

# PERBANDINGAN MODEL ISOTERM BIOSORPSI Cd TERLARUT DALAM AIR DENGAN BIOSORBENT *ASPERGILLUS NIGER*

Adrian Nur<sup>1)</sup>, Supranto<sup>2)</sup>, dan Rochmadi<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNS  
Jl. Ir. Sutami No. 36A Surakarta  
Telp. (0271) 632112

<sup>2)</sup> Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UGM  
Jl. Grafika No. 2 Kampus UGM Jogjakarta

**Abstract:** Due to the increasing awareness of the deleterious ecological effects of toxic Cd, the adsorption of Cd from aqueous solutions by *Aspergillus niger* biomass was studied. The aim of this work was to find the exact adsorption isotherm model to predict the single system adsorption by the *Aspergillus niger* biomass.

The batch sorption experiments were carried out in 50 ml conical flasks. Weighed amounts (8,5 to 57,2 mg) of *Aspergillus niger* biomass were introduced into a number of conical flasks, to which 25 ml of Cd solutions of increasing concentrations from 20,28 to 24,435 mg/L were added. The amount of Cd accumulated on biomass was calculated as the difference between the amount present in control experiments and that remaining in solution after equilibrium with biomass.

Four adsorption isotherm models, namely Freundlich Isotherm Model, Langmuir Isotherm Model, Sips Isotherm Model, dan Toth Isotherm Model, were fitted to the experimental data. The Toth Isotherm Model and The Sips Isotherm Model were superior, which provided the least average relative error (6,035 % and 6,013 %). The maximum sorption was seen at pH 6. It is 143.093 mg/g sorbent.

**Keywords:** biosorption, isotherm models, Cadmium

## Pendahuluan

Penggunaan logam berat Cd terus meningkat walaupun logam berat tersebut termasuk dalam prioritas yang tinggi untuk segera ditanggulangi [1]. Logam berat Cd tidak dapat dihancurkan oleh mikroorganisme, dan jika terakumulasi secara berlebihan dalam tubuh manusia dapat mengakibatkan tekanan darah tinggi dan kerusakan ginjal. Studi kasus pada sungai Donan Cilacap yang diteliti oleh PT Bina Karya cabang Semarang pada bulan April 1999 sampai Maret 2000, memperlihatkan bahwa pada bulan-bulan tertentu, kadar logam Cd di atas ambang batas yang ditetapkan oleh pemerintah [2].

Teknologi pengambilan logam berat telah banyak berkembang, seperti presipitasi, pertukaran ion, osmosis balik, dan biosorpsi [1]. Teknologi presipitasi dijalankan dengan cara yang sederhana dan mudah, namun teknologi ini tidak banyak berhasil untuk konsentrasi yang rendah. Teknologi pertukaran ion dapat bekerja pada konsentrasi rendah, namun teknologi ini membutuhkan biaya operasi yang cukup tinggi. Biaya operasi akan semakin tinggi bila digunakan teknologi osmosis balik.

Salah satu teknologi alternatif adalah teknologi penjerapan dengan biosorpsi. Pada

konsentrasi yang rendah, kapasitas pemungutan dan penjerapan logam dengan biomassa tetap baik. Selain itu, bahan penjerap (biosorben) yang berupa biomassa ini banyak tersedia di alam (seperti ganggang dan mikroba) dan dapat diperoleh dari limbah pertanian dan industri fermentasi, yang akan dapat menekan biaya operasi.

Pada penelitian terdahulu, sejumlah logam berat dapat dijerap dengan baik oleh biomassa [3][4][5]. *Aspergillus niger* sendiri sebagai biosorben terbukti mampu menjerap uranium dan thorium serta menjerap Zn [6][7].

Tujuan penelitian ini adalah untuk memperoleh model isoterm yang tepat untuk memprediksikan kemampuan penjerapan *Aspergillus niger* terhadap logam berat Cd.

## Dasar Teori

Tsezos dan Volesky mempostulatkan beberapa mekanisme penjerapan logam berat oleh biomassa, yaitu :

1. *Pembentukan senyawa kompleks pada chitin*

Pembentukan senyawa kompleks terjadi antara ion logam terlarut dengan chitin pada dinding sel. Jumlah gugus amino yang dibawa oleh chitin menentukan kemampuan pengambilan ion logam. Gugus amino tersebut

mempunyai sepasang elektron yang dapat digunakan untuk berikatan koordinasi kovalen dan mempunyai sifat sebagai basa Lewis yang kuat, sehingga dapat bereaksi dengan ion logam.

### 2. Adsorpsi logam pada jaringan chitin

Senyawa kompleks chitin-logam yang terjadi pada proses pertama, membentuk suatu sifat sebagai tempat inti (*nucleation site*) yang dapat menyimpan logam. Akibatnya, semakin banyak senyawa kompleks chitin-logam terbentuk, semakin besar pula logam yang dapat terjerap. Selain itu dinding sel juga mempunyai struktur yang porous yang dapat bersifat sebagai adsorben.

### 3. Presipitasi logam pada dinding sel

Senyawa kompleks chitin-logam dapat terhidrolisa yang menghasilkan presipitasi logam pada dinding sel. Chitin yang bebas akan berikatan kembali dengan logam yang baru [8].

Jika langkah kedua dan ketiga dari proses di atas merupakan langkah yang dominan dalam penjerapan, maka model yang dapat digunakan adalah model Isoterm Freundlich. Model Isoterm Freundlich merupakan persamaan empirik dengan asumsi penjerapan secara fisis [9][10]. Penjerapan terjadi pada dinding sel (mikropresipitasi) dengan tingkat energi yang berbeda. Persamaannya adalah :

$$q = k_F C^{1/n} \quad (1)$$

Jika langkah pertama yang mendominasi proses penjerapan, maka dapat digunakan Model Isoterm Langmuir, Sips dan Toth. Model Isoterm Langmuir menggunakan pendekatan kinetika, yaitu kesetimbangan terjadi jika kecepatan adsorpsi sama dengan desorpsi. Asumsi yang dipakai adalah penjerapan terjadi secara kimia (langkah pertama) dengan tingkat energi pada seluruh permukaan homogen sehingga afinitas molekul terjerap sama untuk setiap lokasi [9][10]. Logam yang terjerap membentuk lapisan tunggal (*monolayer*) dan tidak ada interaksi antar molekul terjerap. Persamaannya adalah :

$$q = \frac{q_{maks} b C}{(1 + b C)} \quad (2)$$

Untuk model penjerapan secara kimia dengan tingkat energi yang heterogen, digunakan Model Isoterm Sips yang merupakan persamaan empirik [9]. Penjerapan terjadi melalui pembentukan senyawa kompleks chitin-logam berat.

Persamaannya adalah :

$$q = \frac{q_{maks} k_s C^m}{\left(1 + k_s C^m\right)^{1/m}} \quad (3)$$

Selain Model Isoterm Sips, dapat juga digunakan Model Isoterm Toth, dengan asumsi yang sama, yaitu asumsi penjerapan terjadi melalui proses kimia dengan tingkat energi yang heterogen [11]. Model Isoterm Toth juga merupakan model empiris.

Persamaannya adalah :

$$q = \frac{q_{maks} k_T C}{\left(1 + (k_T C)^t\right)^{1/t}} \quad (4)$$

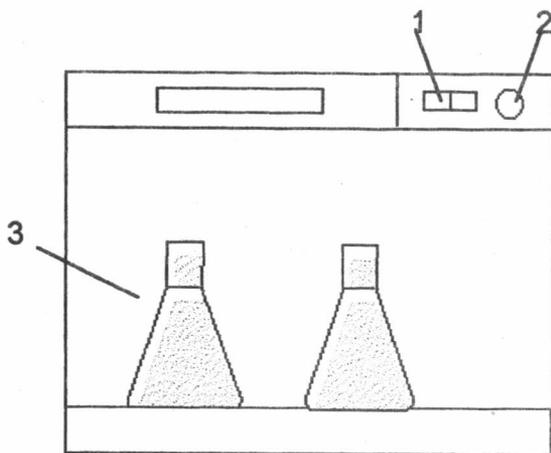
### Metode dan Peralatan Penelitian

Biomassa kering *A. niger* diperoleh dari hasil pembiakan kultur *A. niger* yang didapat dari Lab. Mikrobiologi PG, PAU-UGM dengan media *yeast ekstrak* L21 (OXOID), pepton L44 (OXOID) dan Glukosa/Dektrosa (OXOID) [12]. Kultur *A. niger* ditanamkan pada 50 ml *starter* YEP (*yeast ekstrak* 10 g/L dan pepton 20 g/L) dan ditambahkan 3 ml glukosa 40 %. YEP dan glukosa sebelumnya disterilkan pada autoklaf suhu 121 °C selama 15 menit. Penanaman dilakukan pada ruang inokulasi yang sebelumnya disterilkan dengan UV selama 15 menit dan disemprotkan alkohol 95 %. Kawat yang digunakan disterilkan dengan mencelupkan pada alkohol 95 % dan dibakar pada nyala lampu spritus. Media yang telah ditanami, diinkubasi pada inkubator *shaker* dengan kecepatan 175 rpm 28 °C selama 24 jam. Sel yang tumbuh ditandai dengan butir miselia seperti manik-manik berwarna putih coklat. Media dengan volum yang lebih besar dibuat dengan menambahkan 10 ml *starter* dan 10 ml glukosa steril 40 % pada 250 ml media YEP steril, pada ruang inokulasi seperti pada pembuatan *starter*. Media yang telah ditanami dengan *stater*, diinkubasikan dalam inkubator *shaker* pada 175 rpm 28 °C selama 24 jam. Biomassa sel yang diperoleh dimasukkan pada autoklaf 121 °C selama 15 menit dan dipisahkan dari medianya dengan *sentrifuge* 3500 rpm selama 25 menit dan dicuci dengan aquades 2 kali. Selanjutnya biomassa dikeringkan dalam *freeze dryer* selama 2 X 24 jam. Biomassa dikontakkan dengan larutan Cd dengan konsentrasi tertentu selama waktu kesetimbangan.

Konsentrasi akhir larutan dianalisa. Susunan alat terlihat pada gambar 1.

Untuk menentukan waktu kesetimbangan dilakukan dengan cara biomassa mati 10 mg ditambahkan pada 25 ml larutan logam dengan konsentrasi awal 50 ppm dan pH 6. Larutan dianalisa pada waktu-waktu tertentu sampai diperoleh waktu kesetimbangan.

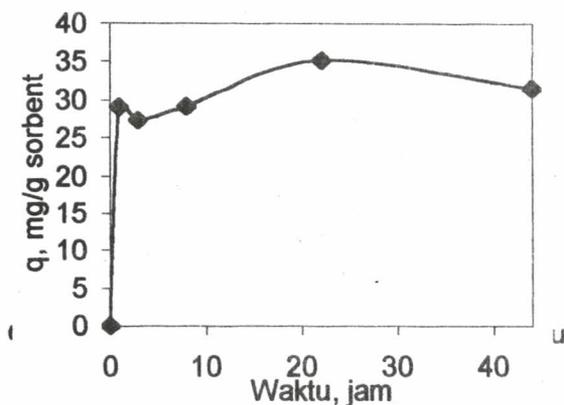
Untuk mengetahui pengaruh pH, larutan dengan volum 25 ml dan konsentrasi bervariasi antara 8,5 sampai 57,2 mg/L dengan pH 4, 6, dan 8 ditempatkan pada erlenmeyer 50 ml. Larutan ditambahkan biomassa kering dengan berat yang bervariasi antara 20,28 sampai 24,435 mg. Data-data tersebut digunakan untuk menguji model kesetimbangan tunggal dengan penyelesaian persamaan-persamaan (1) sampai (4).



1. Tombol on/off
2. Pengatur suhu
3. Erlenmeyer

Gambar 1. Rangkaian alat : shaker bath

**Hasil Penelitian dan Diskusi**  
Waktu Kesetimbangan

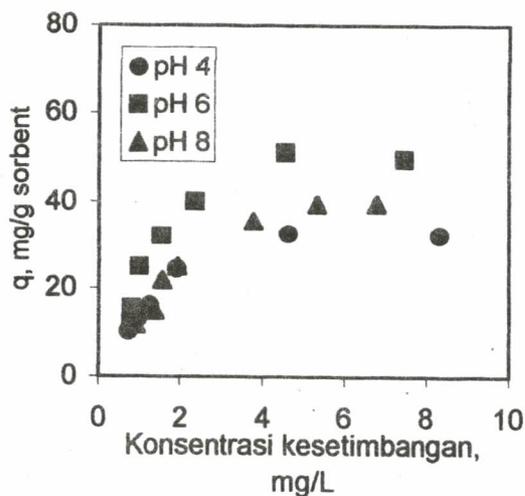


Gambar 2 Hasil percobaan waktu kesetimbangan

Lebih dari 90 % dari total penyerapan berlangsung pada 1 jam pertamanya. Hasil penelitian ini lebih baik daripada penyerapan Zn dengan biosorben yang sama yang menyerap 80 % dari total penyerapan dalam 1 jam [7]. Gambar 2 menampilkan hasil percobaan waktu kesetimbangan, yang memperlihatkan bahwa kecepatan biosorpsi logam berat Cd oleh *A. niger* terbagi menjadi fase penyerapan cepat dan fase penyerapan lambat. Fase penyerapan cepat yaitu pada 1 jam pertama dan fase penyerapan lambat setelah 1 jam tersebut. Kecepatan biosorpsi mencapai jenuh pada 8 jam kemudian. Kecepatan biosorpsi yang tinggi pada disebabkan oleh ukuran sel biomassa yang relatif kecil sehingga permukaan bidang sentuh cukup luas. Kemungkinan terjadinya interaksi antara ion logam dengan pusat aktif dinding sel masih sangat besar. Penambahan logam yang terjerap menjadi semakin lambat, pada keadaan hampir seluruh pusat dinding sel telah jenuh. Keadaan ini yang terjadi pada fase kedua. Jumlah Cd yang terjerap mengalami penurunan setelah 44 jam dikontakkan dengan adsorben. Penurunan ini disebabkan sifat biosorben yang kompleks dan lemahnya ikatan yang terjadi, sehingga logam yang telah terjerap terlepas kembali. Sebab lain penurunan logam yang terjerap adalah proses biodegradasi biosorben yang menurunkan kemampuan adsorben untuk mengikat logam.

**Pengaruh pH larutan**

Gambar 3 memperlihatkan bahwa pH 6 merupakan pH yang paling optimal dibandingkan pada pH 4 dan pH 8. Penurunan logam terjerap dengan penurunan pH 6 sampai pH 4 disebabkan oleh chitin yang merupakan bagian utama dalam pembentukan chitin-logam, terhidrolisa dengan penurunan pH [7].



Gambar 3. Biosorpsi Cd Berbagai pH

Logam terjerap menurun dengan kenaikan pH 6 sampai pH 8. Adsorbat dalam hal ini ion logam berat Cd telah terhidrolisa dan mulai terpresipitasi. Cd dengan pH di atas 7 muncul dalam bentuk  $Cd(OH)^+$  dan  $Cd(OH)_4^{2-}$  serta terpresipitasi sebagai  $Cd(OH)_2$  [13]. Keadaan ini menghambat proses adsorpsi.

Hasil penelitian ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yaitu penjerapan Zn dengan biomassa *A. niger* yang juga menunjukkan pH optimal terjadi pada pH 6 [7].

#### Model Kesetimbangan

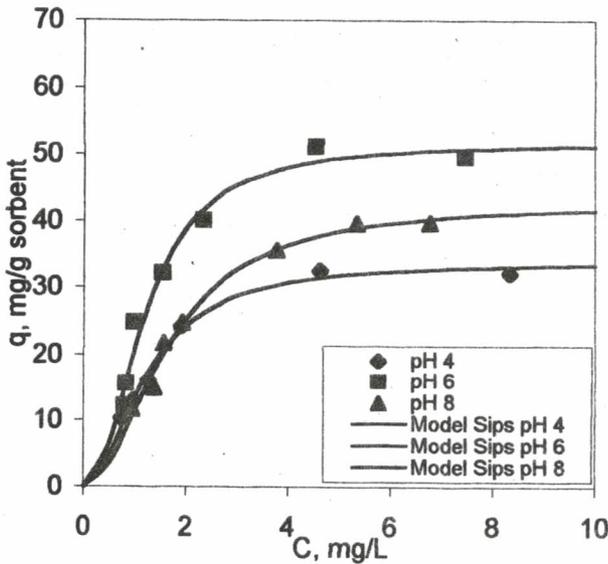
Tabel 1 memperlihatkan hasil perhitungan model kesetimbangan. Secara umum model Sips, dan Toth, lebih baik daripada model Freundlich dan Langmuir. Jika membandingkan model Sips dan Toth dengan model Freundlich, maka dapat diambil kesimpulan bahwa penjerapan biosorpsi lebih dominan terjadi secara kimia, sesuai dengan asumsi dalam penyusunan model Sips dan Toth. Hasil tersebut menyimpulkan bahwa mekanisme biosorpsi didominasi oleh pembentukan senyawa kompleks secara kimia. Pembentukan senyawa kompleks terjadi antara ion logam terlarut dengan chitin pada dinding sel. Jumlah gugus amino yang dibawa chitin menentukan kemampuan pengambilan ion logam. Gugus amino tersebut mempunyai sepasang elektron yang dapat berikatan kovalen dan mempunyai sifat sebagai basa Lewis yang kuat, sehingga dapat bereaksi dengan ion logam.

Tabel 1. Konstanta dan Ralat Berbagai Model Isoterm

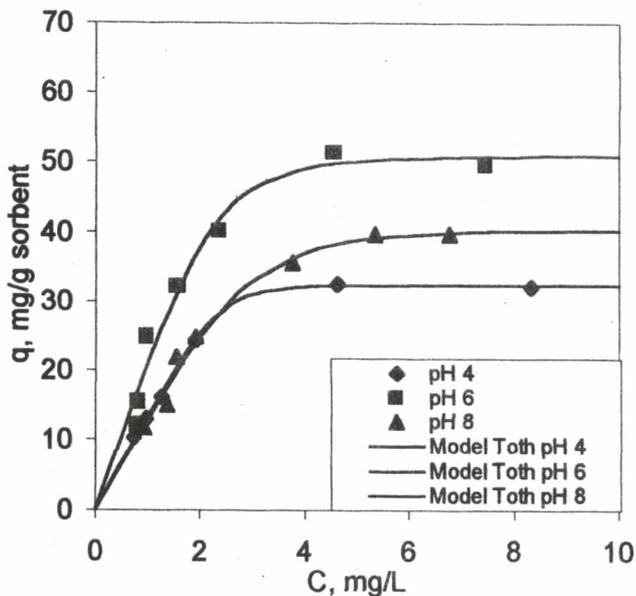
Isoterm	Konst.	pH 4	pH 6	pH 8
Freundlich	$k_F$	13.938	19.869	14.029
	$n$	2.080	1.729	1.609
	Ralat (%)	12.883	21.466	12.491
Ralat rerata (%)				15.613
Langmuir	$Q_{maks}$	52.502	143.093	90.836
	$b$	0.342	0.147	0.163
	Ralat (%)	6.837	19.733	10.410
Ralat rerata (%)				12.327
Sips	$Q_{maks}$	33.984	51.757	42.803
	$k_S$	0.671	0.673	0.372
	$m$	0.521	0.466	0.508
Ralat (%)	4.726	7.676	5.704	
Ralat rerata (%)				6.035
Toth	$Q_{maks}$	32.443	50.831	40.364
	$k_T$	0.406	0.409	0.320
	$t$	5.955	3.826	3.815
Ralat (%)	2.066	10.466	5.508	
Ralat rerata (%)				6.013

Jika membandingkan model Sips dan Toth dengan model Langmuir, dapat diambil kesimpulan bahwa biosorpsi mempunyai tingkat energi yang heterogen, sesuai dengan asumsi model Sips dan Toth.

Hasil pemodelan dapat dilihat pada gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Biosorpsi Cd dengan Model Isoterm Sips



Gambar 5. Biosorpsi Cd dengan Model Isoterm Toth

### Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Waktu kesetimbangan biosorpsi Cd oleh *A. niger* tercapai dalam waktu kurang lebih 8 jam, dengan proses berlangsung cepat yaitu 90 % total penjerapan terjadi pada 1 jam pertamanya.
2. Keasaman larutan untuk penjerapan maksimal tercapai pada pH 6

3. Kapasitas maksimum penjerapan jika dihitung dengan Isoterm Langmuir adalah 143,093 mg/g sorbent.
4. Model kesetimbangan Sips dan Toth paling sesuai untuk memprediksikan proses biosorpsi sistem tunggal, dengan ralat rata-rata masing-masing 6,035 % dan 6,013%
5. Proses biosorpsi Cd oleh *A. niger* terjadi secara kimia dengan tingkat energi yang heterogen.

### Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Ir. Wahyudi Budi Sediawan, SU., Ph.D., dan Bapak Ir. Suryo Purwono, MA.Sc., Ph. D., atas saran-sarannya. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada seluruh pihak yang telah membantu penelitian ini.

### Daftar Notasi

- b : konstanta isoterm Langmuir, L/mg  
 C : konsentrasi kesetimbangan Zn pada larutan, mg/L  
 CN : chitin  
 $k_F$  : konstanta isoterm Freundlich, (mg/g)(L/mg)<sup>n</sup>  
 $k_S$  : konstanta isoterm Sips, (L/mg)<sup>m</sup>  
 $k_T$  : konstanta isoterm Toth, (L/mg)<sup>t</sup>  
 m : konstanta isoterm Sips  
 n : konstanta isoterm Freundlich  
 q : kapasitas penjerapan Cd pada konsentrasi tertentu, mg/g sorben  
 $q_{maks}$  : kapasitas penjerapan maksimum Cd monolayer, mg/g sorben  
 t : konstanta isoterm Toth

### Daftar Pustaka

- [1] Volesky, B., "Biosorption for the Next Century", <http://www.mcgill.ca/biosorption>, 1999
- [2] PT Bina Karya cabang Semarang, "Laporan Akhir Pengukuran Kualitas Lingkungan Pertamina Unit Pengolahan IV Cilacap", Semarang, 2000, hal III-10-III-33
- [3] Gadd, G.M., "Biosorption", *Chemistry and Industry*, 13, 1990, hal 421-426.
- [4] Prasetya, I., "Pengambilan Ion Logam Berat dari Larutan secara Biosorpsi", *Media Teknik*, 2 & 3, 14, 1992, hal 98-101
- [5] Mawardi, Sugiharto, E., Mudjiran, H., dan Prijambada, I.D., "Biosorpsi Timbal oleh

Biomassa *Saccharomyces cerevisiae*", BPPS, 20, 1997, hal 203-213

[6] Tsezos, M. dan Volesky, B., "Biosorption of Uranium and Thorium", *Biotechnol. Bioeng.*, 23, 1981, hal 583-604

[7] Nur, A., Supranto, dan Rochmadi, "Model Kesetimbangan Biosorpsi Zn dengan *Aspergillus Niger*", *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses 2002*, Semarang, 2002, hal H4-1-H4-6

[8] Tsezos, M. dan Volesky, B., "The Mechanism of Uranium Biosorption", *Biotechnol. Bioeng.*, 24, 1982, hal 385-401

[9] Al-Duri, B., "A Review in Equilibrium in Single and Multicomponent Liquid Adsorption

System", *Review in Chemical Engineering*, 11, 1995, hal 101-143

[10] Ridha, F. N., "Multicomponent Adsorption Equilibria of Phenol and p-Chlorophenol from Water on Natural Zeolite", *Master Thesis*, Gadjah Mada University, Jogjakarta, 1999

[11] Do, D.D., "Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics", vol 1, Imperial College Press, London, 1998, hal 64-103

[12] Nurdin, "Biosorpsi Tembaga dan Krom oleh Biomassa *Aspergillus niger*", *Tesis Pascasarjana*, Universitas Gadjah Mada, 1998, Jogjakarta

[13] Bodner, M. G. dan Pardue, H. L., "Chemistry : an Experimental Science", John Wiley & Sons, New York, 1989, hal 681