

KINETIKA BIOSORPSI Cr(VI) DALAM LARUTAN MENGUNAKAN BIOMASSA *Phanerochaete chrysosporium*

BIOSORPTION KINETICS OF Cr(VI) By *Phanerochaete chrysosporium* BIOMASS

Soeprijanto*, Ryan Fabella, dan Bambang Aryanto
Jurusan Teknik Kimia-FTI ITS
*e-mail: soeprijanto@chem-eng.its.ac.id

Abstract

The aims of this research were to study the ability of *Phanerochaete chrysosporium* biomass to adsorb metal ion of Cr(VI), to obtain equilibrium data concentrations and biosorption kinetics. *P. chrysosporium* was incubated in a sterilized liquid media of peptone 12.5 g/L and 50 g/L glucose at 35°C for 6 days. The obtained biomass culture was treated with NaOH 0.5 N, and then boiled for 15 minutes. A variety of biomass concentrations were mixed with 200 mg Cr(VI)/L in erlenmeyer flasks and vibrated by a shaker at 300 rpm during 0-200 minutes. Cr(VI) concentrations were measured using a spectrophotometer at 540 nm. The results showed that the maximum capacity of biosorption was approximately 5.13 mg/g. Estimation of biokinetic parameter, k_1 was 0.015 minute⁻¹ with a correlation coefficient of 0.91. It was concluded that the amount of *P. chrysosporium* biomass affected the equilibrium concentrations of Cr(VI) ions. The biosorption kinetics of Cr(VI) ion followed the equation of first order reaction.

Keywords: *P. chrysosporium* biomass, Cr(VI) ion, kinetic biosorption, first order reaction

1. PENDAHULUAN

Kontaminasi air oleh logam berat beracun melalui pembuangan air limbah oleh aktivitas industri merupakan isu yang utama di dalam lingkungan. Industri seperti pertambangan, *electroplating*, proses logam, tekstil, dan baterai merupakan sumber utama kontaminasi logam berat di lingkungan. Kecepatan pertumbuhan industri telah memberikan dampak serius terhadap penyebaran logam berat beracun di dalam aliran air. Kegiatan-kegiatan ini menyebabkan polusi pada badan air, terutama sungai.

Senyawa khrom mempunyai banyak aplikasi pada industri seperti di dalam industri *metalurgi*, *electroplating*, dan *refractory*. Penggunaan senyawa khrom yang luas di dalam industri mengakibatkan senyawa ini ditemukan di lingkungan sebagai limbah cair, padat, dan gas. Limbah ini dapat menyebabkan dampak negatif di lingkungan. Khrom dapat berada dalam beberapa bentuk

senyawa kimia, yang mempunyai bilangan oksidasi antara 0 sampai 6. Tetapi, hanya khrom trivalen dan heksavalen yang cukup stabil terdapat di lingkungan. Kedua spesies ini sangat berbeda di dalam sifat-sifat fisikokimia juga sifat-sifat reaktivitas kimia dan biokimianya.

Dalam proses biokimia, logam berat tidak dapat dimetabolisme dan dibioakumulasi di dalam organ tubuh makhluk hidup. Logam-logam beracun ini dapat bergerak ke rantai biologis sehingga mencapai ke manusia dan akan menyebabkan sakit yang kronis dan akut. Keracunan logam berat dapat menghasilkan kerusakan atau cacat mental dan fungsi saraf pusat, kerusakan komposisi darah, paru-paru, ginjal, hati, dan organ-organ tubuh penting yang lain.

Khrom (III) dianggap sebagai *trace element* yang diperlukan oleh tubuh manusia dan peranannya meliputi mengendalikan glukosa dan metabolisme lipida. Namun khrom (VI)

juga diketahui dapat meningkatkan resiko terkena kanker paru-paru, pernafasan, dan pencernaan. Diketahui pula bahwa senyawa khrom (VI) sangat mudah larut dan *mobile* sedangkan khrom (III) hanya dapat larut pada kondisi tertentu.

Penyisihan logam berat pada air limbah dapat dilakukan dengan proses-proses biologi, fisika, dan kimia. Proses tersebut meliputi presipitasi, koagulasi, proses membran, penukar ion, dan adsorpsi. Pengolahan secara biologis dapat dilakukan dengan cara memanfaatkan kemampuan mikroorganisme dalam mengakumulasi logam berat. Biosorpsi dapat dimanfaatkan dalam mengurangi logam berat dalam air limbah. Proses yang terlibat dalam biosorpsi meliputi adsorpsi, *chelation*, kompleksasi, *ion exchange* dan mikropresipitasi. Proses biosorpsi logam dapat terjadi karena adanya kompleksitas ion logam yang bermuatan positif dengan pusat aktif yang bermuatan negatif pada permukaan dinding sel atau dalam polimer ekstraseluler. Polimer-polimer ekstraseluler tersebut seperti protein dan polisakarida sebagai sumber gugus fungsi yang berperan penting dalam mengikat ion logam. Proses penyerap ini berlangsung cepat dan terjadi pada sel hidup maupun sel yang telah mati (Volesky, 2000).

Biosorpsi juga terjadi karena adanya peristiwa pertukaran ion di mana ion monovalen dan divalen seperti Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ pada dinding sel digantikan oleh ion-ion logam berat (Suhendrayatna, 2001). Jamur merupakan mikroorganisme bersel banyak, hidup secara aerobik, nonfotosintetik kemoheterotrof, dan termasuk eukariotik. Mikroba ini menggunakan senyawa organik sebagai substrat dan bereproduksi secara aseksual dengan spora. Kebutuhan metabolismenya sama seperti bakteri, namun membutuhkan lebih sedikit nitrogen serta dapat tumbuh dan berkembang biak pada pH rendah. Ukuran jamur lebih besar daripada

bakteri tetapi mempunyai karakteristik pengendapan yang buruk. Oleh karena itu mikroorganisme ini tidak disukai dalam proses *activated sludge* (lumpur aktif).

Akhir-akhir ini penelitian pemanfaatan biomassa banyak difokuskan pada kemampuan penyerapan ion-ion logam berat. Hal ini dilakukan dalam pencarian teknologi yang efektif dan ekonomis untuk mengolah air limbah logam berat. Kapasitas penyerapan logam oleh beberapa biomassa tersebut terbukti lebih efektif dibandingkan dengan penukar ion komersial. Biomassa yang banyak dijumpai di alam mempunyai potensi sangat besar untuk dikembangkan sebagai adsorban alternatif di masa mendatang. Indonesia mempunyai keragaman flora dan fauna yang besar. Banyak sumber biomassa yang dapat langsung diperoleh dari alam misalnya ganggang, jamur, bakteri, dan gambut yang jumlahnya sangat melimpah. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui jenis-jenis biomassa yang dapat dimanfaatkan sebagai penyerap ion logam berat.

Bakteri seperti jenis *Bacillus*, *Citrobacter*, dan *Azotobacter* mempunyai kemampuan yang baik dalam menyerap ion-ion logam. Kapoor dan Viraraghava (1997) menyatakan bahwa *Aspergillus niger* dapat menyisihkan logam Pb, Ni, dan Cd sampai mendekati 100%. Peneliti lain, Sing dan Yu (1998) menggunakan jamur *P. chrysosporium* untuk mengadsorpsi logam Cu(II) dengan pH optimum 6,0. Penyerapan logam Cr(VI) menggunakan *Rhizopus nigricans* dengan pH optimum 6. Hal ini disebabkan pada pH rendah terjadi proses desorpsi pada larutan Cr(VI).

Tujuan penelitian ini adalah mempelajari kemampuan jamur *P. chrysosporium* dalam menyerap ion logam berat Cr(VI). Selain itu penelitian ini juga bertujuan mendapatkan konsentrasi keseimbangan biosorpsi dan mendapatkan parameter kinetika biosorpsi.

2. METODOLOGI

Bahan-bahan kimia

Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah asam klorida, asam nitrat, dekstrose, kalium dikromat, soda api, PDA, pepton, YEPD. Larutan ion khrom dengan konsentrasi 200 mg/L dibuat dengan melarutkan garam $K_2Cr_2O_7$ dalam akuades. Pengaturan terhadap pH menggunakan larutan soda api 1 N dan asam klorida 1 N.

Mikroorganisme

Strain *P. chrysosporium* diperoleh dari Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya. Jamur ini ditumbuhkan pada media cair yang mengandung peptone 12,5 g/L dan glukosa 50 g/L. Biakan jamur diinkubasi pada suhu 35°C selama 6 hari. Hasil biomassa *P. chrysosporium* kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu sekitar 100°C sampai diperoleh berat konstan.

Biosorpsi Secara Batch

Dibuat larutan ion logam Cr(VI) dari garam $K_2Cr_2O_7$ dengan konsentrasi 200 mg Cr(VI) /L sebanyak 100 mL dalam labu erlenmeyer. Kemudian larutan tersebut dikontakkan dengan biomassa *P. chrysosporium* pada shaker 300 rpm dengan variasi konsentrasi antara 4-8 g/L dan waktu kontak 0-200 menit. Sebelum proses, biomassa dikontakkan terlebih dahulu dengan larutan NaOH 0,5 N dan dipanaskan selama beberapa menit. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan kotoran-kotoran yang ada pada permukaan, seperti lemak, protein, dan polisakarida sehingga akan membuka rongga pori-pori. Selanjutnya larutan campuran digoyang dengan shaker dan kemudian dipisahkan dengan centrifuge. Biomassa kemudian dicuci dengan akuades sampai air bekas cucian mendekati netral (Soeprijanto, Aryanto, dan Fabella, 2004).

Pengukuran Konsentrasi Ion Logam Khrom

Sampel yang berupa suspensi dipisahkan dari padatnya dengan cara centrifugasi pada kecepatan 5000 rpm selama 15 menit. Konsentrasi ion Cr(VI) pada supernatan yang diperoleh dianalisis dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 540 nm (Soeprijanto, Aryanto, dan Fabella, 2004).

Ion logam Cr(VI) yang terserap dalam biomassa, q_e untuk biosorpsi isothermal diukur seperti berikut ini:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{1000W}, \text{mg/g} \quad (1)$$

dengan q_e kapasitas biosorpsi (mg Cr(VI) /g biomassa). V adalah volume larutan dalam labu erlenmeyer dengan kontak batch (mL). C_i adalah konsentrasi mula-mula ion Cr(VI) dalam larutan (mg/L). C_e adalah konsentrasi keseimbangan ion Cr(VI) dalam larutan (mg/L) dan W adalah massa sel (g).

Estimasi Parameter Kinetik

Biosorpsi ion logam melibatkan proses *chemisorpsi*, yang dapat mengendalikan laju kecepatan reaksi. Analisis kinetika didasarkan pada kinetika reaksi terutama *pseudo order* pertama atau mekanisme *pseudo order* pertama bertingkat. Untuk meneliti mekanisme adsorpsi, konstanta kecepatan reaksi sorpsi kimia untuk ion-ion logam, digunakan persamaan sistem *pseudo order* pertama oleh Lagergren (Zhang *et al.*, 1998), dan mekanisme *pseudo order* kedua. Persamaan ini digunakan untuk menguji data percobaan dari konsentrasi awal, suhu, dan berat ion-ion logam dalam larutan pada pH 6. Kecepatan reaksi ordo pertama *chemisorpsi* adalah berikut ini:

$$-\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

dengan q_e adalah jumlah Cr(VI) yang diadsorpsi (mg/g) pada waktu keseimbangan. q_t adalah jumlah Cr(VI) yang diadsorpsi pada

waktu t (menit). k_1 adalah konstanta kecepatan adsorpsi (menit⁻¹). Integrasi persamaan ini dengan kondisi batas $t = 0$ sampai $t = t$ dan $q_t = q_t$, memberikan:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

dengan menggunakan regresi linier dan mengalurkan $\ln(q_e - q_t)$ terhadap t diperoleh konstanta k_1 . Kecepatan reaksi ordo kedua proses *chemisorpsi* adalah berikut ini:

$$-\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Integrasi persamaan ini dengan kondisi batas $t = 0$ sampai $t = t$ dan $q_t = 0$ sampai $q_t = q_t$, memberikan persamaan sebagai berikut:

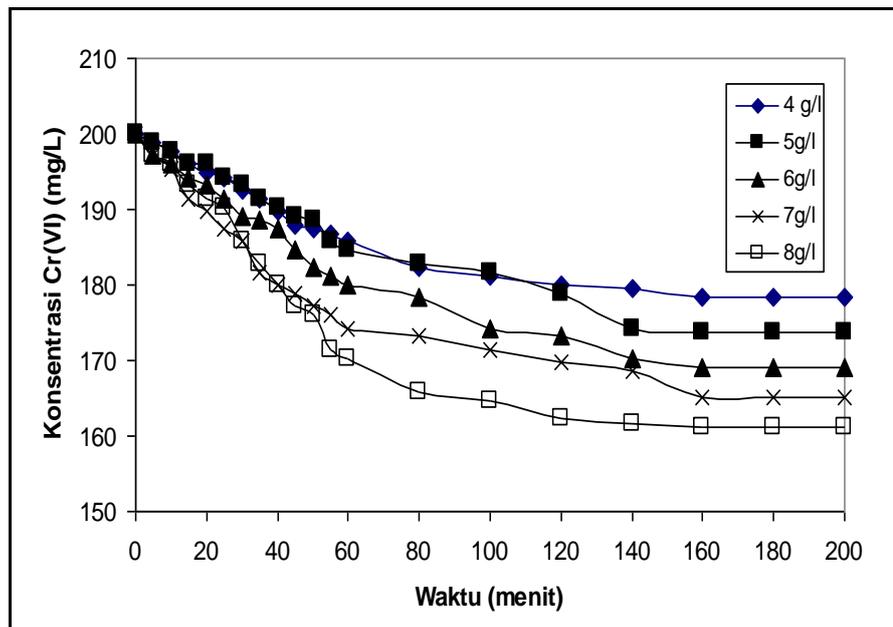
$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (5)$$

dengan k_2 konstanta keseimbangan ordo kedua *chemisorpsi* (g/mg.menit). Jika kinetika biosorpsi ordo kedua dapat digunakan, pengaluran $1/(q_e - q_t)$ terhadap t seharusnya menunjukkan hubungan yang linier. Nilai parameter-parameter ini, k_1 dan k_2 dapat diestimasi menggunakan *packed software excell*.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Konsentrasi Keseimbangan Ion Logam Cr(VI)

Gambar 1 menunjukkan hubungan antara banyaknya biomassa yang ditambahkan dan konsentrasi keseimbangan ion Cr(VI) setelah mencapai keadaan seimbang, C_e . Konsentrasi awal larutan ion Cr(VI) yang digunakan sebesar 200 mg/L, dan waktu biosorpsi yang dicapai pada keadaan seimbang adalah sekitar 160 menit.



Gambar 1. Hubungan antara Konsentrasi Keseimbangan Cr(VI) terhadap Berbagai Konsentrasi Awal Biomassa.

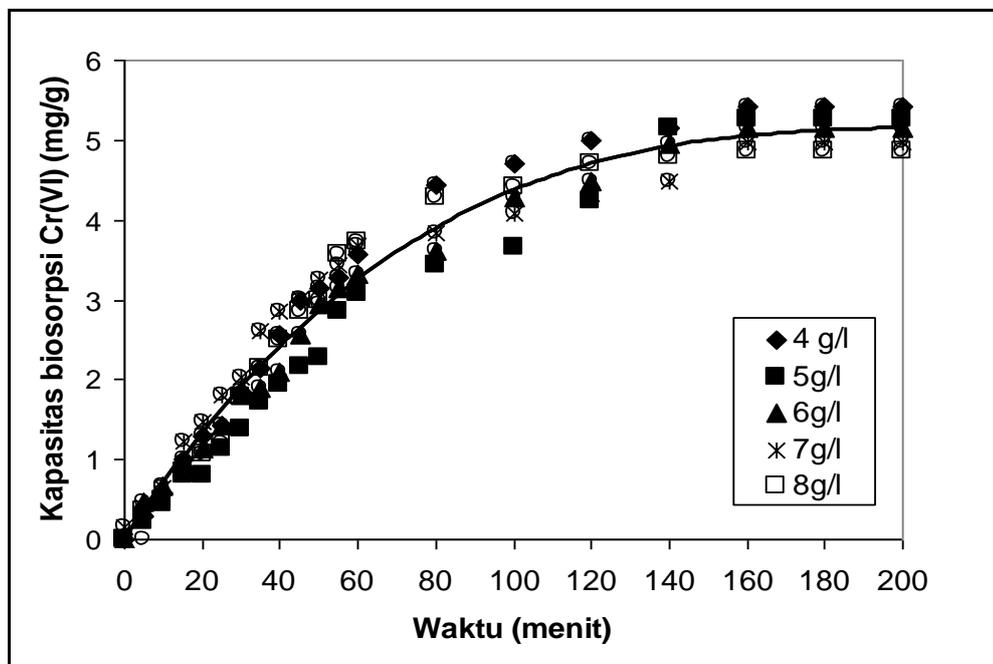
Hasil percobaan menunjukkan bahwa besarnya konsentrasi keseimbangan ion logam Cr(VI) pada setiap proses biosorpsi sangat tergantung pada banyaknya biomassa (*biosorbent*) yang dikontakkan

dalam larutan. Semakin banyak biosorben yang dikontakkan dalam larutan, semakin besar ion Cr(VI) yang terserap dan konsentrasi akhir (keseimbangan) ion Cr(VI) akan semakin kecil.

Kapasitas Biosorpsi Ion Logam Cr(VI)

Gambar 2 menunjukkan profil kapasitas biosorpsi logam berat khrom heksavalen. Biosorpsi ion khrom secara sempurna dapat dicapai dalam waktu 160 menit kontak dengan biosorben. Kapasitas biosorpsi maksimum dapat dicapai sebesar 5,13 mg Cr(VI)/g biomassa. Hasil penelitian ini lebih kecil bila dibandingkan dengan percobaan yang dilakukan oleh beberapa peneliti terdahulu. Soeprijanto, Elsony, dan Sulistyowati (2005) menggunakan biomassa *Saccharomyces cerevisiae* menghasilkan kapasitas biosorpsi maksimum sebesar 19,47 mg Cr(VI)/g biomassa. Zetic *et al.* (2001) menumbuhkan *yeast* dengan pengaruh

penambahan ion Cr(III) dan jumlah Cr(III) yang teradsorpsi adalah 0,045 mg/g biomassa. Tobin, Cooper, dan Bhaskar (1984) menggunakan jamur *Rhizopus arrhizus* dengan kapasitas biosorpsi sebesar 31 mg Cr/g biomassa. Liu, Lam, dan Fang (2001) menggunakan *Extracellular Polymeric Substances* (EPS) yang menghasilkan kapasitas maksimum sebesar 250 mg $\text{CrO}_4^{2-}/\text{g}$. Liu dan Tang (1999) menggunakan resin dengan kapasitas biosorpsi sebesar 87 mg/g. Wase, Forster, dan Ho (1997) menggunakan *peat* dan karbon aktif sebagai adsorben yang mempunyai kemampuan kapasitas adsorpsi sebesar 250 mg $\text{CrO}_4^{2-}/\text{g}$.



Gambar 2. Kapasitas Biosorpsi Ion Logam Cr(VI) Menggunakan Biomassa *P. chrysosporium* Selama Periode Operasi.

Estimasi Parameter Biokinetik Biosorpsi

Regresi linier dengan memplotkan $\ln(q_e - q_t)$ terhadap t dari persamaan (3) akan menghasilkan konstanta k_1 yang merupakan slope dari persamaan linier tersebut. Sedangkan untuk mendapatkan konstanta k_2 diperoleh dari persamaan (5) dengan mengalurkan $1/(q_e - q_t)$ terhadap t yang merupakan garis lurus. Hasil perhitungan konstanta-konstanta dari kedua persamaan

dan nilai koefisien korelasi (R^2) ditunjukkan pada Tabel 1.

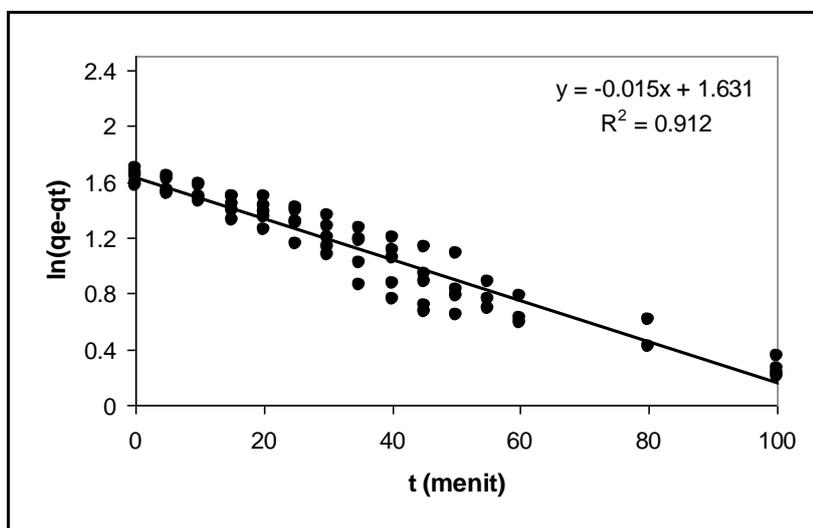
Hasil-hasil percobaan menunjukkan bahwa kinetika biosorpsi ion logam dalam larutan mengikuti persamaan reaksi ordo pertama. Hal itu dikarenakan persamaan tersebut mempunyai nilai koefisien korelasi (R^2) yang tinggi sebesar 0,91 (Gambar 3). Sedangkan untuk persamaan reaksi ordo kedua didapatkan

nilai (R^2) sebesar 0,78 (Gambar 4). Nilai ($R^2 = 0,91$) yang cukup tinggi ini menunjukkan bahwa ada hubungan yang baik antara data percobaan dengan persamaan model matematika. Selain itu juga dapat dilihat dari

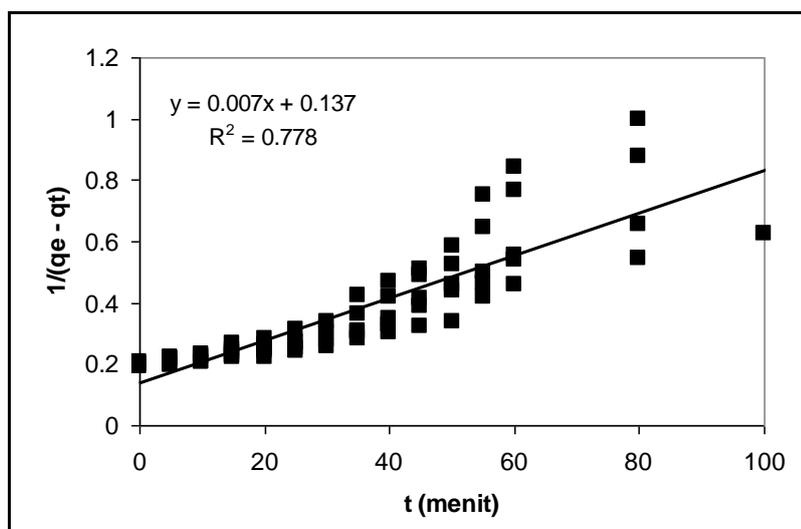
nilai $q_e \text{ calc}$ (hasil perhitungan) dibandingkan dengan $q_e \text{ exp}$ (hasil percobaan) yang menunjukkan bahwa persamaan ordo reaksi pertama lebih mendekati daripada ordo reaksi kedua.

Tabel 1. Estimasi Parameter-parameter Biokinetik Persamaan Model Lagergren Reaksi Ordo Pertama dan Kedua.

Parameter	Reaksi ordo pertama	Reaksi ordo kedua
k_1 (menit^{-1})	0,015	
k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{menit}^{-1}$)		0,007
$q_e \text{ exp}$ (mg/g)	5,13	5,13
$q_e \text{ calc}$ (mg/g)	5,11	7,29
R^2	0,91	0,78



Gambar 3. Linierisasi Persamaan Model Lagergren Reaksi Ordo Pertama



Gambar 4. Linierisasi Persamaan Model Lagergren Reaksi Ordo Kedua

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan analisis dapat disimpulkan bahwa semakin banyak konsentrasi biomassa yang digunakan, semakin besar konsentrasi Cr(VI) yang terserap dalam larutan. Waktu biosorpsi yang diperlukan untuk mencapai konsentrasi keseimbangan dari variasi konsentrasi awal biomassa *P. chrysosporium* adalah sekitar 160 menit dengan kapasitas biosorpsi maksimum sebesar 5,13 mg Cr(VI)/g biomassa.

Kinetika biosorpsi pada ion logam Cr(VI) mengikuti persamaan reaksi ordo pertama dengan nilai $k_1 = 0,015 \text{ menit}^{-1}$ dan nilai koefisien korelasi (R^2) yang cukup tinggi sebesar 0,91. Sedangkan untuk persamaan reaksi ordo kedua diperoleh nilai $k_2 = 0,007 \text{ menit}^{-1}$ dengan nilai $R^2 = 0,78$.

DAFTAR PUSTAKA

- Ceribasi, H. dan Yetis, U. (2001). Biosorption of Ni(II) and Pb(II) by *Phanerochaete chrysosporium* from a Binary System-Kinetic. *Water Research*. 27(1). 15-20.
- Kapoor, A. dan Viraraghava, T. (1997). Biosorption Heavy Metal by *Aspergillus niger*. Global Environmental Biotechnology, Kluwer Academic Publisher.
- Liu, R. dan Tang, H. (1999). Removal of Heavy Metal from Solutions. *Proceedings Of Urban Pollution Control Technology*. October 13-16, 1999. 203-207.
- Liu, Y., Lam, M.C., dan Fang, H.H.P. (2001). Adsorption of Heavy Metals by EPS of Activated Sludge. *Water Science and Technology*. 43(6). 59-66.
- Sing, C. dan Yu, J. (1998). Copper Adsorption and Removal from Water by Living Mycelium of White Rot Fungi *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Research*. 32(9). 2746-2752.
- Soeprijanto, Aryanto, B., dan Fabella, R. (2004). Biosorpsi Ion Logam Cr(VI) Dalam Larutan Menggunakan Biomassa *Phanerochaete chrysosporium*. *Prosiding Seminar Nasional: Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia 2004, ITS Surabaya 2004*.
- Soeprijanto, Elsony, A., dan Sulistyowati, E. (2005). Kinetika Biosorpsi Ion Logam Berat Cr(VI) Menggunakan Biomassa *Saccharomyces cerevisiae*. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*. 4(1). 183-190.
- Suhendrayatna (2001). Heavy metal Bioremoval by Microorganisms: A literature Study. Institute for Technology Studies-Chapter Japan.
- Tobin, J.M., Cooper, D.G., dan Bhaskar, J.R., (1984). Uptake of Metal Ions by *Rizhopus arrhizus* Biomass. *Appl. Environ. Microbiol.* 47. 821-824.
- Volesky, B. (2000). Biosorption of Heavy Metals. CRC Press Boston.
- Wase, D.A.J., Forster, C.F., dan Ho, Y.S. (1997). Low Cost Biosorbents: Batch Processes. In: *Biosorbents for Metal Ions*. J. Wase and C. Forster (ed), Taylor & Francis, Great Britain.
- Zhang, L., Zhao, L., Yu, Y., dan Chen, C., (1998). Removal of Lead from Aqueous Solution by Non-living. *Rizhopus nigricans*. *Water Research* 32(5). 1437-1444

Zetic, VG., Stehlik-Tomas, V., Grba, Lutilsky, L., dan Kozlek, D. (2001). Chromium Uptake by *Saccharomyces*

cerevisiae and Isolation of Glucose Tolerance Factor from Yeast Biomass. *J. Biosci.* 26 (2). 217-223.