

Blending Kitin - *Aspergillus niger* untuk Adsorpsi Ion Logam Cu(II)Blending Chitin - *Aspergillus niger* for Metal Ion Adsorption of Cu (II)¹⁾Hasri dan ²⁾Rizky Oktariani¹⁾ Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Makassar, Jl. Dg Tata Raya Makassar, Makassar 90224²⁾ Jurusan Kimia FMIPA Universitas Gadjah Mada

Email: hasriu@mail.ugm.ac.id

ABSTRAK

Telah dilakukan blending biomassa *Aspergillus niger*-kitin, untuk mempelajari kemampuan adsorpsi terhadap ion logam Cu(II). Studi diawali dengan pembuatan kitin dan produksi biomassa *Aspergillus niger*. Selanjutnya dilakukan blending. Karakterisasi adsorben hasil blending menggunakan FTIR, analisis sebelum dan setelah adsorpsi menggunakan SSA. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorben blending biomassa *Aspergillus niger* - kitin optimum, pH 4, waktu interaksi 60 menit, konsentrasi awal 200 mgL⁻¹. Laju adsorpsi 1,528 menit⁻¹. Kapasitas adsorpsi 6,73x10⁻⁴ molg⁻¹. Energi adsorpsi sebesar 18,321 kJmol⁻¹. Disimpulkan bahwa interaksi ion logam Cu(II) dengan adsorben adalah fisiosorpsi.

Kata kunci: Biomassa *Aspergillus niger*, Kitin, Adsorpsi, Ion Logam Cu(II)

ABSTRAK

Blending has been done *Aspergillus niger* biomass-chitin, to study the adsorption ability of the metal ions Cu (II). The study begins with the manufacture of chitin and biomass production of *Aspergillus niger*. Furthermore, the blending. Blending adsorbent characterization using FTIR results, analysis before and after adsorption using SSA. The results showed that the adsorbent blending *Aspergillus niger* biomass - the optimum chitin, pH 4, the interaction time of 60 minutes, the initial concentration of 200 mgL⁻¹. Adsorption rate of 1,528 min⁻¹. 6,73x10⁻⁴ adsorption capacity molg⁻¹. Adsorption energy of 18.321 kJmol⁻¹. It was concluded that the interaction of metal ions Cu (II) with an adsorbent is fisiosorpsi.

Keywords: *Aspergillus niger* biomass, Chitin, Adsorption, Cu (II) Metal Ion

PENDAHULUAN

Tembaga (Cu) adalah salah satu logam berat esensial yang keberadaannya dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh mikroorganisme pada proses metabolisme dan fisiologi. Namun ketika jumlahnya berlebih (di atas $0,1 \text{ mgL}^{-1}$) akan bersifat racun. Konsentrasi aman untuk air minum tidak lebih dari 1 mgL^{-1} . Keberadaan logam Cu pada limbah industri umumnya dalam bentuk ion bivalen Cu(II) sebagai *hydrolytic product*. Urutan toksisitas kation adalah $\text{Cd} > \text{Pb} > \text{Hg} > \text{Ag} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cr}$ (Suhendrayatna, 2001).

Beberapa industri seperti pewarnaan, kertas, minyak dan industri pelapisan akan melepaskan sejumlah Cu(II) yang berlebih dan tidak diharapkan. Kurangnya empaty pelaku industri maupun masyarakat dalam menjaga lingkungan sekitarnya menyebabkan dampak negatif berupa limbah Cu(II) yang berbahaya bagi kesehatan dan kerusakan lingkungan, baik berupa limbah cair, padatan maupun gas. Aplikasi beberapa metode dalam upaya meminimalisir keberadaan logam berat dalam limbah perairan, seperti pengendapan kimia, koagulasi, kompleksasi, ekstraksi pelarut, separasi dengan membran, pertukaran ion dan adsorpsi (Crist, *et al.*, 1992, Khoo and Ting, 2001). Namun metode adsorpsi merupakan metode alternatif yang efektif saat ini karena menggunakan peralatan sederhana dan relatif murah dibanding metode lainnya. Proses adsorpsi didasarkan atas interaksi ion logam dengan gugus fungsional adsorben.

Material yang dapat digunakan sebagai adsorben di antaranya bentonit, alumina silikat, karbon aktif, zeolit dan kitin. Kitin adalah bio-polimer secara kimiawi merupakan polimer poliasetamida-deoksi- β -D-glukosa. Kitin dapat digunakan untuk mengadsorpsi logam karena kemampuan gugus asetamida yang bertindak sebagai penukar ion. Umumnya kitin diperoleh dari isolasi limbah udang, kerang, kepiting dan sebagainya, limbah tersebut diolah atau dimanfaatkan kembali, sehingga memberikan nilai ekonomi yang jauh lebih tinggi. Kulit udang merupakan limbah yang mudah didapat dan melimpah, selama ini belum dimanfaatkan secara optimal. Pemanfaatan kitin sebagai adsorben logam berat cukup menjanjikan karena struktur kristal yang sangat keras/stabil dan tidak beracun (Muzzarelli, 1985; Muzzarelli dan Peter, 1997).

Di sisi lain pemanfaatan *Aspergillus niger* sebagai biosorben mengarah pada proses remediasi sebagai adsorben alternatif yang patut diperhitungkan dan melalui proses pemulihan (*recovery*), material ini dimungkinkan untuk dibuang dan ramah lingkungan (Ahalya dkk., 2004, Gamage dan Shahidi, 2007). Akumulasi logam disebabkan oleh dinding sel *Aspergillus niger* tersusun oleh polisakarida, protein dan lipid yang mengandung gugus fungsional seperti karboksilat, hidroksil, sulfhidril, fosfat dan amino, selain itu kemampuan adsorpsi tidak bergantung pada hidup matinya sel, karena menunjukkan kemampuan yang sama

(Gadd, 1990; Gadd dan White., 1993; Tobin dkk., 1994; Kapoor dan Viraraghavan., 1997; Hasri dan Mudasir, 2010), efisiensi penggunaan biomassa *Aspergillus niger* diyakini bahwa proses penyerapan logam Cu(II) tidak tergantung pada aktivitas metabolisme dalam sel dan dimungkinkannya menggunakan limbah biomassa *Aspergillus niger* yang dihasilkan dari industri fermentasi makanan secara berkesinambungan. *Aspergillus niger* sebagai biosorben ion logam Cu(II), diperoleh pH optimum 5 dengan kapasitas adsorpsi 24 mgg^{-1} (Nurdin, 1998). Penggunaan biomassa *Cunninghamella echinulata* juga telah digunakan mengadsorpsi ion logam Cu(II) dalam waktu 15 menit dengan konsentrasi awal 200 mgL^{-1} (El-Sayed dan El-Morsy, 2004). Namun demikian penggunaan *Aspergillus niger* sebagai biosorben sendiri sangat rentan terhadap degradasi biologi, secara teknis sangat sulit dalam pemisahan dari larutannya (Vijayaraghavan dkk., 2007; Hasri, dkk., 2011). Oleh karena itu diperlukan pengembangan/modifikasi dalam mengatasi hal tersebut. Penelitian ini melakukan blending biomassa *Aspergillus niger*-kitin yang selama ini keduanya hanya digunakan secara sendiri. Kombinasi keduanya akan memberikan alternatif solusi dalam memanfaatkan limbah secara optimal dan berdaya guna.

METODE PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan; *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) untuk identifikasi gugus fungsi, analisis sampel sebelum dan setelah adsorpsi menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA), *hotplate*, stirrer, kertas saring, neraca analitik, pHmeter, botol plastik, oven dan perangkat alat gelas.

Bahan yang digunakan adalah limbah cangkang udang, biomassa *Aspergillus niger*, KCl 0,2 M, HCl 37% (pekat), Na_2HPO_4 0,05 M, NaOH 0,2 M, KH_2PO_4 0,1 M, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0,025 M, aquades, CuSO_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{H}_3$ 0,1 M dan $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M.

B. Prosedur Kerja

1. Sintesis kitin dan *Aspergillus niger*

Isolasi limbah udang membentuk kitin mengacu pada metode No *et al.*, 1989. Serbuk kitin yang diperoleh dicuci dengan aquadest sampai netral, disaring kemudian dikeringkan dalam oven sampai diperoleh berat konstan. Biomassa *Aspergillus niger* hasil perbanyakan dibilas aquadest dikeringkan pada suhu 60°C dalam oven, dihaluskan dengan ukuran mesh yang diinginkan.

2. Blending *Aspergillus niger* - kitin

Biomassa *Aspergillus niger* – kitin diblending dengan variasi berat adsorben 0% - 10% (b/b). Masing-masing variasi ditambahkan aquadest secukupnya dan distirer selama 6 jam pada suhu kamar. Campuran disaring

kemudian dikeringkan pada suhu 70°C sampai diperoleh berat tetap.

3. Adsorpsi ion logam Cu(II)

Variasi pH; Sebanyak 0,001L larutan Cu(II), konsentrasi 50 mgL⁻¹, diinteraksikan dengan adsorben 100 mg selama 120 menit, pHnya diatur sedemikian sehingga pH larutan berturut-turut menjadi 1 sampai 6. Adsorben kemudian disaring dan filtrat yang diperoleh diukur dengan SSA. pH optimum yang diperoleh digunakan untuk optimasi selanjutnya.

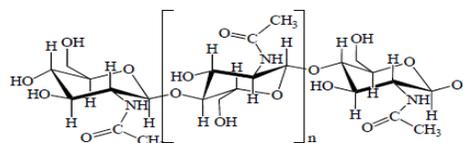
Waktu interaksi; Sebanyak 100 mg adsorben diinteraksikan dengan 0,001L larutan Cu(II), konsentrasi 50 mgL⁻¹ pada pH optimum. Waktu interaksi berturut-turut 10 sampai 120 menit. Filtrat yang diperoleh diukur dengan SSA. Waktu optimum yang diperoleh digunakan untuk optimasi selanjutnya.

Variasi konsentrasi; Sebanyak 100m g adsorben diinteraksikan dengan 0,001 L larutan Cu(II) dengan variasi konsentrasi awal larutan berturut-turut 50 sampai 300 mgL⁻¹ menggunakan pH dan waktu interaksi optimum. Filtrat yang diperoleh diukur dengan SSA.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Isolasi limbah kulit udang membentuk kitin dilakukan melalui tahap deproteinasi dan demieralisasi. Tahap deproteinasi berfungsi menghilangkan protein dalam kulit udang, dan tahap demineralisasi untuk menghidrolisis lemak, melarutkan garam kalsium, dan unsur-unsur

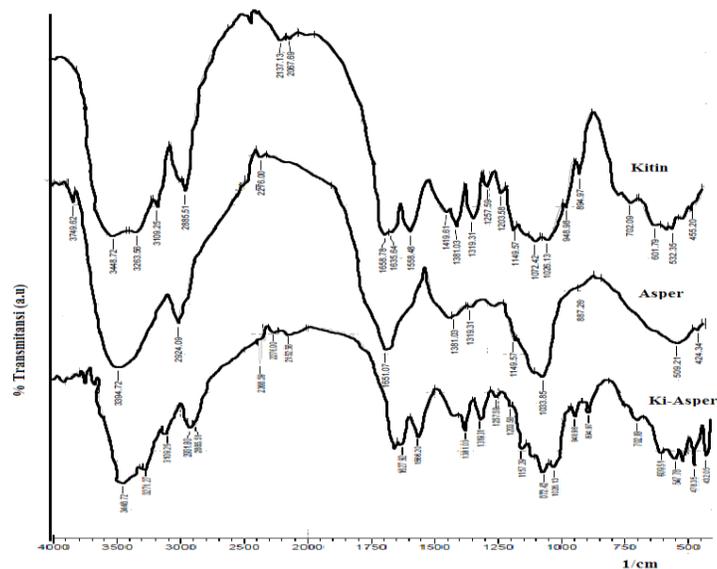
mikroanorganik lain yang terkandung dalam kulit udang. Serbuk kitin yang diperoleh, biomassa *Aspergillus niger* dan adsorben hasil blending selanjutnya dikarakterisasi dengan FTIR.



Gambar 1. Struktur kitin

Hasil optimasi blending kitin-*Aspergillus Niger* dalam mengadsorpsi ion logam Cu(II) diperoleh persentase optimum sebesar 0,8%. diduga hal ini terjadi karena interaksi yang signifikan antara sisi aktif kitin-*Aspergillus niger* dengan ion logam Cu(II). Peningkatan adsorpsi terjadi pada 0,4% sampai 0,8%. Setelah mencapai titik optimum, kemampuan kitin-*Aspergillus niger* mengadsorpsi ion logam Cu(II) mengalami penurunan, penurunan akibat adsorben telah jenuh dan telah mencapai kesetimbangan.

Berdasarkan Gambar 2 Karakterisasi hasil blending untuk mengetahui perubahan/ pergeseran gugus fungsi adsorben. Tampak peak pada bilangan gelombang 3100-3700 cm⁻¹ menunjukkan keberadaan molekul H₂O, akibat vibrasi ulur O-H yang terikat melalui ikatan hidrogen baik pada kitin, biomassa maupun setelah dilakukan blending dan peak pada 1600- 1700 cm⁻¹ merupakan vibrasi tekuk H-O-H (Hongping, *et. al.*, 2004).

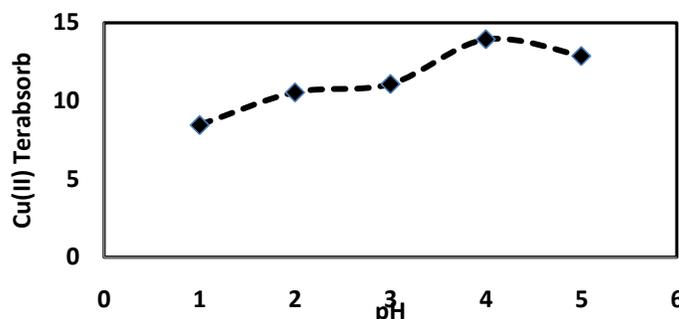


Gambar 2. Spektra Kitin, *Aspergillus niger* dan Kitin-*Aspergillus niger*

Secara umum ketiga spektra memiliki peak serupa dan tidak tampak perubahan bilangan gelombang yang signifikan, namun ada beberapa puncak yang mengalami pergeseran peak setelah dilakukan blending yaitu bilangan gelombang 3394 cm^{-1} ke 3449 cm^{-1} . Dari 3263 ke 3271 cm^{-1} Pergeseran peak ke arah bilangan gelombang yang lebih besar menunjukkan adanya kenaikan energi vibrasi. Meningkatnya energi vibrasi sebagai indikasi adanya interaksi yang lebih kuat antara kitin dengan biomassa. Selain pergeseran peak, tampak peak baru pada bilangan gelombang 1157 cm^{-1} dan 547 cm^{-1} . Menunjukkan adanya vibrasi ulur N-H kitin, artinya secara kualitatif kitin

telah berinteraksi dengan biomassa. Peak 3448.5 cm^{-1} menunjukkan vibrasi alifatik O-H, untuk peak 3271 cm^{-1} dan 3109 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur simetris dan asimetri N-H dari gugus asetamida. Peak serapan pada 2931 cm^{-1} merupakan stretching C-H dari CH_3 , didukung oleh peak pada 1380 cm^{-1} , adalah khas untuk vibrasi tekuk dari $-\text{CH}_3$. Peak pada 1658.7 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur C=O dari asetamida ($-\text{NHCOCH}_3$). Karakteristik lain peak pada 1157 cm^{-1} sebagai vibrasi C-O polisakarida dan peak pada 1026 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur dari $-\text{C-O-C-}$ dari cincin glukosamina.

1.pH Adsorpsi



Gambar 3. Kurva pH Kitin - *Aspergillus niger* Blend

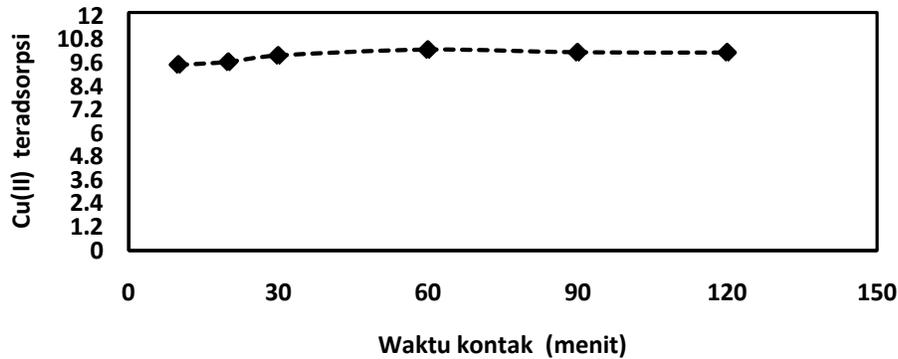
Gambar 3 menunjukkan bahwa jumlah adsorpsi ion logam Cu(II) makin meningkat seiring meningkatnya pH, adsorpsi optimum terjadi pada pH 4 selanjutnya cenderung terjadi penurunan adsorpsi. Pada pH rendah, jumlah ion H^+ dalam larutan cukup banyak sehingga terjadi kompetisi antara ion logam Cu dengan H^+ dalam berinteraksi dengan situs aktif kitin-*Aspergillus niger*. Pada pH rendah, situs aktif adsorben terprotonasi yang menyebabkan situs aktif adsorben bermuatan parsial positif. Akibatnya, pada pH rendah (suasana asam) maka terjadi tolak menolak antara situs aktif adsorben dengan ion logam Cu(II) yang bermuatan positif. Hal ini mengakibatkan jumlah ion logam Cu(II) yang teradsorpsi juga semakin sedikit.

Pada pH yang lebih tinggi setelah pH optimum, jumlah ion logam Cu(II) yang teradsorpsi mengalami penurunan. Hal ini dimungkinkan karena pada pH yang semakin tinggi, ion logam Cu(II) mengalami pengendapan membentuk $Cu(OH)_2$ akibatnya jumlah ion logam

Cu(II) dalam larutan semakin sedikit dan peluang teradsorpsi oleh adsorben semakin kecil. Secara teoritis endapan $Cu(OH)_2$ akan mulai terbentuk pada pH 6,6. Proses adsorpsi dalam penelitian ini mencapai titik optimum pada pH 4, diketahui bahwa adsorpsi maksimum ion logam Cu(II) dalam medium air terjadi pada pH 4-6 (Oscik, 1982 dan Pearson, 1968).

2. Waktu kontak

Pengaruh waktu kontak dilakukan untuk mengetahui waktu optimum yang diperlukan adsorben kitin - *Aspergillus niger* mengadsorpsi ion logam Cu(II). Pada gambar 4 tampak bahwa pada awal kontak, yaitu 10, 20, 30 dan 60 menit pertama terjadi adsorpsi cukup tinggi dan sangat singkat. Hal ini karena jumlah situs aktif adsorben cukup banyak sehingga frekuensi terjadinya ikatan juga cukup tinggi. Selain itu *Aspergillus niger* merupakan biomassa mati, sehingga penyerapan logam tidak bergantung pada proses metabolisme, melainkan melalui mekanisme fisika-kimia seperti adsorpsi, pertukaran ion dan pembentukan kompleks.

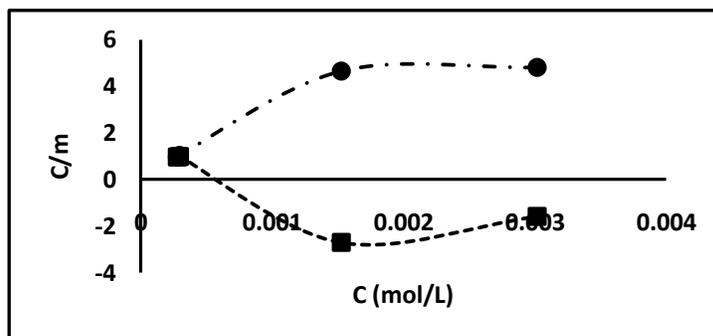


Gambar 4. Kurva Waktu Kontak Kitin- *Aspergillus niger* Blend

Proses penyerapan yang cepat disebabkan oleh luas permukaan bidang sentuh adsorben. Dengan bertambahnya waktu kontak, jumlah situs aktif makin berkurang hingga terjadi kesetimbangan hal ini mengindikasikan bahwa situs aktif telah jenuh, adsorpsi cenderung tetap meskipun penambahan waktu kontak. Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu kontak optimum yang dibutuhkan kitin-*Aspergillus niger* mengadsorpsi logam Cu(II) terjadi pada menit ke 60. Data waktu kontak selanjutnya diolah untuk menentukan kinetika adsorpsi yang bertujuan untuk melihat laju adsorpsi dan konstanta kesetimbangan adsorpsi ion logam Cu(II) oleh kitin - *Aspergillus niger*. Dengan menggunakan persamaan kinetika Langmuir-Hinshelwood diperoleh tetapan laju adsorpsi sebesar $1,528 \text{ menit}^{-1}$.

3. Kapasitas Adsorpsi

Kapasitas adsorpsi adsorben kitin-*Aspergillus niger* dalam mengadsorpsi ion logam Cu(II) pada suhu konstan dapat diketahui dengan menginteraksikan adsorben kitin-*Aspergillus niger* dengan ion logam Cu(II) berbagai konsentrasi. Pada permukaan adsorben terdapat sejumlah situs aktif yang sebanding dengan luas permukaan adsorben. Masing-masing situs aktif dapat mengadsorpsi satu molekul adsorbat. Apabila situs aktif adsorben belum jenuh dengan molekul teradsorbat, maka kenaikan konsentrasi adsorbat selalu disertai dengan kenaikan jumlah ion logam Cu(II) teradsorpsi. Apabila situs aktif adsorben sudah jenuh dengan molekul adsorbat, maka kenaikan konsentrasi adsorbat relatif tidak meningkatkan jumlah ion logam Cu(II) yang teradsorpsi (Oscik, 1982).



Gambar 5. Kurva Kapasitas Adsorpsi - *Aspergillus niger* blend

Hasil optimasi menunjukkan bahwa Pada konsentrasi 50-100 ppm, tidak terdapat perbedaan yang signifikan pada jumlah ion logam Cu(II) yang teradsorpsi, karena situs aktif kitin - *Aspergillus niger* masih mampu mengadsorpsi ion logam Cu(II) secara optimal. Karena situs aktif kitin - *Aspergillus niger* masih cukup berpeluang untuk berinteraksi dengan ion logam Cu(II), Konsentrasi optimum yang diperlukan kitin - *Aspergillus niger* sebesar 200 mgL^{-1} . Pada konsentrasi 300 mgL^{-1} adsorben kitin - *Aspergillus niger* telah jenuh. Data optimasi konsentrasi awal selanjutnya digunakan untuk menentukan kapasitas adsorpsi dan tetapan kesetimbangan dengan menggunakan persamaan adsorpsi Isoterm Langmuir.

Kapasitas adsorpsi kitin - *Aspergillus niger*, yaitu $6,73 \times 10^{-4} \text{ molg}^{-1}$, dengan linearitas $R = 0,804$, untuk kitin diperoleh kapasitas adsorpsi $-9,42 \times 10^{-4} \text{ molg}^{-1}$ dengan linearitas $R = 0,549$. Tampak bahwa kapasitas adsorpsi kitin - *Aspergillus niger* lebih besar dibanding kitin, hal ini memperkuat bahwa biomassa *Aspergillus niger* mampu meningkatkan kemampuan adsorpsi kitin setelah dilakukan blending,

karena kedua adsorben memiliki situs aktif yang mampu mengikat ion logam Cu(II). Dari hasil penelitian, diperoleh energi adsorpsi sebesar $18,321 \text{ kJmol}^{-1}$, maka dapat disimpulkan bahwa penyerapan terjadi secara fisisorpsi. Penyerapan secara fisisorpsi terjadi apabila energi adsorpsi $< 20,92 \text{ kJmol}^{-1}$, sedangkan penyerapan secara kemisorpsi terjadi apabila energi adsorpsi $> 20,92 \text{ kJmol}^{-1}$.

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Adsorben hasil blending kitin - *Aspergillus niger* dapat digunakan untuk mengadsorpsi ion logam Cu(II) dengan persentase blending 0,8% (b/b), pH 4, waktu kontak 60 menit. Kinetika adsorpsi mengikuti persamaan Langmuir-Hinshelwood. Energi adsorpsi sebesar $18,321 \text{ kJ/mol}$, adsorpsi terjadi secara fisisorpsi.

B. SARAN

Perlu dilakukan teknik imobilisasi yang lain atau menggunakan interaksi ion logam yang berbeda atukah menggunakan material blending lain sebagai pembanding untuk mengetahui efektivitas adsorben.

DAFTAR PUSTAKA

- Ahalya, N., Ramachandra, T. V., and Kanamad,i R. D ., 2004, Bangalore, India Centre for Ecological Science, Indian Institute of Science.
- Crist, R. H., Oberholser, K. and Mc Garrity, J., 1992, *Environt, Sci, Technol*, 26: 496-502.
- Darmono, 1995, *Logam dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup*, UI-Press, Jakarta.
- El-Sayed M., El-Morsy., 2004, *Mycologia*, 1183-1189.
- Gadd, G. M. and White, C., 1993, *Tibtech*, 11: 353-359.
- Gadd, G.M., 1990, *Chem. And, Ind.*, 13: 421-426.
- Gamage, A., and Shahidi, F., 2007, *Food Chemistry*, 104: 989–996.
- Hasri, Mudasir, 2010, Laporan Penelitian Hibah Multi tahun Universitas Negeri Makassar.
- Hasri, Mudasir, Aprilita N. H., 2011, Laporan Penelitian Hibah Doktor Uiversitas Gadjah Mada Jogjakarta.
- Hongping, He, Frost L. R., and Zhu Jianxi, 2004. *Moleciler and Biomolekuler spectroscopy* , 60 *Elsivier*.
- Kapoor, A. and Viraraghavan, T., 1997, *Bioresource Tech*, 61: 221-227.
- Khoo, K.M., and Ting, Y.P., 2001. *J. Biochem. Eng*, 8:51-59.
- Muzzarelli dan M. G. Peter, 1997, European Chitin Society, Italy.
- Muzzarelli, R. A. A., 1985, Acad. Press Inc, Orlando, San Diego.
- No, H.K., Mayers, S.P. and Lee, K.S. 1989. *J. Agric. Food Chem.*, 37, 3: 575–579.
- Nurdin. 1998. Tesis, Program Pascasarjana Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Oscik, J., 1982, John Wiley and Sons, New York.
- Pearson, R.G., 1968, *J.Chem.Edu.*, 45:581-701.
- Suhendrayatna, 2001, Seminar Bioteknologi untuk Indonesia Abad 21.
- Tobin, J. M., White, C. dan Gadd, G. M., 1994, *J. Ind. Microbiol.*, 13:126-130.