam biosorben kulit rambutan dilakukan menggunakan FTIR. Pada Gambar 2 dilakukan dua variasi analisis gugus fungsi terhadap biosorben non aktivasi dan biosorben teraktivasi. Hal ini dilakukan untuk membandingkan perubahan gugus dari biosorben melalui spektrum yang muncul pada bilangan gelombang yang spesifik.



Gambar 2. Spektrum IR biosorben non-aktivasi dan biosorben teraktivasi.

Hasil spektrum IR biosorben kulit rambutan menunjukkan perbedaan intensitas *peak* antara biosorben non-aktivasi dan biosorben teraktivasi. Pada biosorben non-aktivasi menunjukkan *peak* dari gugus fungsi selulosa. Gugus fungsi dari selulosa dapat ditunjukkan dari adanya *peak* melebar pada bilangan gelombang $3287,75 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya gugus O-H.

Perbedaan pola spektrum IR ditunjukkan biosorben yang telah teraktivasi oleh HNO_3 dan NaOH . Hasil analisis

menunjukkan berkurangnya intensitas *peak* setelah dilakukan aktivasi. *Peak* pada bilangan gelombang $2920,51 \text{ cm}^{-1}$ milik biosorben non-aktivasi diketahui tidak muncul pada biosorben teraktivasi, menunjukkan hilangnya ikatan C-H alkana. *Peak* kuat C-O ester yang dimiliki biosorben pada bilangan gelombang $1026,54 \text{ cm}^{-1}$ diketahui berkurang intensitasnya. Perubahan *peak* pada biosorben aktivasi menunjukkan terdapat kerusakan dari biosorben kulit rambutan karena pengaruh asam HNO_3 . Hal ini sesuai dengan pernyataan Fengel & Wegener (1995) bahwa selulosa dapat larut dalam asam pekat melalui pemecahan rantai selulosa secara hidrolitik.

Uji Adsorpsi Biosorben terhadap Pb(II)

Uji adsorpsi larutan Pb(II) dilakukan dengan konsentrasi 10 ppm pada variasi waktu kontak 5, 10, 20, 30 menit. Pengujian dilakukan tanpa menggunakan variabel suhu serta pH adsorben. Hasil uji adsorpsi antara biosorben non-aktivasi dan biosorben teraktivasi ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Data uji adsorpsi ion Pb^{2+} menggunakan biosorben non-aktivasi dan biosorben teraktivasi.

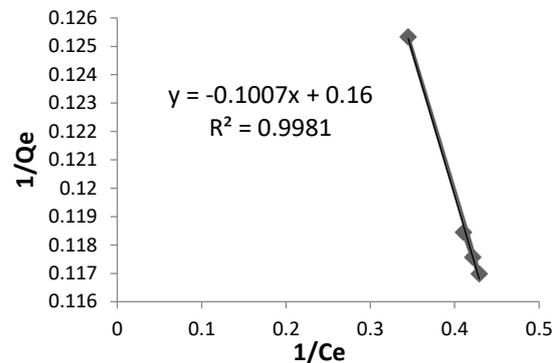
Waktu (menit)	Non-aktivasi (ppm)	Teraktivasi (ppm)
0	10,879	10,879
5	2,8999	3,1738
10	2,331	3,3634
20	2,4363	2,5417
30	2,3731	2,8788

Adsorpsi optimal dari adsorben teraktivasi dan tanpa aktivasi terjadi pada 5 menit pertama. Biosorben non-aktivasi dapat menurunkan konsentrasi larutan lebih baik yaitu menjadi 2,8999 ppm dari semula 10,879 ppm, sedangkan biosorben teraktivasi hanya dapat menurunkan konsentrasi larutan menjadi 3,1738 ppm. Variasi waktu selanjutnya pada 10 menit hingga 30 menit pada biosorben non-aktivasi tidak menunjukkan penurunan yang signifikan. Kecenderungan data dengan pola yang sama ditunjukkan oleh adsorpsi dengan biosorben teraktivasi. Berdasarkan Tabel 1 diketahui penurunan konsentrasi larutan Pb(II) oleh biosorben non-aktivasi secara umum lebih tinggi dibanding biosorben teraktivasi. Perbedaan pola adsorpsi disebabkan oleh penggunaan aktivator asam pada biosorben teraktivasi. Konsentrasi asam yang pekat dapat merusak struktur adsorben dan merusak struktur biosorben. Selain itu, semakin bertambahnya asam akan meningkatkan konsentrasi ion H^+ dalam larutan sehingga akan berikatan dengan gugus hidroksil dalam selulosa membentuk OH_2^+ yang memberikan tolakan kepada ion-ion logam (Akanimor et al., 2007).

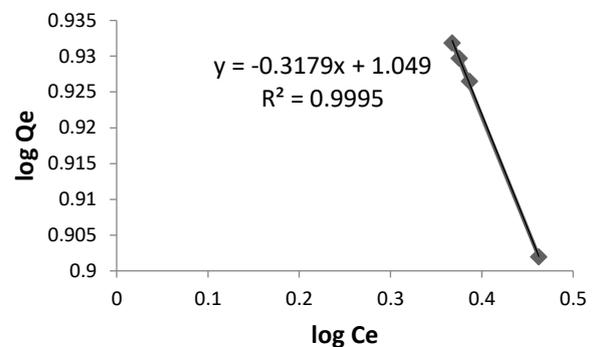
Isoterm Adsorpsi

Penentuan isoterm adsorpsi dilakukan untuk mengevaluasi mekanisme adsorpsi antara biosorben kulit rambutan dengan Pb(II). Evaluasi nilai adsorpsi

dilakukan dengan pendekatan model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich.



Gambar 3. Kurva isoterm Langmuir biosorben non-aktivasi.

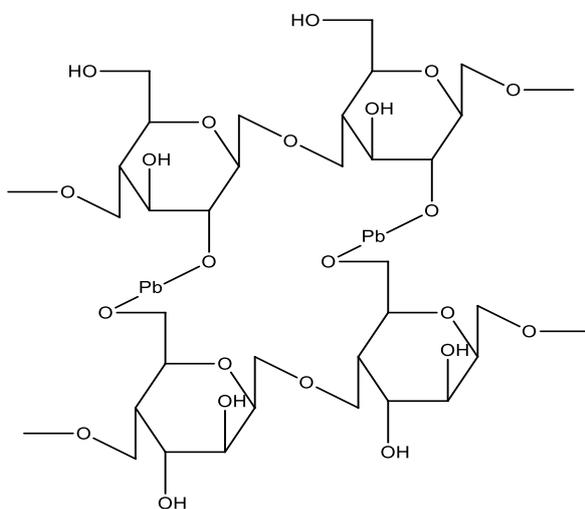


Gambar 4. Kurva isoterm Freundlich biosorben non-aktivasi.

Gambar 3 dan 4 menunjukkan kurva isoterm adsorpsi biosorben kulit rambutan non-aktivasi terhadap logam Pb(II) menggunakan pendekatan isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Keduanya menunjukkan hasil linieritas tinggi yaitu $R^2 = 0,9995$ untuk isoterm Freundlich dan $R^2 = 0,9981$ untuk isoterm Langmuir. Berdasarkan nilai koefisien korelasi yang terbesar, model isoterm adsorpsi Freundlich merupakan model interaksi yang paling sesuai. Model isoterm Freundlich terjadi secara *multilayer* dengan interaksi fisisorpsi.

Nilai R^2 dari isoterm Langmuir yang tinggi memungkinkan bahwa biosorben juga mengikuti model Langmuir yaitu adsorpsi terjadi pada lapisan tunggal dan bersifat kemisorpsi. Sehingga kedua tipe mekanisme dapat digunakan untuk menjelaskan interaksi adsorben-adsorbat pada biosorben non-aktivasi ini.

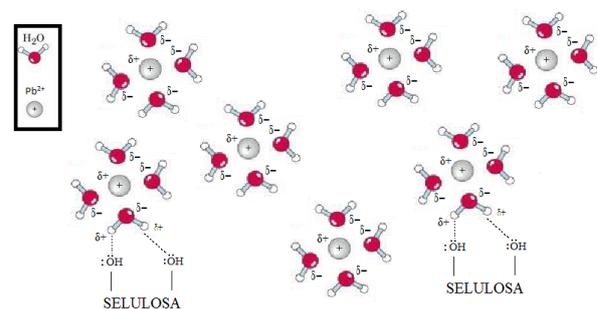
Mekanisme kemisorpsi biosorben terhadap logam Pb(II) dapat melalui pembentukan senyawa kompleks. Hal ini dikarenakan gugus -OH biosorben yang berperan sebagai ligan yang dapat menyumbangkan sepasang elektron bebas pada orbital d yang kosong milik logam Pb(II). Pembentukan senyawa kompleks ion Pb (II) dengan selulosa dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Pembentukan senyawa kompleks ion logam Pb dengan selulosa.

Mekanisme fisisorpsi dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti porositas adsorben, luas permukaan, serta

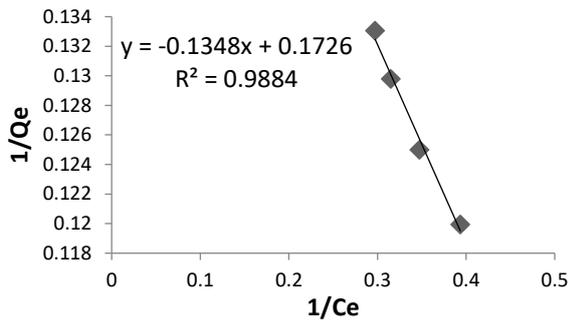
ikatan hidrogen. Ikatan hidrogen yang terjadi dapat disebabkan karena ion Pb^{2+} yang terdapat pada larutan terisolasi oleh molekul air kemudian molekul air berinteraksi dengan gugus OH biosorben secara ikatan hidrogen. Sifat ikatan ini sangat lemah. Ilustrasi ikatan hidrogen yang terbentuk dapat dilihat pada Gambar 6.



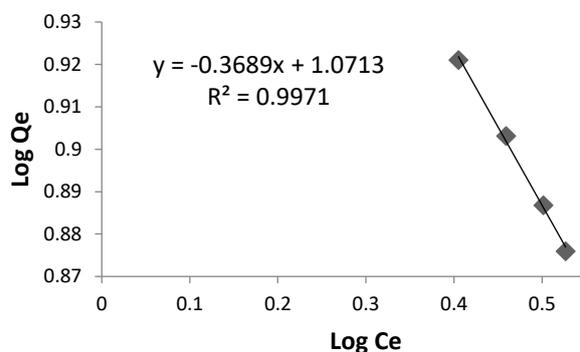
Gambar 6. Ilustrasi ikatan hidrogen yang terjadi pada proses adsorpsi.

Evaluasi isoterm adsorpsi selanjutnya dilakukan terhadap biosorben teraktivasi. Model kurva isoterm Langmuir dan Freundlich biosorben teraktivasi dapat dilihat pada Gambar 7 dan 8. Data hasil evaluasi diperoleh nilai linieritas pada kurva isoterm Freundlich $R^2 = 0,9971$ dan kurva isoterm Langmuir $R^2 = 0,9884$. Berdasarkan nilai tersebut, model isoterm yang digunakan biosorben teraktivasi cenderung mengikuti model isoterm Freundlich yaitu berlangsung secara fisisorpsi *multilayer*. Mekanisme fisisorpsi memungkinkan terjadinya ikatan antara Pb(II) dan biosorben kulit rambutan melalui interaksi lemah Van der Waals. Kondisi tersebut memungkinkan adsorbat

leluasa bergerak hingga akhirnya terjadi proses adsorpsi banyak lapisan.



Gambar 7. Kurva isoterm Langmuir biosorben teraktivasi.



Gambar 8. Kurva isoterm Freundlich biosorben teraktivasi.

KESIMPULAN

Perlakuan aktivasi menggunakan HNO_3 dan NaOH diketahui dapat memutuskan ikatan senyawa lignoselulosa biosorben kulit rambutan dan putusnya rantai panjang selulosa yang ditunjukkan dengan hilangnya ikatan C-O selulosa ikatan C-H aromatik.

Biosorben kulit rambutan dapat menyerap ion logam Pb(II) dengan aktivitas adsorpsi optimum pada menit ke-5 dengan mengikuti model Langmuir dan Freundlich pada biosorben non-aktivasi dan model Freundlich pada biosorben teraktivasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Akanimor, J.O., Wegwu, M.O., and Iba, I.U., 2007, Removal of iron, zinc and magnesium from polluted water samples using thiolcolic modified oil-palm fibre. *Afr. J. Biochem. Res.*, 1, 2, 11-13.
- Alluri, H.K., Ronda, S.R., Settaluri, V.S., Bondili, J.S., Suryanarayana, V., Venkateshwar, B., 2007, Biosorption: An eco-friendly alternative for heavy metal removal. *African Journal of Biotechnology*, 6(25), 2924-2931.
- Aryani, T., 2014, Sintesis Mg-Al-EDTA Hydrotalcite dan Aplikasinya Sebagai Adsorben Ion Cu^{2+} . *Tesis*. Yogyakarta: Universitas Gadjah Mada.
- Fengel, D., Wegener, G., 1995, Kayu: Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi, Yogyakarta: Penerbit UGM.
- Kusuma, P., 2014, Biodegradasi Kulit Apel, Sukun, Mangga, Rambutan, dan Sirsak Menggunakan Enzim Selulase. *Skripsi*. Yogyakarta: Universitas Gadjah Mada.
- Safrianti, I., Wahyuni, N., and Zaharah, T.A., 2012, Adsorpsi Timbal (II) oleh Selulosa Limbah Jerami Padi Teraktivasi Asam Nitrat: Pengaruh pH dan Waktu Kontak. *Jurnal Kimia Khatulistiwa*, 1(1): 1-7.
- Sudarmaji, Mokono, J., and Corie, I.P., 2006, Toksikologi Logam Berat B3 dan Dampaknya Terhadap Kesehatan. *Jurnal Kesehatan Lingkungan*. 2(2): 129-142.

- Sudiarta, W., 2009, Biosorpsi ion Cr(III) pada rumput laut *Euchema spinosum* teraktivasi asam sulfat, *Jurnal Kimia*, 3(2): 93-100.
- Suhud, I., Timow M.A.V., and Hamzah, B., 2012, Adsorpsi Ion Kadmium (II) dari Larutannya Menggunakan Biomassa Akar dan Batang Kangkung Air (*Ipomoea Aquatica* Forsk). *Jurnal Akademika Kimia*, 1(4), 153-158.
- Widayatno, T., Yulawati, T., and Susilo, A.A., 2017, Adsorpsi Logam Berat (Pb) dari Limbah Cair dengan Adsorben Arang Bambu Aktif. *Jurnal Teknologi Bahan Alam*. 1(1).
- Yasdi, 2016, Adsorpsi Logam Cu (II) Menggunakan Kulit Buah Rambutan (*Nephelium Lappaceum*) Teraktivasi Campuran NaOH dan Formaldehida. *Tesis*. Yogyakarta: Universitas Gadjah Mada.