



Research Articles

## Biosorben Kulit Jengkol (*Pithecellobium jiringa*) sebagai Penyerap Logam Pb pada Air Kolong Pasca Penambangan Timah

### Ngapi Nut (*Pithecellobium jiringa*) Peel Biosorbent as Pb Metal Absorbent in Post-Tin Mining Dam Water

Fajar Indah Puspita Sari\* dan Ristika Oktavia Asriza

Program Studi Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Bangka Belitung

Jl. Kampus Peradaban, Bangka 33172 INDONESIA

\*corresponding author, email: [fajar-indah@ubb.ac.id](mailto:fajar-indah@ubb.ac.id)

Manuscript received: 07-09-2018. Accepted: 01-10-2018

#### ABSTRAK

Pasca penambangan timah telah menyebabkan masalah utama di Provinsi Kepulauan Bangka Belitung, yaitu menyisakan kolong-kolong yang kualitas airnya menurun. Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan limbah kulit jengkol sebagai penyerap logam Pb pada perairan kolong pasca penambangan timah. Preparasi biosorben dari kulit jengkol (*Pithecellobium jiringa*) telah dilakukan melalui aktivasi HNO<sub>3</sub>. Penyerapan logam oleh biosorben diaplikasikan pada air kolong bekas penambangan timah. Gugus fungsi yang terlibat pada proses adsorpsi dipelajari menggunakan karakterisasi FTIR. Hasil menunjukkan pergeseran bilangan gelombang pada hidroksil, sulfonil dan fosfat menunjukkan bahwa ketiga gugus fungsi tersebut terlibat dalam penyerapan logam Pb pada permukaan biosorben.

**Kata kunci:** adsorben, biomasa, timbal, FTIR, reklamasi

#### ABSTRACT

Post-tin mining has caused a major problem in the Province of Bangka Belitung Islands, which leaves declining water quality of dam-water. The aim of this study is to employing jengkol shells to adsorb Pb metal from post tin-mining water. Biosorbent preparation from jengkol (*Pithecellobium jiringa*) shells was done by HNO<sub>3</sub> activation. Metal absorption by biosorbent was applied to post tin-mining water. The functional groups involved in the adsorption process are studied by FTIR characterization. The results showed a shift of wave numbers in hydroxyl, sulfonyl and phosphate groups proving that these three functional groups were involved in absorb of Pb metal on the surface of biosorbent.

**Keyword:** adsorbent, biomass, lead, FTIR, reclamation.

## PENDAHULUAN

Permasalahan pasca penambangan merupakan masalah utama di Provinsi Kepulauan Bangka Belitung. Penambangan timah telah menyisakan kolong-kolong yang kualitas airnya menurun. Berbagai upaya telah dilakukan untuk meningkatkan kualitas air dikawasan sekitar penambangan dan bekas penambangan, namun sejauh ini upaya yang dilakukan baru bersifat fisik, padahal menurut kajian yang dilakukan oleh Irvani dan Pitulima (2016) kandungan logam berat pada air kolong di sekitar daerah pasca penambangan cukup mengkhawatirkan. Ciri kolong muda pasca penambangan timah (umur kurang dari 10 tahun) menurut Rosidah dkk. (2012) adalah memiliki  $\text{pH} < 4$ , kandungan logam yang cukup tinggi, seperti Alumunium, Besi, Arsenit, Timbal, Zink, dan Tembaga.

Adsorpsi merupakan metode yang populer dalam penanganan cemaran logam berat. Berbagai jenis adsorben telah digunakan untuk menyerap logam berat baik adsorben berbasis bahan alam maupun sintesis. Biosorben dari kulit jengkol merupakan adsorben berbasis biomassa. Penggunaan biomassa sebagai adsorben telah banyak dikembangkan dengan memanfaatkan berbagai tanaman maupun limbah cangkang binatang laut. Prinsip penggunaan biomassa sebagai adsorben adalah penyerapan pada permukaan gugus aktif. Adsorpsi logam berat oleh adsorben terjadi karena adanya interaksi antara gugus aktif, sehingga struktur kimia adsorben sangat mempengaruhi proses ini (Rakhmania dkk., 2017).

Kulit jengkol merupakan limbah pertanian yang cukup mengganggu selain karena volumenya yang besar kulit jengkol juga menimbulkan bau yang kurang sedap. Pada kebanyakan daerah, kulit jengkol hanya dibuang karena dianggap tidak memiliki nilai ekonomis. Belakangan diketahui bahwa kulit jengkol memiliki kandungan senyawa aktif seperti alkaloid, flavonoid, glikosida, antrakinon, tannin, triterpenoid/steroid dan saponin (Isnaini dkk., 2013). Selain kandungan senyawa aktif tersebut, kulit jengkol memiliki kandungan utama karbon sebesar 44.02%. Karbon yang terdapat pada kulit jengkol dapat dimanfaatkan sebagai biosorben. Baru-baru ini telah dikaji kemampuan biosorben kulit jengkol dalam menyerap logam berat seperti Kromium (Chaidir dkk., 2015), Kadmium dari limbah elektroplating (Pandia dan Warman, 2016), ion Zink pada air limbah (Isnaini dkk., 2013). Berdasarkan keberhasilan peneliti sebelumnya dalam pemanfaatan limbah kulit jengkol sebagai biosorben logam Cr, Cd, Pb dan Zn pada berbagai sampel air limbah maupun sampel laboratorium, biosorben kulit jengkol memiliki potensi besar untuk menyerap logam-logam berat yang terdapat pada air kolong pasca penambangan timah terutama logam Pb yang merupakan logam berat dan memiliki dampak buruk bagi kesehatan.

Dalam penelitian ini dilakukan pembuatan adsorben, aktivasi, dan adsorpsi logam Pb oleh biosorben berbasis limbah kulit jengkol. Karakterisasi menggunakan FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi dari biosorben yang terlibat dalam adsorpsi logam.

## BAHAN DAN METODE

### *Bahan dan Alat*

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah kulit jengkol yang dikumpulkan dari pasar tradisional,  $\text{HNO}_3$  M, *aquadest*, NaOH. Peralatan analisis yang digunakan: pH meter, Atomic Absorbtion Spectrofotometer (AAS) AA-7000 Series, spektrofotometer inframerah (FTIR Shimadzu Prestige-21).

### Prosedur Kerja

**Preparasi Biosorben.** Kulit jengkol yang digunakan sebagai biosorben adalah bagian kulit terluar yang berwarna ungu kehitaman. Kulit jengkol yang diperoleh dari pasar tradisional dipotong dan dikeringkan (pengeringan sinar matahari) selama kurang lebih 3 hari. Setelah kulit jengkol kering (bobot tetap) dilakukan proses penggilingan hingga berbentuk serbuk (tepung). Serbuk kulit jengkol diaktifkan dengan larutan  $\text{HNO}_3$  4N dengan rasio serbuk kulit jengkol terhadap  $\text{HNO}_3$  yaitu 20:1 mg.mL<sup>-1</sup>. Serbuk kulit jengkol yang telah direndam dengan  $\text{HNO}_3$  kemudian dipanaskan selama 120 menit pada suhu 90 °C lalu didinginkan, dan kemudian dicuci dengan aquadest. Padatan biosorben yang diperoleh dikeringkan menggunakan oven selama 180 menit pada suhu 80 °C.

**Penyerapan logam Pb pada air kolong.** Sampel air kolong diambil dari kolong bekas tambang Timah Inkonvensional (TI) di daerah Sungailiat, Kabupaten Bangka. Tambang jenis ini merupakan tambang terbuka di permukaan tanah, dan menyisakan kolong (sejenis waduk bekas tambang). Pengambilan sampel dilakukan dengan metode *simple random sampling* pada bagian permukaan, tengah, dan dasar badan air kolong yang kemudian dihomogenkan.

Penyerapan logam oleh biosorben dilakukan pada pH 5 (Pandia dan Warman, 2016) dengan prosedur sebagai berikut: ke dalam erlenmeyer dimasukkan 0.6 g biosorben dan ditambahkan 50 mL air kolong yang diambil dari bekas tambang timah, selanjutnya dilakukan pengkondisian pH dengan cara penambahan  $\text{HNO}_3$  0.01 M dan NaOH 0.01 M. Pengadukan dilakukan dengan *magnetic stirrer* selama 90 menit, kemudian larutan disaring. Filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk mengetahui kadar logam Pb. Residu diambil dan dikeringkan untuk dianalisis menggunakan FTIR.

**Prosedur analisis dengan FTIR.** Biosorben kulit jengkol dianalisis pada kondisi sebelum aktivasi, setelah aktivasi, dan setelah adsorpsi Pb dianalisis menggunakan FTIR pada panjang gelombang 400-4000 cm<sup>-1</sup>. KBr digunakan sebagai *background* analisis sampel padatan. Sebanyak 5% berat sampel dihomogenkan dengan 95% KBr menggunakan mortar dan kemudian ditekan dalam bentuk pellet.

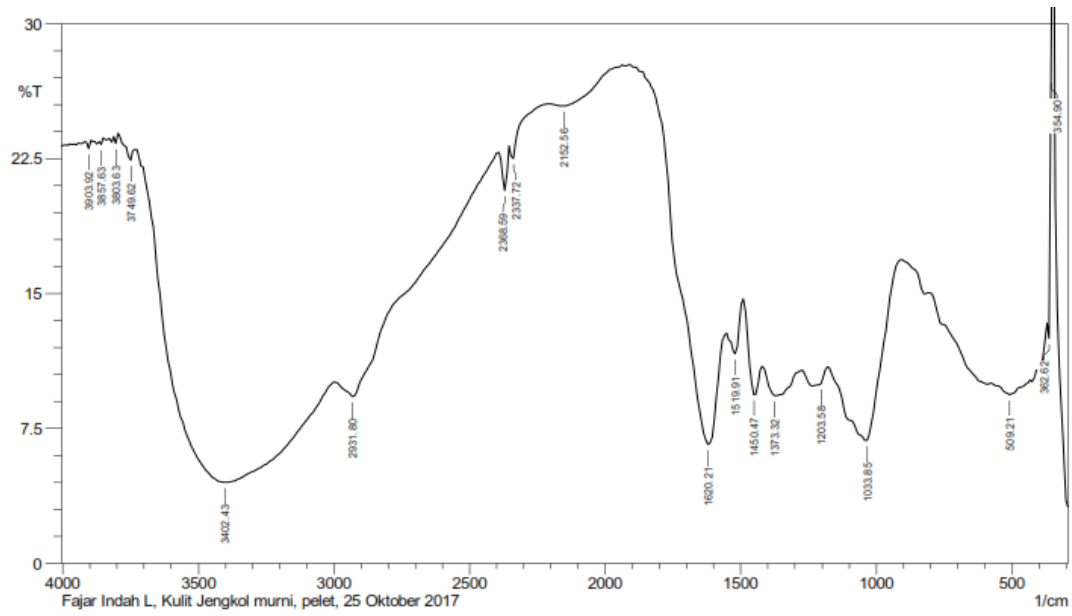
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pembuatan dan Aktivasi Biosorben

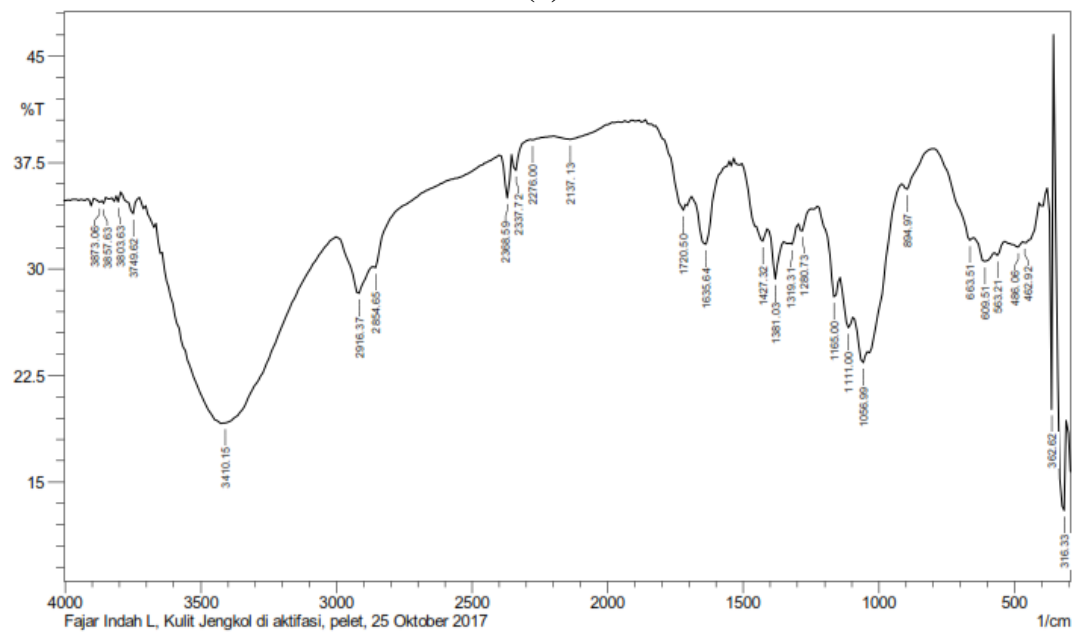
Tahap awal penelitian ini adalah membandingkan gugus fungsional serbuk kulit jengkol tanpa aktivasi dan kulit jengkol setelah aktivasi (biosorben) melalui analisis *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*. Hasil analisis FTIR biosorben sebelum dan setelah aktivasi ditampilkan pada Gambar 1.

Dari data FTIR (Gambar 1) tersebut tampak bahwa terdapat perbedaan antara biosorben sebelum dan setelah aktivasi. Perbedaan tersebut berupa serapan yang semakin melemah setelah proses aktivasi yang ditunjukkan dengan serapan pada bilangan gelombang 3402 cm<sup>-1</sup> bergeser menjadi 3410 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan bahwa ikatan O-H bebas mengalami reduksi. Adanya kejadian reduksi dari ikatan hidrogen ini menunjukkan asam nitrat sebagai agen pengdehidrasi, bereaksi dengan bahan baku setelah kedua substansi tercampur (Pandia dan Sitorus, 2016). Terjadi pergeseran yang signifikan pada bilangan gelombang 1620 cm<sup>-1</sup> menjadi 1635.64 cm<sup>-1</sup> menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan terhadap serapan C=C alkena. Hal ini menunjukkan bahwa proses aktivasi mempengaruhi ikatan rangkap C=C pada

biosorben. Pergeseran bilangan gelombang 2931.8  $\text{cm}^{-1}$  (sebelum aktivasi) menjadi 2916.37  $\text{cm}^{-1}$  (setelah aktivasi) yang merupakan ikatan C-H menunjukkan terjadinya pelepasan hidrogen secara signifikan selama proses aktivasi. Dari data FTIR tersebut dapat dilihat bahwa proses aktivasi kimia menggunakan larutan  $\text{HNO}_3$  pada kulit jengkol memberikan pengaruh terhadap gugus-gugus aromatik dan melepaskan banyak substrat ringan yang dibuktikan dengan serapan yang semakin tajam dengan berkurangnya intensitas serapan.



(a)



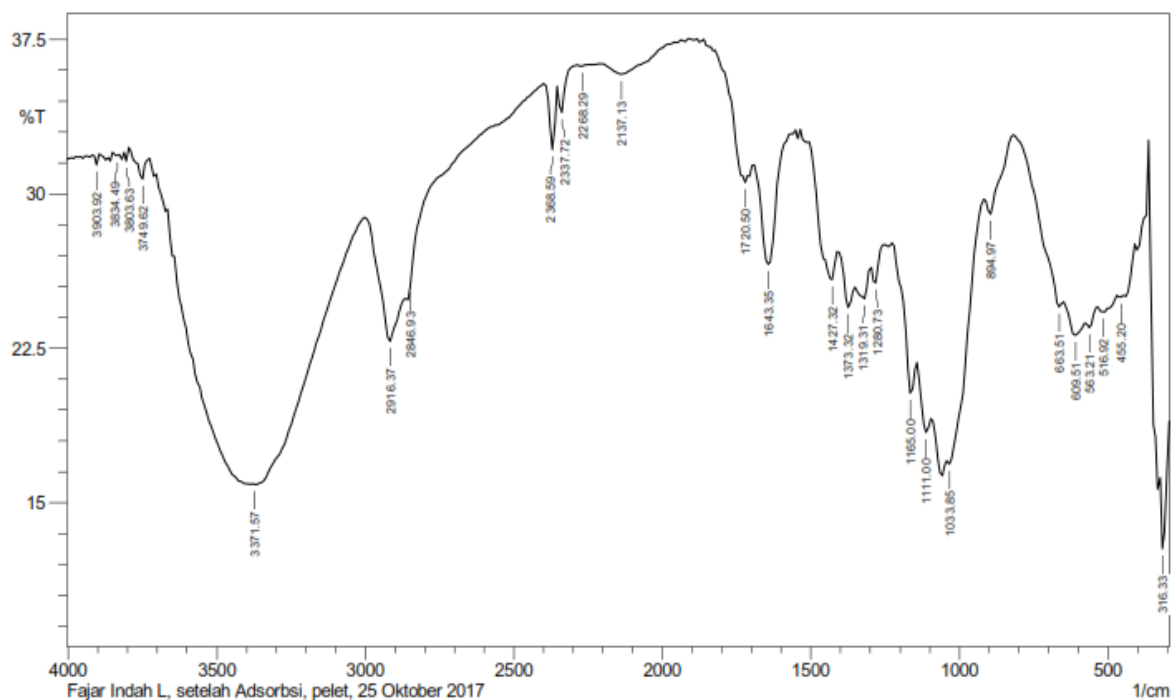
(b)

Gambar 1. Spektra FTIR (a) Biosorben kulit jengkol sebelum aktivasi (b) biosorben kulit jengkol setelah aktivasi.

Penyerapan logam Pb oleh biosorben

Kemampuan penyerapan logam Pb oleh biosorben kulit jengkol dicobakan menggunakan sampel air kolong yang diperoleh dari Kabupaten Bangka yang merupakan bekas galian penambangan timah inkonvensional. Sampel air kolong dianalisis menggunakan AAS dan diperoleh kadar logam Pb pada perairan kolong tersebut sebesar 0.026 ppm. Karena kadarnya yang kecil maka pengujian secara kuantitatif dengan AAS tidak memungkinkan.

Berbagai jenis biomassa memberikan interaksi gugus fungsi yang berbeda pada penyerapan logam berat. Dalam penelitian ini dipelajari interaksi gugus fungsi yang terlibat dalam penyerapan logam Pb pada perairan kolong bekas penambangan timah di kepulauan Bangka Belitung. Pengujian pasca adsorpsi dilakukan terhadap biosorben untuk mengetahui gugus fungsi/ jenis ikatan yang terlibat dalam proses adsorpsi logam Pb. Pengujian dilakukan menggunakan FTIR dan diperoleh hasil sebagai berikut:



Gambar 2. Spektra FTIR biosorben Kulit Jengkol setelah adsorpsi

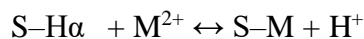
Apabila dibandingkan dengan spektra FTIR biosorben sebelum proses adsorpsi tidak terjadi perubahan pola yang signifikan. Berdasarkan nilai serapan pada bilangan gelombang O-H terjadi pergeseran dari  $3410\text{ cm}^{-1}$  (sebelum adsorpsi) menjadi  $3371.57\text{ cm}^{-1}$  (setelah adsorpsi) yang menunjukkan terjadi pengikatan logam Pb pada gugus hidroksil (Pandia dan Sitorus, 2016). Terjadinya pergeseran bilangan gelombang  $3371.57\text{ cm}^{-1}$  ini juga menunjukkan terbentuknya ikatan hidrogen.

Pada bilangan gelombang  $1381.03\text{ cm}^{-1}$  juga mengalami pergeseran menjadi  $1373.32\text{ cm}^{-1}$ , yang menunjukkan regangan gugus sulfonil yang semakin berkurang intensitas serapannya menunjukkan bahwa gugus sulfonil (S=O) terlibat dalam proses adsorpsi. Menurut Pandia dan Sitorus (2016) ikatan antara biosorben dengan logam Pb juga melibatkan gugus fosfat dengan ikatan P-O-C disekitar bilangan gelombang  $995\text{ cm}^{-1}$ . Data yang diperoleh pada penelitian ini juga menunjukkan serapan pada bilangan gelombang serupa, namun dengan

intensitas yang kurang tajam pada  $995.26\text{ cm}^{-1}$  dan bergeser menjadi  $987.5\text{ cm}^{-1}$  setelah adsorpsi. Hal ini mengindikasikan bahwa pada penelitian ini logam Pb yang terikat pada gugus fosfat sangat sedikit.

#### *Mekanisme Adsorpsi ion Pb oleh Biosorben Kulit Jengkol*

Adsorpsi logam oleh adsorben berbasis biomassa memiliki dua kemungkinan mekanisme yaitu melalui penukaran ion dan penjerapan. Adsorpsi melalui pertukaran ion terjadi akibat pertukaran kation  $\text{Pb}^{2+}$  menggantikan ion  $\text{H}^+$  pada gugus karboksilat biosorben. Pertukaran ion terjadi karena gaya elektrostatis logam dengan gugus fungsi yang terdeprotonasi ( $-\text{O}^-$  dari  $\text{COOH}$ ). Gugus fungsi  $\text{COOH}$  mengalami deprotonasi pada pH 3.5-5 (Wase dan Foster, 2003; Verma dkk 2008). Pada penelitian ini dilakukan adsorpsi pada pH 5 sehingga pada gugus fungsi karboksil mengalami deprotonasi. Menurut Tanggio (2013) reaksi adsorpsi melalui penukaran ion berlangsung sebagai berikut:



$\text{S}-\text{H}$  merupakan situs permukaan adsorben yang terlibat pada proses adsorpsi. Sedangkan  $\text{M}^{2+}$  adalah konsentrasi kesetimbangan ion logam.  $\text{S}-\text{M}$  menyatakan logam yang teradsorpsi pada biomassa, sedangkan  $\alpha$  merupakan tetapan protonisasi.

Ion  $\text{Pb}^{2+}$  memiliki ukuran  $1.12\text{ \AA}$ , ukuran tersebut menyebabkan ion Pb juga memiliki kemungkinan untuk teradsorb melalui mekanisme penjerapan. Adsorpsi melalui mekanisme penjerapan tidak melibatkan reaksi kimia atau perubahan sifat kimia. Interaksi ini melibatkan gaya *van der Waals* yang lemah antara permukaan adsorben dengan molekul adsorbat. Adanya gaya tersebut menyebabkan molekul logam terjebak secara difusi kedalam pori-pori adsorben (Rakhmania, dkk, 2017). Biosorben umumnya memiliki diameter pori  $2\text{ nm} \leq D_p \leq 50\text{ nm}$  (Chojnacka, 2009). Sehingga ukuran ion Pb yang lebih kecil dimungkinkan dapat masuk kedalam pori biosorben.

### **KESIMPULAN**

Adsorpsi ion logam Pb pada perairan kolong bekas penambangan timah inkonvensional di kepulauan Bangka Belitung menggunakan biosorben berbasis limbah kulit jengkol telah dilakukan dan dibuktikan secara kualitatif untuk melihat perubahan ikatan yang terjadi pada biosorben. Gugus fungsi yang terlibat dalam adsorpsi logam Pb oleh biosorben kulit jengkol adalah hidroksi, sulfonil dan fosfat. Mekanisme yang terlibat dalam proses adsorpsi ion logam Pb oleh biosorben kulit jengkol diperkirakan adalah penukaran ion dan penjerapan ion dipermukaan pori biosorben.

**Ucapan Terimakasih.** Ucapan terimakasih kami sampaikan kepada Universitas Bangka Belitung melalui Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat yang telah mendanai penelitian ini.

**DAFTAR PUSTAKA**

- Chaidir, Z., Hasanah, Q., & Zein, R. 2015. Penyerapan Ion Logam Cr (III) dan Cr (VI) dalam Larutan Menggunakan Kulit Buah Jemkol (*Pithecellobium jiringa* (JACK PRAIN.)). *J. Riset Kim*, 8(2): 189.
- Chojnacka, K. 2009. *Biosorption and Bioaccumulation*. New York: Nova Science Publishers Inc.,
- Irvani., Pitulima J. 2016. Studi Logam Berat dalam Air dan Sedimen Kolong Retensi Kacang Pedang Pasca Penambangan Timah. *Promine*. 4(1): 40-45
- Isnaini, P., Zein, R., & Munaf, E. 2013. Penyerapan Ion Cd (II) dan Zn (II) dalam Air Limbah Menggunakan Kulit Jemkol (*Pithecellobium jiringa* Prain). *J. Kim. Unand*, 2(3): 20-30.
- Pandia S., Sitorus R. 2016. Penentuan Bilangan Iodin Adsorben Kulit Jemkol dan Aplikasinya Dalam Penyerapan Logam Pb (II) Pada Limbah Cair Industri Pelapisan Logam. *Jurnal Teknik Kimia USU*. 4(2): 8-14
- Pandia, S., Warman, B. 2016. Pemanfaatan Kulit Jemkol Sebagai Adsorben Dalam Penyerapan Logam Cd (Ii) Pada Limbah Cair Industri Pelapisan Logam. *Jurnal Teknik Kimia USU*, 5(4): 57-63
- Rakhmania, C. D., Khaeronnisa, I., Ismuyanto, B., Nanda, J., & Himma, N. F. 2017. Adsorpsi Ion Kalsium Menggunakan Biomassa Eceng Gondok (*Eichhornia crassipes*) Diregenerasi HCL. *Rekayasa Bahan Alam dan Energi Berkelanjutan*, 1(1): 16-24
- Rosidah dan Henny, Cynthia. 2012. Kajian Logam berat Fe, Al, Cu dan Zn pada Perairan Kolong Pasca Penambangan Timah di Pulau Bangka. *Prosiding Seminar Nasional Limnologi VI*. Bogor, 16 Juli 2012
- Tangio, J. S. 2013. Adsorpsi logam timbal (Pb) dengan menggunakan biomassa enceng gondok (*Eichhorniacrassipes*). *Jurnal Entropi*, 8(01): 500-506.
- Tarigan Z., Edward. 2003. Kandungan Logam Berat Pb, Cd, Cu, Zn dan Ni Dalam Air Laut dan Sedimen di Muara Sungai Membrano, Papua dalam Kaitannya dengan Kepentingan Budidaya Perikanan. *Makara Sains*. 7(3): 119-127
- Verma, Y., Pandey, P.K., Choubey, S., Pandey, M., dan Chandrasekhar, K. 2008. Biosorptive Removal of Cadmium from Contaminated Groundwater and Industrial Effluents. *Journal of Bioresource Technology*, 99(10): 4420–3327.
- Wang J., Chen C. 2009. Biosorbent for Heavy Metals Removal and Their Future. *Biothecnology Advance* (27): 195-226.
- Wase, J. and Forster, C. 2003. *Biosorbent for Metal Ions*. UK: Taylor & Francis.