

**PENGARUH KONSENTRASI TERHADAP KARAKTERISASI PERTUKARAN ION
OLEH BIOMASSA *Cladophora fracta* YANG DIIMMOBILISASI DAN
DIMODIFIKASI PADA BIOSORPSI ION CADMIUM(II)**

SKRIPSI

*Untuk Memenuhi Persyaratan Memperoleh
Gelar Sarjana Sains*



**Oleh:
FADILA OKMADIANS
2007-84250**

**PROGRAM STUDI KIMIA
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI PADANG
2011**

ABSTRAK

Fadila Okmadians (2011) : Pengaruh Konsentrasi Terhadap Karakterisasi Pertukaran Ion Oleh Biomassa *Cladophora fracta* Yang Diimmobilisasi Dan Dimodifikasi Pada Biosorpsi Ion Cadmium(II)

Perkembangan industri disamping telah membawa keberuntungan juga membawa dampak negatif bagi masyarakat. Salah satunya adalah limbah industri yang mengandung logam berat. Beberapa metode penanganan limbah industri sudah dilakukan, salah satunya adalah menggunakan mikroorganisme sebagai biosorben. Penggunaan biomassa alga hijau sebagai biosorben logam berat telah banyak dilakukan. Pada penelitian ini dipelajari pengaruh konsentrasi terhadap pertukaran ion oleh biomassa *Cladophora fracta* yang telah diimmobilisasi dan dimodifikasi gugus karboksilatnya dengan variasi konsentrasi 50, 100, 150, 200, 250 dan 300 ppm. Konsentrasi ion logam cadmium yang terserap ditentukan secara Spektrofotometri Serapan Atom. Untuk mengetahui karakterisasi pertukaran ion, biomassa terlebih dahulu dikontakkan dengan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2 M hingga ion Ca yang terikat pada biomassa dapat dipertukarkan dengan ion cadmium. Sedangkan untuk mengetahui peranan gugus fungsi karboksilat, dilakukan dengan memodifikasi gugus fungsi tersebut dengan methanol dan asam klorida hingga menjadi ester. Dari hasil penelitian diketahui adanya pengaruh konsentrasi pada penyerapan ion cadmium(II). Jumlah serapan optimum terjadi pada konsentrasi 250 ppm, yaitu sebesar 3,775mg/g. Pada pertukaran ion, Ca yang tergantikan oleh ion cadmium sebesar 1,932 mg/g. Pada biomassa yang gugus karboksilatnya telah dimodifikasi terjadi penurunan jumlah serapan ion cadmium(II), penurunannya sekitar 10% dari total penyerapan.

Kata Kunci : Biosorpsi, Pertukaran ion, Cadmium

KATA PENGANTAR

Syukur Alhamdulillah penulis ucapkan kehadiran Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis bisa menyelesaikan penulisan skripsi ini dengan judul “ **Pengaruh Konsentrasi Terhadap Karakteristik Pertukaran Ion Oleh Biomassa *Cladhopora fracta* Yang Diimobilisasi Dan Dimodifikasi Pada Biosorpsi Ion Cadmium (II) ”. Salawat beserta salam penulis kirimkan kepada Nabi Muhammad SAW yang telah berhasil membimbing umatnya kejalan yang penuh dengan ilmu pengetahuan seperti saat ini.**

Dalam penulisan skripsi ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu, membimbing, dan memberikan dorongan dalam penyelesaian skripsi ini. Pada kesempatan ini penulis ingin menyampaikan ucapan terima kasih kepada :

1. Bapak Dr. Mawardi, M.Si selaku pembimbing I yang telah meluangkan waktu untuk memberikan pengarahan, nasehat dan bimbingan dalam penyelesaian skripsi ini.
2. Ibu Dra. Iryani, M.S selaku pembimbing II dan penasehat akademik yang telah meluangkan waktu untuk memberikan masukan, petunjuk dan bimbingan dalam penyelesaian skripsi ini.
3. Bapak Drs. Zul Afkar, M.Si, Bapak Drs. Amrin, M.Si, dan Ibu Desy Kurniawati, S.Pd, M.Si selaku dosen pembahas yang telah memberikan saran-saran sehingga skripsi ini menjadi lebih baik.
4. Bapak Drs. Zul Afkar, M.Si selaku ketua jurusan kimia FMIPA UNP.

5. Bapak Drs. Nazir KS, M.Pd, M.Si, selaku ketua prodi kimia FMIPA UNP.
6. Orang tua dan Saudara penulis yang telah memberikan dorongan, semangat baik secara moril maupun materil.
7. Rekan-rekan kimia NK'07 terutama tim biosorpsi serta semua pihak yang telah banyak membantu selama penelitian dan penulisan skripsi ini.

Dalam menyelesaikan penulisan skripsi ini, penulis menyadari masih terdapat kekurangan dan kejanggalan. Untuk itu, kritikan dan saran dari pembaca sangat diharapkan oleh penulis demi kesempurnaan skripsi ini sehingga dapat dimanfaatkan bagi perkembangan ilmu pengetahuan pada umumnya dan bagi penulis khususnya.

Padang, Juli 2011

Penulis

DAFTAR ISI

| | Halaman |
|---|------------|
| ABSTRAK | i |
| KATA PENGANTAR | ii |
| DAFTAR ISI..... | iv |
| DAFTAR TABEL | vi |
| DAFTAR GAMBAR | vii |
| DAFTAR LAMPIRAN | ix |
| BAB I PENDAHULUAN | |
| A. Latar Belakang | 1 |
| B. Perumusan Masalah | 3 |
| C. Batasan Masalah | 4 |
| D. Tujuan Penelitian | 4 |
| E. Manfaat Penelitian | 4 |
| BAB II TINJAUAN PUSTAKA | |
| A. Penelitian Terdahulu | 6 |
| B. Biosorpsi..... | 7 |
| C. Alga Hijau (<i>Cladophora fracta</i>)..... | 9 |
| D. Immobilisasi | 11 |
| E. Natrium Silikat | 11 |
| F. Modifikasi gugus fungsional | 12 |
| G. Cadmium | 13 |
| H. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) | 14 |

| | |
|--|-----------|
| I. Fourier Transform Infrared Spectroscopy | 18 |
| J. Isoterm Langmuir Dan Freundlich. | 19 |
| BAB III METODOLOGI PENELITIAN | |
| A. Tempat dan Waktu Penelitian | 22 |
| B. Objek Penelitian | 22 |
| C. Alat dan Bahan..... | 22 |
| D. Pembuatan Reagen | 23 |
| E. Metode Penelitian | 23 |
| BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN | |
| A. Pengaruh Konsentrasi Larutan Terhadap Penyerapan Logam Cadmium(II) | 28 |
| B. Karakterisasi Pertukaran Ion Cd^{2+} - Ca^{2+} | 30 |
| C. Peranan Gugus Karboksilat Terhadap Penyerapan Biosorbent.... | 35 |
| D. Perbandingan Isoterm Langmuir Dan Freundlich..... | 39 |
| BAB V SIMPULAN DAN SARAN | |
| A. Simpulan. | 44 |
| B. Saran..... | 45 |
| DAFTAR PUSTAKA..... | 46 |
| LAMPIRAN..... | 49 |

DAFTAR TABEL

| Tabel | Halaman |
|---|---------|
| 1. Klasifikasi Asam-Basa Keras dan Lunak. | 8 |
| 2. Daerah Serapan Inframerah Khas Beberapa gugus Fungsi | 19 |

DAFTAR GAMBAR

| Gambar | halaman |
|--|---------|
| 1. Alga Hijau (<i>Chladophora fracta</i>) | 10 |
| 2. Diagram skematik lampu katoda berongga..... | 16 |
| 3. Instrumentasi sumber atomisasi | 17 |
| 4. Kurva Hubungan Konsentrasi Larutan Cadmium(II) terhadap Serapan Biomassa Yang Diimmobilisasi treatment, modifikasi dan treatment modifikasi..... | 29 |
| 5. Kurva Perbandingan Pertukaran ion Ca^{2+} - Cd^{2+} terhadap serapan biomassa yang diimmobilisasi ditreatment, yang diimmobilisasi, dimodifikasi dan ditreatment..... | 32 |
| 6. Spektrum FTIR biomassa <i>C. fracta</i> yang diimmobilisasi..... | 33 |
| 7. Spektrum FTIR biomassa <i>C. fracta</i> yang diimmobilisasi dan ditreatment..... | 34 |
| 8. Spektrum FTIR biomassa <i>C. fracta</i> yang diimmobilisasi dan yang ditreatment yang telah dikontakkan dengan larutan cadmium(II). | 35 |
| 9. Kurva Pengaruh Modifikasi Gugus Fungsi Karboksilat Terhadap Serapannya Pada Logam Cadmium. | 36 |
| 10. Spektrum FTIR biomassa <i>C. fracta</i> yang diimmobilisasi dan ditreatment..... | 37 |
| 11. Spektrum FTIR biomassa <i>C. fracta</i> yang diimmobilisasi, ditreatment dan dimodifikasi. | 38 |

| | |
|---|----|
| 12. Spektrum FTIR biomassa <i>C. fracta</i> yang diimmobilisasi dan dimodifikasi..... | 38 |
| 13. Kurva linieralitas Langmuir Penyerapan Logam Cadmium Oleh Biomassa Alga Hijau Yang Diimmobilisasi treatment. | 40 |
| 14. Kurva linieralitas Langmuir Penyerapan Logam Cadmium Oleh Biomassa Alga Hijau Yang Diimmobilisasi modifikasi. | 41 |
| 15. Kurva linieralitas Langmuir Penyerapan Logam Cadmium Oleh Biomassa Alga Hijau Yang Diimmobilisasi modifikasi dan treatment..... | 42 |
| 16. Kurva linieralitas Freundlich Penyerapan Logam Cadmium Oleh Biomassa Alga Hijau Yang Diimmobilisasi treatment. | 42 |
| 17. Kurva linieralitas Freundlich Penyerapan Logam Cadmium Oleh Biomassa Alga Hijau yang Diimmobilisasi modifikasi. | 43 |

DAFTAR LAMPIRAN

| Lampiran | Halaman |
|--|---------|
| 1. Skema kerja persiapan biosorben..... | 49 |
| 2. Skema kerja immobilisasi biomassa | 50 |
| 3. Pretreatment Biomassa..... | 51 |
| 4. Modifikasi Gugus Karboksilat | 53 |
| 5. Penentuan pengaruh variasi konsentrasi larutan Cd(II) terhadap daya serap biomassa yang diimmobilisasi dan ditreatment..... | 52 |
| 6. Penentuan pengaruh variasi konsentrasi larutan Cd(II) terhadap daya serap biomassa yang diimmobilisasi dan dimodifikasi..... | 54 |
| 7. Penentuan pengaruh variasi konsentrasi larutan Cd(II) terhadap daya serap biomassa yang diimmobilisasi, dimodifikasi dan ditreatment..... | 55 |
| 8. Karakterisasi Biomassa yang diimmobilisasi Dan dimodifikasi..... | 56 |
| 9. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Serapan Bioamassa Alga Hijau Yang Diimmobilisasi Dan Ditreatment..... | 57 |
| 10. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Serapan Biomassa Alga Hijau Yang Diimmobilisasi Dan Dimodifikasi..... | 57 |

| | |
|---|----|
| 11. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Serapan Biomassa Alga Hijau Yang Diimmobilisasi Dimodifikasi Dan Ditreatment. | 57 |
| 12. Data Ca^{2+} yang bertukarkan pada perlakuan optimasi konsentrasi..... | 58 |
| 13. Data untuk perhitungan kurva linearitas langmuir pada biomassa yang diimmobilisasi dan ditreatment. | 59 |
| 14. Data untuk perhitungan kurva linearitas langmuir pada biomassa yang diimmobilisasi dan dimodifikasi. | 59 |
| 15. Data untuk perhitungan kurva linearitas langmuir pada biomassa yang diimmobilisasi dimodifikasi dan ditreatment. | 59 |
| 16. Isoterm Langmuir untuk berbagai biomassa (1) biomassa yang diimmobilisasi dan ditreatment (2) biomassa yang diimmobilisasi dan dimodifikasi (3) biomassa yang diimmobilisasi, dimodifikasi dan ditreatment. | 60 |
| 17. Kurva linieralitas Freundlich Penyerapan Logam Cadmium Oleh Biomassa Alga Hijau Yang Diimmobilisasi Dimodifikasi dan Ditreatment..... | 60 |
| 18. Isoterm Freundlich untuk berbagai biomassa (1) biomassa yang diimmobilisasi dan ditreatment (2) biomassa yang diimmobilisasi dan dimodifikasi (3) biomassa yang diimmobilisasi, dimodifikasi dan ditreatment..... | 61 |

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Perkembangan industri telah memberikan kesejahteraan pada masyarakat, Namun perkembangan industri tersebut juga dapat menimbulkan dampak negatif. Salah satu dampak negatif dari kegiatan industri adalah pencemaran perairan yang disebabkan oleh pelepasan logam berat ke lingkungan perairan tersebut (Cerebasi dan Yetis, 2001). Kontaminasi logam berat dalam tubuh manusia dapat menyebabkan berbagai macam penyakit. Hal ini terjadi karena akumulasi logam berat di dalam tubuh makhluk hidup yang dapat menyebabkan kerusakan ginjal, liver dan anemia pada konsentrasi rendah sedangkan dengan konsentrasi tinggi logam berat akan bersifat karsinogen (Gardea, 1996). Diantara logam berat tersebut adalah cadmium (Cd). Logam Cd sangat merugikan bagi organisme hidup karena memiliki sifat toksik yang sangat berbahaya terutama bagi manusia. Logam ini masuk ke dalam tubuh bersama makanan yang dikonsumsi yang telah terkontaminasi oleh logam Cd.

Metoda yang sering digunakan untuk memisahkan logam berat dari limbah cair adalah pengendapan kimia, pertukaran ion, pemisahan dengan menggunakan membran dan ekstraksi pelarut (Miretzky, 2006). Meskipun metode-metode di atas dapat memisahkan logam namun cara tersebut tidak ekonomis dan sisa akhir reaksi bersifat racun (Gardea, 1996). Metoda lain untuk pemisahan logam berat adalah menggunakan

biomassa untuk adsorpsi air limbah, biomassa mampu mengikat logam berat dan tidak mencemari lingkungan (Hameed, 2006). Biomassa yang biasa digunakan salah satunya adalah alga (Bunluesin, 2007). Penggunaan biomassa ini memberikan beberapa keuntungan yaitu murah, efektif dan ekonomis (Babarinde, 2006).

Secara umum terdapat dua jenis penyerapan ion logam oleh mikroorganisme yaitu penyerapan yang bergantung pada metabolisme (*metabolism-dependent*) dan penyerapan yang tidak bergantung pada metabolisme (*metabolism-independent*) (Gadd, 1990 ; Huges dan Pool, 1990). Penyerapan logam yang tidak bergantung pada metabolisme (*metabolism-independent*) terjadi pada permukaan dinding sel dan permukaan eksternal lain. Penyerapan ini terjadi melalui mekanisme kimia dan fisika seperti pertukaran ion, pembentukan kompleks dan adsorpsi, yang secara keseluruhan disebut biosorpsi (Mawardi, 2008). Biosorpsi ini diperkirakan melibatkan ikatan ion dan kovalen antara logam dengan biopolimer, diantaranya protein dan polisakarida, sebagai sumber gugus fungsional yang berperan penting dalam mengikat ion logam. Gugus-gugus fungsional tersebut diantaranya adalah gugus amino, karboksilat, karbonil, hidroksil, imidazol, sulfohidril, fosfat, fosfodiester, dan tiolat yang berkoordinasi dengan atom pusat logam melalui pasangan elektron bebas (Gadd, 1990).

Peranan beberapa gugus fungsi dari suatu biosorben pada penyerapan logam dalam larutan dapat diketahui, diantaranya dengan memodifikasi (melindungi) gugus fungsi yang dimaksud, kemudian diamati pengaruhnya terhadap jumlah logam yang

terserap. Kemampuan ion logam membentuk kompleks tergantung pada daya mempolarisasi, yang ditentukan oleh perbandingan antara muatan dan jari-jari ion logam yang bersangkutan. Suatu kation dengan daya mempolarisasi tinggi “disenangi” oleh ligan sebagai atom pusat muatan positif berkerapatan tinggi, sehingga menghasilkan interaksi yang kuat (Wood and Wang, 1983).

Penelitian-penelitian mengenai biosorpsi menggunakan alga hijau sebagai biomassa telah banyak dilakukan, seperti Mawardi (2006) yang menggunakan alga hijau sebagai biosorben yang diimmobilisasi. Ini dilakukan untuk meningkatkan daya serap biosorben terhadap ion-ion logam berat. Ilva Wahyuni (2007) telah meneliti kajian biosorpsi ion seng(II) oleh biomassa alga hijau. Untuk meningkatkan kapasitas serapan ion, biomassa alga hijau diimmobilisasi dengan natrium silikat, sehingga kapasitas serapan ion meningkat sebesar 3,45% untuk ion seng(II).

Berdasarkan uraian di atas maka dalam penelitian ini dipelajari pengaruh konsentrasi larutan cadmium terhadap karakterisasi pertukaran ion oleh biomassa alga hijau (*Cladophora fracta*) yang diimmobilisasi dan dimodifikasi pada biosorpsi ion cadmium(II).

B. Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas maka rumusan masalah penelitian ini adalah bagaimana pengaruh konsentrasi larutan cadmium terhadap karakterisasi pertukaran ion serta pengaruh modifikasi gugus fungsi biomassa alga hijau (*Cladophora fracta*) terhadap biosorpsi ion cadmium(II).

C. Pembatasan Masalah

Penelitian ini dibatasi pada variasi konsentrasi larutan logam cadmium(II) yaitu 50, 100, 150, 200, 250 dan 300 ppm, serta pengaruh modifikasi dari gugus karboksilat.

D. Tujuan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan:

1. Mempelajari pengaruh konsentrasi larutan cadmium(II) terhadap karakteristik pertukaran ion pada biomassa *Cladophora fracta* yang diimmobilisasi.
2. Mempelajari pengaruh modifikasi gugus karboksilat terhadap penyerapan ion cadmium(II) oleh biomassa *Cladophora fracta*
3. Mengetahui karakteristik spektrum FTIR dari biomassa yang diimmobilisasi serta biomassa yang telah mengalami modifikasi gugus fungsi.

E. Manfaat Penelitian

Setelah mempelajari karakteristik biosorpsi ion cadmium(II) oleh biomassa *Cladophora fracta* yang diimmobilisasi dengan natrium silikat, maka penelitian ini diharapkan dapat:

1. Memberikan informasi tentang karakteristik biosorpsi ion cadmium(II) oleh biomassa *Cladophora fracta* yang diimmobilisasi dengan natrium silikat sehingga bisa menjadi landasan untuk penelitian berikutnya.

2. Memberikan manfaat bagi perkembangan penelitian kimia, khususnya dalam bidang biosorpsi dan penanganan logam berat dari limbah cair.
3. Menjadi landasan dalam pemilihan biomaterial yang dapat digunakan sebagai biosorben logam berat.
4. Biomassa dapat digunakan untuk penanganan limbah yang mengandung logam berat yang memberikan beberapa keuntungan yaitu murah, efektif dan ekonomis.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Penelitian Terdahulu

Beberapa biomassa alga hijau sudah digunakan sebagai biosorben untuk penyerapan ion-ion logam berat. Gardea, dkk (1996) telah menggunakan biomassa *Medicago sativa* (*Alfalfa*) sebagai biosorben untuk menyerap logam cadmium, krom, timbal dan seng. Hasil yang diperoleh adalah ikatan antara ion logam dengan biomassa bergantung kepada pH larutan, biasanya terjadi pada pH 5. Ikatan antara ion logam terjadi dalam waktu singkat yaitu dalam waktu 5 menit, pada penelitian ini biomassa yang diimmobilisasi lebih efektif mengikat ion logam dari larutan.

Mawardi (2000), telah meneliti pengaruh modifikasi gugus fungsi dalam biomassa alga mat pada penyerapan logam timbal. Hasil penelitian yang diperoleh memperlihatkan bahwa modifikasi gugus fungsi menyebabkan turunnya daya serap biomassa dari jumlah maksimum daya serap biomassa kontrol.

Mawardi (2006), menggunakan biomassa alga hijau (*Chlorophyta*) sebagai biosorben untuk menyerap ion-ion logam berat dalam limbah cair, melaporkan bahwa secara umum immobilisasi biomassa menyebabkan naiknya daya serap biomassa.

Ilva wahyuni (2007), meneliti kajian biosorpsi ion cadmium(II) dan seng(II) oleh biomassa alga hijau (*Cladophora fracta*) air tawar yang diimmobilisasi pada

natrium silikat, hasilnya immobilisasi alga hijau menyebabkan kapasitas serapan ion meningkat, 3,45% untuk ion Zn^{2+} dan 7,09% untuk ion Cd^{2+} .

B. Biosorpsi

Biosorpsi dapat didefinisikan sebagai proses penyerapan ion logam, metaloid, senyawa dan partikel yang tidak bergantung pada metabolisme (Gadd, 1990), sehingga penyerapan berlangsung cepat. Biosorpsi logam umumnya melibatkan proses pengompleksan pada permukaan sel, pertukaran ion dan adsorpsi.

Secara umum ada dua tipe interaksi logam pada biomaterial, yaitu: interaksi pasif yang melibatkan sel tak hidup sehingga mengakibatkan adanya adsorpsi fisika atau terjadinya pertukaran ion dan interaksi aktif pada sel hidup dimana interaksi ini cenderung berjalan lambat dan menghasilkan aktivitas metabolik. Interaksi logam dengan sel tak hidup dapat terjadi melalui penyerapan yang melibatkan gugus-gugus fungsi yang terikat pada makromolekul penyusun dinding sel seperti protein dan polisakarida. Gugus fungsi tersebut diantaranya amino, karboksil, hidroksil, karbonil, imidazol, sulfohidril dan fosfat (Bag,1999).

Interaksi kation logam dengan biomaterial terjadi dengan kuat dan relatif tidak spesifik. Interaksi-interaksi tersebut meliputi: (1) interaksi ionik, terjadi antara kation logam dengan gugus fungsi makromolekul permukaan dinding sel, (2) interaksi polar, terjadi bila polisakarida penyusun dinding sel biomaterial dapat membentuk kompleks dengan ion logam transisi melalui interaksi dipol-dipol antara kation logam dengan gugus polar seperti $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, dan $\text{C}=\text{O}$, (3) interaksi gabungan dan

berganda, terjadi bila logam-logam berat terikat pada sebagian besar protein dan mengubah sifat protein tersebut (Mawardi, 2006).

Pearson mengemukakan suatu prinsip yang disebut *Hard and Soft Acid Base* (HSAB). Menurut sisi aktif pada permukaan biosorben dapat dianggap sebagai ligan yang dapat mengikat logam secara selektif. Ligan-ligan dengan atom yang sangat elektronegatif dan berukuran kecil merupakan basa kuat sedangkan ligan-ligan dengan elektron terluarnya mudah terpolarisasi merupakan basa lemah. Ion-ion logam yang berukuran kecil namun bermuatan positif besar, elektron terluarnya tidak mudah terpengaruh oleh ion dari luar, termasuk asam kuat, sedangkan ion-ion logam yang berukuran besar dan bermuatan kecil, elektron terluarnya mudah terpengaruh oleh ion lain, dikelompokkan ke dalam asam lemah. Menurut prinsip HSAB Pearson, asam keras akan berinteraksi dengan basa keras membentuk kompleks yang stabil, demikian juga asam lunak akan membentuk kompleks paling stabil dengan basa lunak. Interaksi asam kuat dengan basa kuat merupakan interaksi ionik, sedangkan interaksi asam lemah dengan basa lemah merupakan interaksi yang lebih bersifat kovalen. Pengelompokan asam-basa lewis menurut prinsip HSAB Pearson diuraikan pada tabel berikut :

Tabel 1. Klasifikasi Asam-Basa Keras Dan Lunak

| Asam keras | Antara | Asam lunak |
|--|--|--|
| H^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Li^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} | Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} | Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Ti^+ , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} |

| Basa keras | Antara | Basa lunak |
|---|--|--|
| H_2O , OH^- , F^- , Cl^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ROH , RO^- , NO_3^- , NH_3 , RNH_2 , CH_3COO^- , R_2O , ClO_4^- | Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_3^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, N_2 | RSH , SCN^- , RS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , CO , H_2S , CN^- , R_3O , I^- , $(\text{RO})_3\text{P}$, R_3As |

(Sumber: Wood and Wang, 1983)

C. Alga Hijau (*Cladophora fracta*)

Alga merupakan organisme yang mengandung klorofil yang dapat hidup pada air tawar dan air laut. Alga tidak memiliki bunga dan biji, tetapi berproduksi dengan spora. Menurut penelitian Afrizal, dkk dalam Mawardi (2001), alga hijau (*Cladophora fracta*) merupakan salah satu kelompok dari alga mat yang hidup melekat pada berbagai substratum seperti batu atau kerikil, baik pada perairan mengalir maupun tergenang dan dapat membentuk hamparan masa alga yang menutupi dasar dan permukaan sungai.

Alga hijau *C. fracta* adalah tanaman menyerupai protista ditemukan pada kingdom protista. Protista adalah suatu eukariotik, organisme uniselular ataupun multiselular. Seperti tanaman, alga hijau mempunyai chloroplast, dan selnya dikuatkan dengan dinding sel. Alga hijau adalah organisme perairan yang berkembang biak dengan fotosintesis. Alga hijau adalah bagian dari fitoplankton perairan segar, yang mana menghasilkan energi yang mempertahankan keseluruhan komunitas organisme. Alga hijau tidak hanya sebagai penyedia makanan, tapi mereka

juga berperan sebagai peranan kunci dalam ekosistem aliran sungai karena mereka menghasilkan oksigen (<file:///G:/alga-hijau-cladophora-fracta.html>).

Biomassa alga dari beberapa spesies alga, efektif untuk mengikat ion logam pada lingkungan aquatic. Beberapa spesies alga yang umumnya dimanfaatkan adalah dari jenis alga coklat dan alga hijau (<http://www.wikipedia//Algae>).

Sel-sel alga hijau mempunyai kloroplas yang berwarna hijau yang mengandung klorofil a dan klorofil b. Alga hijau terdiri atas sel-sel kecil yang merupakan koloni berbentuk benang atau tidak bercabang. Biasanya alga hijau hidup di air tawar dan air laut terutama dekat pantai (Gadd, 1990).



Gambar 1. Alga Hijau (*Chladophora fracta*)

Klasifikasi dari alga hijau *C. fracta* yang diperoleh dari perairan Batang Air Dingin,

Lubuk Minturun di Kodya Padang:

Divisi : Chlorophyta
 Klas : Chlorophyceae
 Ordo : Cladophorales
 Famili : Cladophoraceae
 Spesies: *Chladophora fracta*
 (Lab. Taksonomi tumbuh-tumbuhan UNAND)

Alga hijau mengandung senyawa – senyawa biopolimer, diantaranya protein dan polisakarida sebagai sumber gugus yang berperan penting dalam mengikat ion logam. Gugus fungsional yang tersedia merupakan gugus bermuatan negative seperti karboksil, karbonil, dan amina yang berikatan koordinasi membentuk kompleks dengan atom pusat logam melalui pasangan elektron bebas (Gadd, 1990).

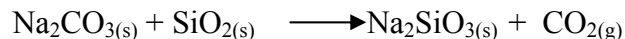
D. Immobilisasi

Immobilisasi merupakan suatu modifikasi untuk meniru keadaan asalnya di alam menjadi keadaan yang terikat pada membran atau partikel-partikel di dalam sel dengan tetap mempertahankan aktivitas katalitiknya sehingga dapat digunakan berulang-ulang dan kontinu. Immobilisasi merupakan salah satu metoda yang sedang dikembangkan pada saat ini. Metoda immobilisasi ini sangat baik dalam mempertahankan kemampuan biomassa untuk menyerap logam-logam yang dihasilkan pada proses industri (Maricel, 2007).

Biomassa diimmobilisasi dengan menggunakan silika, yang menyebabkan peningkatan kereaktifan gugus fungsi dan ketahanan ikatan (Bag, 1999). Matrik yang bagus digunakan pada immobilisasi penghilangan logam berat adalah silika, persiapan immobilen-silika memberikan keuntungan dalam bentuk kestabilan (Gupta, 2000).

E. Natrium Silikat

Natrium silikat (Na_2SiO_3) juga dikenal dengan kaca cair, tersedia dalam bentuk padatan dan cairan. Reaksi pembuatan natrium silikat adalah sebagai berikut :



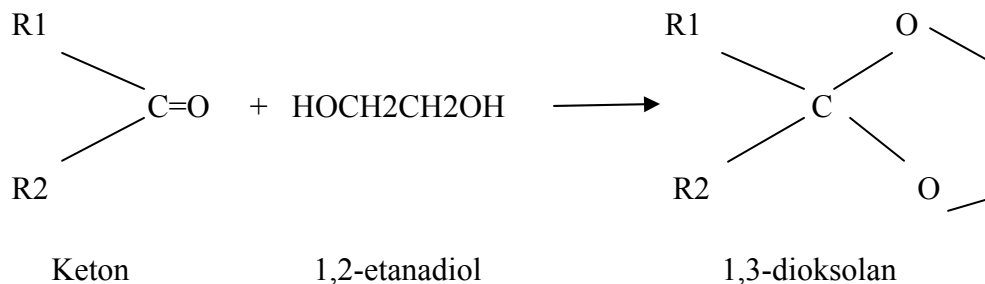
(Vogel,1990)

Senyawa ini adalah salah satu dari beberapa senyawa yang mengandung natrium oksida dan silika atau campuran natrium silikat dengan bervariasi perbandingan SiO_2 dan Na_2O . Natrium silikat stabil dalam larutan netral dan alkali, sedangkan dalam larutan asam ion silikat akan bereaksi dengan ion hidrogen membentuk asam silikat yang dengan pemanasan dan pengadukan membentuk silika gel. Pada penelitian ini natrium silikat digunakan sebagai immobiliser yang berfungsi sebagai pemerangkap biomassa dalam suatu polimer dengan tetap menjaga gugus-gugus fungsi dalam biomassa dan dapat dipakai lagi untuk penyerapan logam selanjutnya.

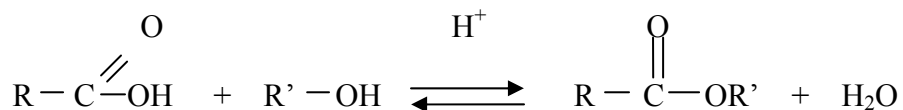
F. Modifikasi Gugus-Gugus Fungsional

Apabila suatu biosorben mengandung beberapa gugus fungsional yang reaktif terhadap suatu pereaksi (logam), maka untuk melihat peranan gugus-gugus fungsional tersebut dalam reaksi dapat dilakukan dengan cara memodifikasi gugus fungsi dimaksud kemudian diamati pengaruh modifikasi itu terhadap hasil reaksi (jumlah logam yang terserap).

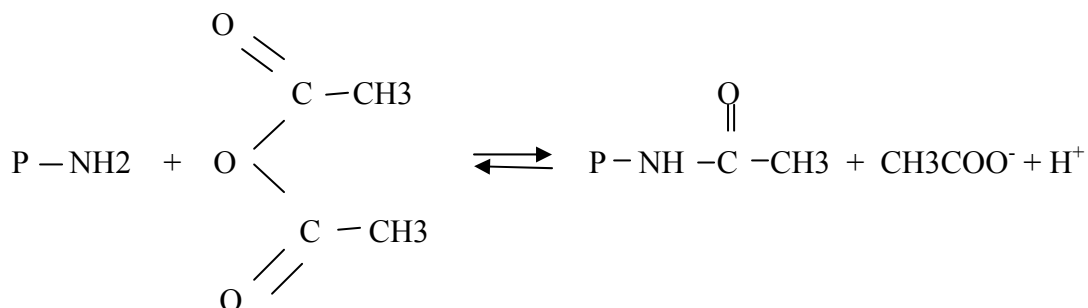
Reaksi gugus karbonil dengan 1,2-etana diol dengan adanya katalis akan menghasilkan 1,3-dioksolan.



Gugus karboksilat dengan methanol dalam suasana asam akan berubah menjadi ester.



Sedangkan gugus amina dapat bereaksi dengan asetat anhidrida dengan reaksi



(Anwar,1996;Torresday,1990;Lundbland,1984 dalam Mawardi,2001)

G. Cadmium

Cadmium (Cd) pertama kali ditemukan oleh seorang ilmuwan Jerman yang bernama Friedric Strohmeyer pada tahun 1817. Logam ini ditemukan dalam bebatuan Calamine (seng karbonat). Nama cadmium sendiri diambil dari nama latin “calamine” yaitu “Cadmia” (Mohsin,2006).

Logam cadmium dalam persenyawaannya secara umum mempunyai bilangan oksidasi +2 dan sangat sedikit mempunyai bilangan oksidasi +1. Dalam suasana basa dapat membentuk endapan berwarna kuning, yang dapat larut dalam larutan ammonium hidroksida.

Logam cadmium dan bermacam-macam bentuk persenyawaannya dapat masuk ke lingkungan terutama sekali sebagai efek sampingan dari aktivitas yang dilakukan manusia. Logam cadmium bersifat racun yang sangat merugikan bagi semua organisme hidup, juga sangat berbahaya bagi manusia. Menurut Muarpy, (Palar, 1994), biota-biota yang tergolong udang-udangan akan mengalami kematian dalam selang waktu 24-504 jam bila dalam perairan tempat hidupnya terlarut logam cadmium atau persenyawaannya dalam rentang konsentrasi 0,005-0,15 mg/L. Biota-biota perairan yang tergolong *Oligochaeta* akan mengalami kematian dalam selang waktu 24-96 jam bila dalam perairan tempat hidupnya terlarut logam cadmium atau persenyawaannya dalam rentang 0,0028-4,600mg/L.

H. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Spektroskopi Serapan Atom merupakan salah satu metode analisis kimia untuk menentukan kadar unsur-unsur logam dan semi logam yang terdapat dalam sampel. Metoda analisis SSA pertama kali diperkenalkan oleh A. Walsh pada tahun 1955. Metoda ini kepekaan dan ketelitiannya cukup baik serta hanya memerlukan sampel yang sedikit. Disamping itu metoda ini menguntungkan karena dapat digunakan untuk menentukan kadar logam yang konsentrasinya kecil tanpa

dipisahkan terlebih dahulu. Batas ketelitian dapat diandalkan karena dapat mengukur kandungan logam dengan satuan ppm (Khopkar, 1990).

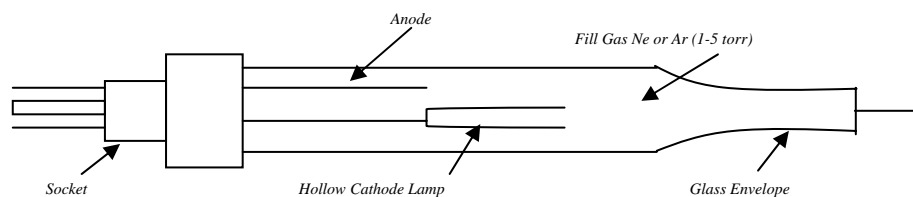
Prinsip dasar metoda analisis dengan SSA adalah interaksi energi radiasi elektromagnetik dengan atom yang berada pada tingkat energi dasar. Bila suatu berkas sinar (radiasi elektromagnetik) berinteraksi dengan materi maka sinar tersebut akan mengalami beberapa kemungkinan, yaitu sinar tersebut sebagian diteruskan (emisi), diserap (absorpsi), dipendarkan (fluoresensi) atau dihamburkan (*scattering*). Metode analisis kimia yang didasarkan atas pengukuran banyaknya radiasi elektromagnetik yang diserap oleh materi disebut metode spektroskopi absorpsi. Jika materi menyerap radiasi elektromagnetik tersebut berupa atom maka metode tersebut disebut spektroskopi serapan atom.

Spektrometer serapan atom terdiri dari lima komponen dasar, yaitu sumber cahaya, sistem pengatoman, monokromator, detektor dan rekorder. Adapun komponen dasar tersebut akan dijelaskan sebagai berikut :

a. Sumber Sinar

Sinar yang banyak digunakan SSA adalah lampu katoda berongga. Lampu ini terdiri dari anoda tungsten dan katoda berbentuk silinder dan diisi dengan gas inert seperti argon. Katoda dibuat dari logam analit atau katoda yang dilapisi dengan logam yang akan dianalisis. Pada katoda dan anoda diberi tegangan tinggi sehingga katoda akan memancarkan berkas elektron. Elektron-elektron ini akan menumbuk gas argon yang ada dalam rongga, sehingga gas tersebut bermuatan positif. Gas tersebut akan menumbuk katoda sehingga elektron dari atom logam yang melapisi logam katoda

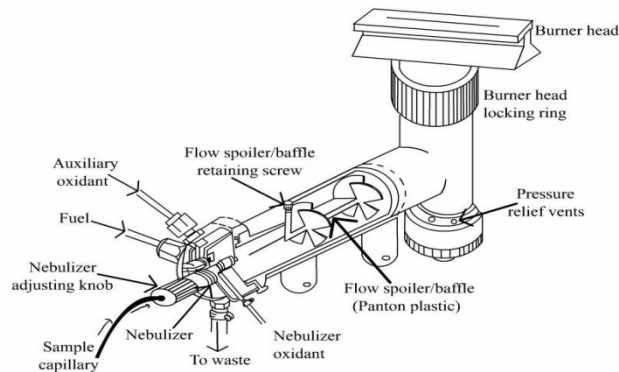
tersebut akan terlempar dan tereksitasi, kemudian memancarkan panjang gelombang yang karakteristik untuk logam tersebut dan kembali ke keadaan dasar. Atom yang terlempar ini akan tersebar kembali ke permukaan katoda. Lampu ini menggunakan kira-kira 61 unsur. Secara jelas diagram skematik lampu katoda berongga tersebut dapat dilihat sebagai berikut:



Gambar 2. Diagram skematik lampu katoda berongga (Khopkar, 1990)

b. Unit atomisasi

Proses atomisasi dalam nyala dapat dibagi atas 2 tingkat yaitu nebulasi (pengabutan), untuk membentuk larutan sampel menjadi aerosol halus, dan penguraian analit menjadi atom-atom keadaan dasar dalam bentuk gas. Larutan cuplikan disedot dengan pipa kapiler masuk ke dalam suatu ruang pengabut, kemudian sampel dikabutkan membentuk suspensi partikel cairan. Partikel yang besar akan bergabung membentuk tetesan dan akan jatuh ke bawah, sedangkan partikel yang kecil dibawa aliran gas masuk ke dalam nyala dan dirubah menjadi atom bebas.



Gambar 3. Instrumentasi sumber atomisasi (Aziz, 2007)

Atomizer yang banyak digunakan dalam absorpsi atom adalah nyala bahan kimia berdasarkan kombinasi gas bahan bakar dan oksidan. Suhu yang dihasilkan tergantung pada jenis bahan bakar dan perbandingan bahan bakar. Kombinasi yang sering digunakan adalah udara-propana dengan suhu maksimum 2200°C , udara-asetilen dengan suhu maksimum 2450°C dan dinitrogen oksida-asetilen dengan suhu maksimum 3200°C (Pecsok,1976:248). Pemilihan gas pembakar dan suhu nyala sesuai dengan unsur yang akan ditentukan.

c. Monokromator

Monokromator adalah alat yang bisa mengubah sinar polikromatis menjadi sinar yang monokromatis. Sistem monokromator sendiri terdiri dari celah masuk yang berupa cermin yang berfungsi untuk memfokuskan cahaya serta prisma yang fungsinya untuk menyebarkan cahaya.

d. Detektor

Detektor berfungsi untuk mengubah intensitas sinar menjadi arus listrik. Detektor yang baik adalah peka terhadap perubahan intensitas sinar. Umumnya dipakai fotomultiplier dan arus listrik yang dihasilkan diperkuat dengan amplifier.

e. Rekorder (alat baca)

Alat baca berfungsi untuk mengubah dan mencatat sinyal-sinyal listrik yang berasal dari detektor ke dalam bentuk yang dapat dibaca oleh operator.

I. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Dasar pemikiran dari Spektrofotometer FTIR adalah dari persamaan gelombang (deret Fourier) yang dirumuskan oleh Jean Baptiste Joseph Fourier (1768-1830) seorang ahli matematika dari Perancis. Dari deret Fourier tersebut intensitas gelombang dapat digambarkan sebagai daerah waktu atau daerah frekuensi. Perubahan gambaran intensitas gelombang radiasi elektromagnetik dari daerah waktu ke daerah frekuensi atau sebaliknya disebut Transformasi Fourier (*Fourier Transform*).

Kelebihan menggunakan Spektrofotometer FTIR adalah cepat dalam analisisnya dibandingkan spektrofotometer IR adalah dapat digunakan pada semua frekwensi dari sumber cahaya secara langsung sehingga analisis dapat dilakukan lebih cepat dan sensitifitas dari metoda Spektrofotometri FTIR lebih besar daripada cara IR biasa, sebab radiasi yang masuk ke sistim detektor lebih banyak karena tanpa

harus melalui celah. Zipora, dkk(2008) memberikan beberapa bilangan gelombang dan spektrum yang muncul seperti pada tabel berikut :

Tabel 2. Daerah Serapan Inframerah Khas Beberapa gugus Fungsi

| Bilangan Gelombang (cm ⁻¹) | Absorpsi |
|--|--|
| 800 – 1200 | Uluran C – C |
| 900 – 1300 | C – O atau C – N |
| 1020 – 1250 | Uluran C – N tak teronjugasi dalam amina alifatik primer, sekunder dan tersier |
| 1050 – 1260 | C – O eter |
| 1200 – 1450 | Tekukan O – H |
| 1515 | Amina sekunder alifatik |
| 1500 – 1610 | Tekukan N – H |
| 1580 – 1650 | Tekukan N – H amina primer |
| 1640 – 1820 | C = O karbonil |
| 2800 – 3000 | C – H sp ³ |
| 3310 – 3350 | Uluran N – H amina sekunder |
| 3250 – 3330 | Uluran N – H amina alifatik |
| 3400 – 3500 | Uluran N – H amina primer |
| 3000 – 3700 | Uluran O – H dan N – H |

(Sumber: Zipora,dkk, 2008)

J. Isoterm Langmuir Dan Freundlich

Adsorpsi Isoterm Freundlich merupakan persamaan yang menunjukkan hubungan antara jumlah zat yang terserap dengan konsentrasi zat dalam larutan, dan dinyatakan dengan persamaan:

$$m = kC^{1/n}$$

Dengan mengukur m (milligram zat yang terserap per gram zat penyerap) sebagai fungsi C (konsentrasi zat yang terserap saat setimbang) dan memplot $\log m$

terhadap $\log C$, maka nilai n dan k (tetapan) dapat ditentukan dari slope dan intersepnya. Isotherm Freundlich tidak berlaku jika konsentrasinya (atau tekanan) zat yang terserap terlalu tinggi.

Langmuir menggambarkan bahwa pada permukaan penyerap terdapat sejumlah tertentu pusat aktif (active site) yang sebanding dengan luas permukaan penyerap. Pada setiap pusat aktif hanya satu molekul yang diserap. Ikatan antara zat yang terserap dengan penyerap dapat terjadi secara fisika (*physisorption*) atau secara kimia (*chemisorption*). Ikatan tersebut harus cukup kuat untuk mencegah perpindahan molekul yang terserap sepanjang permukaan penyerap. Interaksi antara molekul-molekul yang terserap dalam lapisan hasil serapan diabaikan.

Jumlah serapan maksimum biomassa ditentukan dengan persamaan adsorpsi isotherm Langmuir, yang dapat ditulis dalam bentuk persamaan linier (Ocsic, 1982), yaitu :

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_m k} + \frac{1}{a_m} c$$

Dimana : a dalam mg logam yang terserap per gram biomaterial kering; k adalah konstanta kesetimbangan (konstanta afinitas serapan); c adalah konsentrasi ion bebas saat setimbang (mg/L); a_m adalah miligram logam terserap pada keadaan jenuh (kapasitas serapan maksimum), biasa juga ditulis dengan notasi b . Apabila plot c/a *versus* c menghasilkan garis lurus, maka konstanta afinitas serapan (k) dapat ditentukan dari *slope* dan *intercept*.

Penyerapan secara kimia, terjadi apabila ikatan kimia antara molekul terserap dengan pusat aktif penyerap. Karena terjadi pemutusan dan pembentukan ikatan, maka harga panas penyerapan kimia mempunyai kisaran nilai sama dengan energi untuk reaksi kimia yang terjadi. Penyerapan kimia hanya membentuk lapisan tunggal pada permukaan penyerap (*monolayer adsorption*).

BAB V

SIMPULAN DAN SARAN

A. Simpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Penyerapan ion Cadmium dalam larutan oleh biomassa alga hijau *C.Fracta* yang diimmobilisasi dipengaruhi oleh konsentrasi. Dimana konsentrasi optimum penyerapan terjadi pada konsentrasi 250 ppm dengan jumlah serapan sebesar 3,775mg/g.
2. Mekanisme pertukaran ion cukup berperan pada proses biosorpsi ion Cadmium. Dimana biomassa yang telah mengikat Ca^{2+} dapat dipertukarkan dengan ion logam Cd(II) yang dikontakkan.
3. Gugus fungsi yang terdapat pada biomassa *C.Fracta* sangat berperan dalam biosorpsi logam cadmium. Dimana modifikasi gugus fungsi karboksilat dengan metanol menyebabkan penurunan daya serap dari 3,775 mg/g menjadi 3,425 mg/g atau sekitar 10%.
4. Plot c/a terhadap c menghasilkan garis linier dengan nilai regresi, 0,983 (diimmobilisasi ditreatment), 0,977 (diimmobilisasi dimodifikasi) dan 0,987 (diimmobilisasi ditreatment dan dimodifikasi). Hal ini menunjukkan bahwa

biosorpsi logam cadmium melibatkan pusat penyerap tunggal pada permukaan sel alga hijau.

5. Kapasitas serapan maksimum biomassa yang diperoleh sebesar 3,876 mg/g yang diperoleh dengan menggunakan perhitungan yang berdasarkan teori Isoterm Langmuir.

B. Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, peneliti memberikan saran yaitu :

1. Diharapkan dapat dilakukan penelitian tentang biosorpsi dengan biomassa lain yang lebih efektif dan diterapkan untuk industri dalam mengatasi pencemaran logam berat.
2. Diharapkan penelitian selanjutnya menyelidiki mekanisme lain pada proses biosorpsi selain pertukaran ion.
3. Diharapkan penelitian selanjutnya memodifikasi gugus fungsi lainnya yang terdapat dalam biomassa alga hijau.

DAFTAR PUSTAKA

- Aziz, Vina. 2007. *Analisis Kandungan Sn, Zn dan Pb dalam Susu Kental Manis Kemasan Kaleng Secara Spektrofotometri Serapan Atom*. Skripsi Universitas Islam Indonesia : Jogjakarta.
- Babarinde, N. A. Adesola, et al, 2006. Biosorption of Lead Ions from Aqueous Solution by Maize Leaf, *International Journal of Physical Sciences*, Vol. 1 (1), Hal 023-026.
- Bag, Huseyin, et al, 1999. Determination of Trace Metals in Geological Samples by Atomic Absorption Spectrophotometry after Preconcentration by *Aspergillus niger* Immobilized on Sepiolite, *Analytical Sciences*, Vol. 15, Hal 1251-1256.
- Bhavantha et al.2009. Biosorption of Cd (II) and Pb (II) onto brown seaweed, *Lobophora variegata* (Lamouroux): kinetic and equilibrium studies.biodegradation (2009) 20:1-13
- Bunluesin.2007. Batch and Continuous Packed Column Studies of Cadmium Biosorption by hydrilla verticillata Biomass. *Journal of Bioscience and Bioengineering* vol 103,no. 6, 509-513
- Ceribasi, I Haluk and Yeris, Ulku. 2001. Biosorption of Ni (ii) and Pb(ii) by *Phanerochaete chrysosporium* From a Binary Metal System-Kinetics. *Water SA.*, 27.
- file://G:/alga-hijau-cladophora-fracta.html
- Gadd, G. M., 1990. Biosorption, *Chemistry & Industry*, 13: 421-426
- Gardea, J.L, et al, 1996. Biosorption of Cadmium, Chromium, Lead, and Zinc by Biomassa of *Medicago Sativa* (Alfalfa). *Proceedings of the 11 th Annual Convergence on Hazardous Waste Research*, Edited by L.E, Erickson, D.L. Tillison, S.C. Grant dan J.P. McDonald, *Kansas State Univ:Manhattan, KS*, Hal 209-214
- Gardea-Torresdey, J.I, et.al.,1990. Effect of Chemical Modification Of Algae Carboxyl Groups On Metal Ion Binding. *Environ. Sci. Technol.* 24, 9, 1372-1378.