

KAJIAN PROSES BIOSORPSI TIMBAL(II) OLEH BIOMASS ALGA *SPIROGYRA SUBSALSA* MELALUI MODIFIKASI GUGUS KARBOKSIL DAN KARBONIL

Mawardi,¹ Nazulis. Z.² dan Kurniawati, D.¹

¹Laboratorium Kimia Analitik, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang, Padang 25131, Indonesia

²Laboratorium Kimia Organik, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang, Padang 25131, Indonesia

E-mail: mawardianwar@yahoo.com

ABSTRAK

Dalam penelitian ini telah dipelajari peranan gugus fungsi, khususnya gugus karboksil dan karbonil, dalam proses biosorpsi kation Pb^{2+} oleh biomassa alga *S. subsalsa* dengan cara memperlakukan biomassa dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi yang sesuai, yaitu methanol 99% and glykol. Esterifikasi gugus karboksil dan modifikasi gugus karbonil dalam biomassa menyebabkan penurunan daya serap biomassa terhadap kation timbal (II), sekitar 19,33% dan 37,45% pada pH optimum masing-masing 3 dan 4. Data ini memperlihatkan bahwa kedua gugus fungsi tersebut berperan penting dalam mengikat kation Pb^{2+} .

Kata kunci: Biosorpsi, glikol, karboksil, karbonil modifikasi, *Spirogyra subsalsa*

ABSTRACT

In this research was studied the role of functional group, especially carboxyl and carbonyl groups in algae *S. subsalsa* sp biomass in course of biosorption Pb^{2+} cation, by treating biomass by chemical modification of carboxyl and carbonyl groups, that is methanol 99% and glicol. Esterification of the carboxyl group and modification of carbonyl group on biomass resulted in a reduction of lead(II) cation binding about 19.33 % and 37.45 % at pH and pH 4, respectively. This blocking activity of carboxyl and carbonyl groups showed that the carboxyl and carbonyl groups play an important role in the binding of Pb^{2+} cations.

Keyword: Biosorption, carbonyl, carboxyl, glicol, modification, *Spirogyra subsalsa*

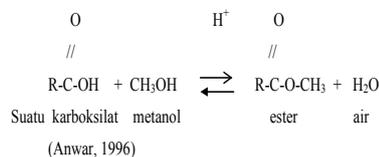
PENDAHULUAN

Pencemaran yang disebabkan ion-ion logam berat dalam air limbah industri merupakan salah satu penyebab terkontaminasinya manusia, karena ion logam tersebut dapat terakumulasi dalam rantai makanan dan lingkungan dan bersifat racun (Herrero *et al.*, 2008).

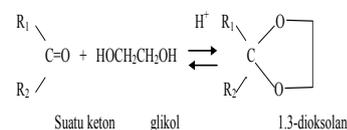
Salah satu metoda alternatif untuk memisahkan zat-zat beracun, seperti ion-ion logam berat, dari limbah cair sebelum dibuang ke perairan adalah dengan memanfaatkan kemampuan beberapa mikroorganisme dan beberapa biomaterial lainnya dalam menyerap ion-ion logam berat. Biomaterial termasuk bakteri, jamur ragi dan alga dapat menyerap logam-logam berat dan radionuklida dari lingkungan eksternalnya secara efisien (Chen, 2005; Horsfall, 2006; Mawardi *dkk.*, 1997; Mawardi 2008). Penyerapan logam yang terjadi secara *metabolism-independent*, pada sel hidup dan mati suatu mikroorganisme, terutama terjadi pada permukaan dinding sel dan permukaan eksternal lain. Hal ini terjadi melalui mekanisme kimia dan fisika, seperti pertukaran ion, pembentukan kompleks dan adsorpsi,

yang secara keseluruhan disebut *biosorpsi* (Gadd and White, 1993; Herrero *et al.*, 2008; Ngawenya, 2010). Proses biosorpsi melibatkan interaksi ionik, interaksi polar, interaksi gabungan dan mineralisasi antara logam dengan biopolimer (makromolekul), sebagai sumber gugus fungsional, yang berperan penting dalam mengikat ion logam. Gugus fungsional yang tersedia pada makromolekul seperti gugus karboksil, amina, hidroksil, tiolat, fosfodiester, karbonil, imidazol dan gugus fosfat, dapat berkoordinasi dengan atom pusat logam melalui pasangan elektron bebas (Mao *et al.*, 2009; Hancock, 1996).

Untuk mempelajari seberapa jauh peranan gugus fungsi yang terkandung dalam suatu biomassa dapat dilakukan, diantaranya dengan memodifikasi gugus fungsi dimaksud dengan pereaksi yang sesuai. Modifikasi gugus karboksil dalam biomassa alga dapat dilakukan dengan metanol sebagai pemodifikasi. Reaksi spesifik suatu gugus karboksil dengan alkohol dalam suasana asam menghasilkan suatu ester dan air, yang dikenal dengan reaksi esterifikasi (Solomon 2011), dengan reaksi sebagai berikut (Tiemann *et al.*, 1999; Anwar *dkk.*, 1996).



Untuk memodifikasi gugus fungsi karbonil dapat dilakukan dengan menggunakan 1,2-etanadiol atau glikol, karena reaksi spesifik antara senyawa glikol dan suatu senyawa yang mengandung gugus karbonil dengan adanya katalis asam membentuk produk 1,3-dioksolan, dengan reaksi sebagai berikut (Tiemann, *et al.*, 1999; Anwar, *dkk.*, 1996)



Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari peranan gugus fungsi karboksil dan karbonil yang terkandung dalam sel biomassa alga hijau *S. subsalsa* pada proses biosorpsi kation Pb^{2+} . Pelaksanaan penelitian dilakukan dengan cara memperlakukan biomassa dengan reagen pemodifikasi gugus karboksil dan karbonil, kemudian mengamati pengaruh perlakuan tersebut terhadap perubahan gugus fungsi dan perubahan kapasitas serapan biomassa pada pH dan konsentrasi yang berbeda. Perubahan gugus fungsi diidentifikasi dengan Fourier transform infrared (FTIR) sedangkan perubahan kapasitas serapan biomassa kation Pb^{2+} diukur dengan Spektroskopi serapan atom (SSA).

BAHAN DAN METODA

Bahan Kimia.

Larutan induk kation Pb^{2+} dengan konsentrasi 1000 mg/L dibuat dengan melarutkan 1,598 gram timbal (II) nitrat, $Pb(NO_3)_2$ dalam larutan HNO_3 1% (v/v), kemudian diencerkan dengan larutan yang sama sampai volume 1000 mL. Pengaturan pH larutan dengan larutan HNO_3 atau larutan NH_3 , larutan HCl dan reagen pemodifikasi gugus fungsi adalah metanol 99,9% untuk gugus karboksil dan glikol pekat untuk gugus karbonil

Penyiapan Biomassa.

Biomassa alga hijau *S. subsalsa* di peroleh dari perairan sungai Batang Air Dingin, Daerah Lubuk Minturun Padang. Alga dipisahkan dari media tumbuhnya, kemudian sebagian kecil dipisahkan untuk diidentifikasi di Laboratorium Taksonomi Jurusan Biologi FMIPA Universitas Andalas. Alga dicuci, dan dibilas dengan aquades bebas ion, setelah bersih di dikeringkan di udara terbuka (tanpa kena cahaya matahari langsung). Biomassa yang telah kering direndam dengan larutan asam nitrat 1% v/v, selama satu jam kemudian dicuci dan dibilas dengan aquades sampai air hasil pencucian kembali netral, kemudian dikeringkan kembali dengan cara yang sama dan disimpan dalam desikator dan siap digunakan.

Perlakuan optimasi modifikasi gugus karboksil dengan metanol.

Biomassa alga kering ditimbang masing-masing 8 g, dimasukkan ke dalam 100; 150; dan 200 mL metanol 99,9% kemudian ditambah larutan HCl pekat sehingga konsentrasi akhir 0,1 M. Campuran dikocok dengan shaker selama 6 jam. Biomassa termodifikasi gugus fungsi (**bmodif**) dibilas dengan aquades bebas ion, dikeringkan kemudian disimpan dalam desikator dan siap digunakan untuk proses biosorpsi kation logam.

Perlakuan optimasi modifikasi gugus karbonil dengan glikol.

Biomassa alga kering ditimbang masing-masing 8 g, dimasukkan ke dalam masing-masing 25; 50; 75 mL glikol pekat, kemudian ditambah HCl pekat sehingga konsentrasi HCl akhir 0,1 M. Campuran dikocok dengan shaker selama 6 jam. Biomassa termodifikasi gugus fungsi (**bmodif**) dibilas dengan aquades bebas ion, dikeringkan kemudian disimpan dalam desikator dan siap digunakan untuk proses biosorpsi kation logam.

Proses Kontak

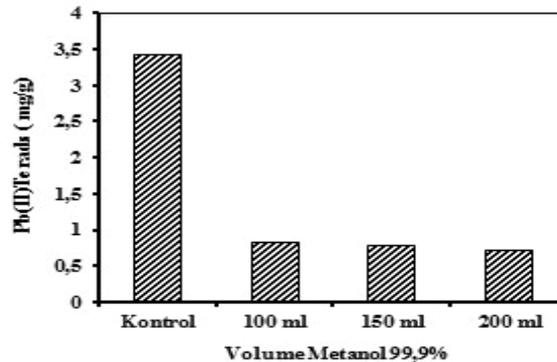
Proses kontak dilakukan dengan sistem *batch*. Larutan kation Pb^{2+} simulasi, dengan pH dan konsentrasi larutan tertentu, dikontak dengan 0,5 gram biomassa termodifikasi gugus fungsi (**bmodif**) dalam gelas Erlenmeyer 50 mL. Suspensi digoyang dengan *shaker* pada kecepatan 200 rpm, pada suhu kamar (sekitar $27^\circ C$), selama 60 menit. Pengaturan pH larutan dilakukan sebelum larutan dikontak dengan biosorben, dengan larutan HNO_3 atau larutan NH_3 . Setelah perlakuan, biomassa dipisahkan, filtrat yang diperoleh ditentukan konsentrasi logam timbal saat setimbang dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) nyala udara-asetilen pada λ 283,3 nm. Selisih antara konsentrasi

logam saat setimbang dengan konsentrasi logam mula-mula merupakan jumlah logam yang diserap oleh biomassa (Hancock, 1996).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Modifikasi Gugus Fungsi Karboksil dengan Metanol

Perlakuan biomassa alga hijau *S. subsalsa* dengan beragam volume metanol 99,8% terlihat pada Gambar 1.

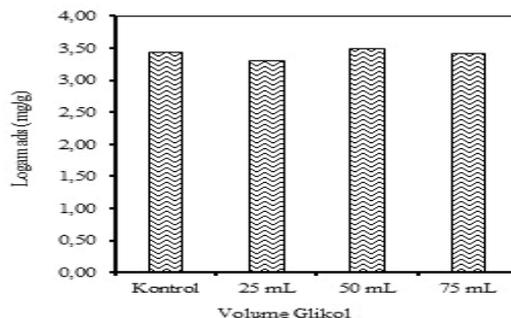


Gambar 1. Pengaruh volume pemodifikasi gugus karboksil terhadap kapasitas serapan biomassa alga hijau *S. subsalsa*

Perlakuan sejumlah biomassa dengan 100 mL metanol 99,8%, sebagai pemodifikasi gugus karboksil menyebabkan turunnya kapasitas serapan biomassa terhadap kation Pb^{2+} sekitar 76,3%, yaitu 3,42 mg/g, pada biomassa murni menjadi 0,81 mg/g pada biomassa termodifikasi gugus karboksilnya. Peningkatan volume metanol berikutnya relatif tidak lagi mempengaruhi kapasitas serapan biomassa. Penurunan daya serap biomassa ini diduga karena reaksi esterifikasi karboksilat menjadi ester menyebabkan berkurangnya jumlah pusat aktif bermuatan negatif pada permukaan biomassa. Selanjutnya perlu dipelajari kondisi optimum biosorpsi untuk mempelajari peranan gugus karboksil dalam proses biosorpsi kation Pb^{2+} .

Modifikasi Gugus Karbonil dengan Glikol

Pengaruh perlakuan biomassa alga hijau *S. subsalsa* dengan beragam volume glikol (1,2 etanadiol) terhadap karakteristik serapan biomassa alga hijau *S. subsalsa* terhadap kation Pb^{2+} seperti pada Gambar 2.

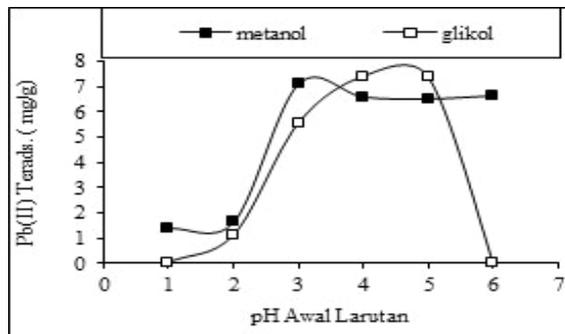


Gambar 2. Pengaruh volume pemodifikasi pemodifikasi gugus fungsi karbonil terhadap serapan biomassa alga hijau *S. subsalsa*

Kapasitas serapan biomassa yang tidak dimodifikasi terhadap kation Pb^{2+} sekitar 3,43 mg per gram biomassa., turun menjadi 3,29 mg/g setelah biomassa diperlakukan dengan 75 mL glikol sebagai pemodifikasi gugus karbonil. Data tersebut menunjukkan bahwa, pada kondisi perlakuan ini, gugus karbonil dalam biomassa memegang peranan yang tidak terlalu besar pada proses biosorpsi kation Pb^{2+} . Perlu dipelajari kondisi optimum untuk mempelajari peranan gugus karbonil dalam proses biosorpsi kation Pb^{2+}

Pengaruh pH Larutan terhadap Kapasitas Serapan Biomassa yang Diperlakukan dengan Reagen Pemodifikasi Gugus Fungsi.

Pengaruh pH awal larutan terhadap biosorpsi kation Pb^{2+} oleh biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang diperlakukan dengan metanol 99,8% sebagai pemodifikasi gugus karboksil (*bsmosil*) dan glikol sebagai pemodifikasi gugus karbonil (*bsmonil*) seperti pada Gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh pH larutan terhadap biosorpsi biomassa yang diperlakukan dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi

Secara umum terlihat bahwa proses biosorpsi kation Pb^{2+} oleh biomassa yang diperlakukan dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi sangat dipengaruhi oleh pH awal larutan. Terjadi perbedaan pH optimum antara biomassa yang diperlakukan dengan metanol 99,8% dengan biomassa yang diperlakukan dengan glikol.

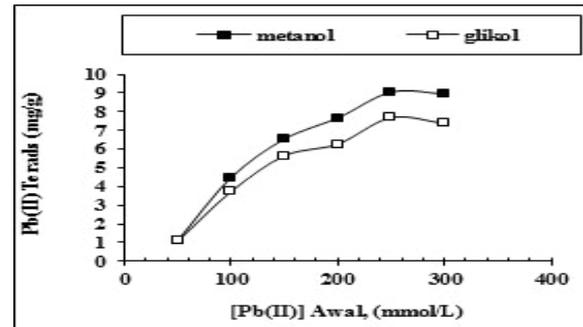
Kapasitas serapan optimum untuk biomassa yang diperlakukan dengan metanol diperoleh pada kisaran pH 3 sedangkan untuk biomassa yang diperlakukan dengan glikol diperoleh pada kisaran pH 4. Perlakuan biomassa dengan metanol menyebabkan gugus karboksil berubah menjadi ester, dimana sebelum dan sesudah dimodifikasi masih terdapat gugus karbonil yang mengandung atom oksigen dengan dua pasangan elektron bebasnya, sedangkan yang mengalami perubahan adalah gugus -O-H pada karboksilat berubah menjadi -O-R pada ester.

Perlakuan biomassa dengan glikol menyebabkan gugus karbonil berubah menjadi gugus oksolan, dimana antara atom oksigennya terbentuk rantai tertutup. Dengan demikian interaksi antara kation logam dengan biomassa dipengaruhi oleh sifat protonasi atau deprotonasi gugus fungsi pada biomassa *bsmosil*. Pada pH rendah, konsentrasi H^+ (proton) tinggi, pusat aktif menjadi permuatan positif sehingga kation logam akan berkompetisi dengan proton untuk menempati pusat aktif tersebut, akibatnya logam yang terserap sedikit. Semakin

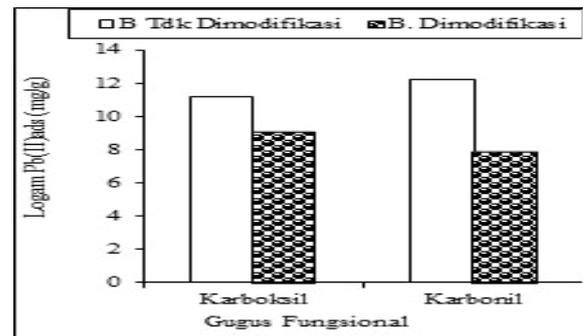
tinggi pH, pusat aktif yang netral atau bermuatan negatif akan bertambah sehingga logam yang terserap meningkat dan kemudian menjadi konstan saat biosorben telah jenuh dan tercapai kesetimbangan dalam larutan.

Adsorpsi Isoterm Kation Pb^{2+} oleh Biomassa yang Diperlakukan dengan Reagen Pemodifikasi Gugus Fungsi.

Hasil penelitian adsorpsi isoterm kation Pb^{2+} oleh biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang diperlakukan dengan metanol dan glikol seperti terlihat Gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi larutan ion logam terhadap daya serap biomassa termodifikasi gugus karboksil dibandingkan dengan daya serap biomassa murni

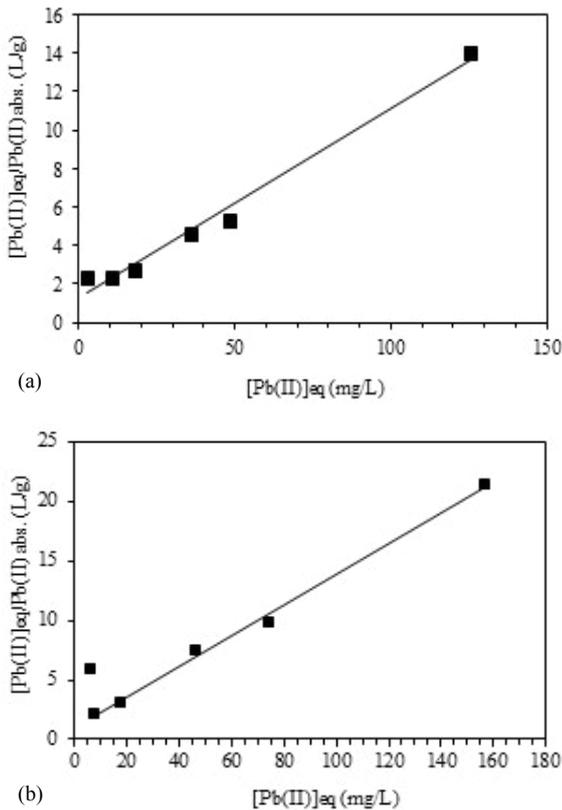


Gambar 5. Pengaruh modifikasi gugus karboksil dibandingkan dengan daya serap biomassa murni. dengan daya serap biomassa murni

Secara umum, jumlah kation Pb^{2+} yang terserap meningkat relatif tajam dengan bertambahnya konsentrasi kation dalam larutan dan mencapai maksimum pada konsentrasi 250 mg/L dengan efisiensi penyerapan sekitar 79% dan 67% masing-masing untuk biomassa *bsmosil* dan *bsmonil*. Peningkatan konsentrasi kation Pb^{2+} berikutnya relatif tidak lagi meningkatkan kapasitas serapan biomassa, karena pusat aktif pada biomassa telah jenuh dengan kation logam dan telah tercapai kesetimbangan dalam sistem. Menggunakan Persamaan *Adsorpsi Isoterm Langmuir*

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

dimana: a adalah miligram (mmol) logam yang terserap per gram biosorben kering; k adalah konstanta afinitas serapan, c adalah konsentrasi ion bebas saat seimbang (mg/L) dan a_m adalah miligram logam terserap pada keadaan jenuh atau kapasitas serapan maksimum, dalam mg/g, maka bila c/a diplot terhadap c diperoleh suatu kurva linier seperti terlihat Gambar 6.



Gambar 6. Kurva Linieritas Langmuir biosorpsi logam timbal (II) (a)biomassa bsmosil dan (b) biomassa bsmonil

Berdasarkan data yang diperoleh tersebut dapat disimpulkan bahwa biosorpsi kation Pb^{2+} oleh biomassa alga hijau *S. subsalsa* termodifikasi gugus karboksil dan karbonilnya memenuhi persamaan adsorpsi isoterm Langmuir, sehingga dapat disimpulkan bahwa reaksi antara kation Pb^{2+} dengan biosorben berorde satu. Dengan demikian konstanta afinitas serapan (k) dan kapasitas serapan maksimum (a_m) dapat ditentukan dari slope dan intersep. Nilai koefisien regresi (r), konstanta afinitas serapan (k), dan kapasitas serapan maksimum (a_m) untuk masing-masing biomassa bsmosil dan bsmonil seperti terdapat dalam Tabel 1.

Tabel 1. Nilai koefisien regresi (r), kapasitas serapan maksimum (a_m)

Biosoren	a_m	k	r
<i>bsmosil</i>	10.12966	0.07740	0.99297
<i>bsmonil</i>	7.79923	0.13800	0.99798

Dari data yang diperoleh terlihat bahwa modifikasi gugus karboksil dan gugus karbonil dalam biomassa alga hijau *S. subsalsa* masing-masing dengan metanol 99,8% dan glikol menyebabkan turunnya daya serap biomassa terhadap kation Pb^{2+} masing-masing sebesar 19,33 dan 37,45 % dibanding biomassa alga hijau *S. subsalsa* murni. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa gugus karboksil, sebagai basa keras dan gugus karbonil sebagai basa lunak memegang peranan penting dalam proses biosorpsi kation Pb^{2+} , sebagai asam intermediate. oleh biomassa alga hijau *S. Subsalsa*.

SIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan dapat diambil simpulan sebagai berikut: Gugus karboksil dan karbonil dalam biomassa memegang peranan penting dalam proses biosorpsi kation Pb^{2+} , sehingga dengan memodifikasi gugus tersebut menyebabkan turunnya kapasitas serapan biomassa; Peranan gugus karbonil diperkirakan lebih besar dari gugus karboksil.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Direktur Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi yang telah membantu membiayai penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Anwar, C., Purwono, B., Pranowo, H.D. & Wahyuningsih, T.D, 1996, Pengantar Praktikum Kimia Organik, Jakarta: Depdikbud Dikti,
- Chen, J.P. & Yang, lei, 2005, Chemical Modification of Sargassum sp. for Enhancement of Heavy Metal Biosorption, Meeting "Advances in Environmental Technology" Monday, 31 October 2005.
- Gadd, G. M. & White, C. 1993. Microbial Treatment of Metal Pollution a Working Biotechnology ?, Tibtech, 11: 353-359.
- Hancock, J.C, 1996, Mechanisms of Passive Sorption of Heavy Metal by Biomassa and Biological Products, in Symposium and Workshop on Heavy Metal Bioaccumulation, IUC Biotechnology Gajah Mada University, Yogyakarta: September 18-20.
- Herrero, R, Ledoiro, P., Rojo, R. Ciorba, A, & Rodriguez, P., 2008, The efficiency of the red alga *Mastocarpus stellatus* for remediation of cadmium pollution, Bioresource Technology, 99, 4138-4146.
- Horsfall, M. & Spiff, A.I., 2005, Affect of metal ion concentration on the biosorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} by *Caladium bicolor* (wild cocoyam), African Journal of Biotechnology, 4: 191-196.
- Mao, J., Won, S.W, Choi, S.b., Lee, M.W. & Yun, Y.S., 2009, Surface Modification of the *Coryne bacterium* Biomass to Increase Carboxyl Binding Site for Basic dye molcul, Biochemical Engineering Journal, 46: 1-6.
- Mawardi, Sugiharto, E.Mudjiran & Prijambada, Irfan D., 1997, Biosorpsi Timbal(II) Oleh Biomassa *Saccharomyces cerevisiae*, BPPS-UGM, 10 (2C): 203-213.

- Mawardi, E. Munaf, S., Kosela. & Wibowo, W. 2008, *Kajian Biosorpsi Kation Timbal (II) Oleh Biomassa Alga Hijau Spirogyra subsalsa*, *Saintek X* (2): 163-168.
- Ngwenya, B.T, Tourney, J, Magennis, M, Kapetas L. & Olive Valerie, 2010, A surface complexation framework for predicting through metal biosorption, *Desalination*, 251, 344-351
- Solomons, T.W.G. & Fryfle, C.B., 2011, *Organic Chemistry*, Tenth Edition, New York, John Wiley & Sons, Inc.
- Tiemann, K.J., J.L. Gardea-Torresdey, G. Gamez, K. Dokken, S. Sias, M.W. Renner & L.R. Furenlid, 1999, Use of X-ray Absorption Spectroscopy and Esterification to Investigate the Metal Ligands in Alfalfa, *Environ. Sci. Technol.* 33: 150-154