

Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan Ion Logam Cr^{+6} Terhadap Penyerapan Biomassa Alga Hijau *Mougeotia* sp. yang Dimodifikasi Metanol

Hervi Karlina, Mawardi*

Chemistry Department, Faculty of mathematics and Science, Universitas Negeri Padang
Jln Prof. Dr. Hamka Air Tawar Padang, Indonesia telp. 0751 7057420

*mawardianwar@fmipa.unp.ac.id

Abstract — Heavy metals are dangerous that can pollute the environment and cause health problems because they are toxic and carcinogenic, one example is the metal ion Cr^{+6} . On way to overcome heavy metal ion in waste is the biosorption method. This research was conducted to determine the absorption capacity of green algae (*Mougeotia* sp.) biomass modified with methanol and determine the effect of initial concentration of the solution of Cr^{+6} . The result showed that the optimum absorption of Cr^{+6} metal ion by green algae (*Mougeotia* sp.) biomass modified with methanol was at concentration of 250 mg/L. The maximum absorption capacity (q_m) obtained is 5,1020 mg/g. Cr^{+6} metal ion biosorption using green algae (*Mougeotia* sp.) biomass modified with methanol fulfils the Langmuir Isotherm equation with a coefficient value (R^2) of 0,955.

Keywords — Biosorption, Cr^{+6} , Green Algae (*Mougeotia* sp.)

I. PENDAHULUAN

Perkembangan industri-industri di Indonesia yang semakin meningkat tidak terlepas dari efek negatif yang ditimbulkannya. Limbah dari industri ini seperti pencemaran ion logam berat dapat merusak sistem lingkungan hidup dan dapat mengakibatkan gangguan kesehatan bagi masyarakat sekitar industri [1]. Salah satu logam berat yang dapat mencemari lingkungan adalah logam kromium (Cr) yang bersifat toksik dan karsinogenik. Logam Cr stabil dalam bentuk Cr^{+3} dan Cr^{+6} [2]. Cr^{+6} dalam larutan tersedia bentuk spesies asam kromik (H_2CrO_4), anion kromat (CrO_4^{2-}), dan ion kromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Cr^{+6} sangat berbahaya karena sifatnya sangat toksik dan karsinogenik yang menyebabkan keracunan, kanker paru-paru, serta dapat menghambat kerja enzim benzopirene hidrolase dalam proses metabolisme tubuh [3]. Jumlah ion logam Cr^{+6} pada industri pelapisan logam sekitar 100 mg/L. Nilai ini jauh lebih besar dari ambang batas yang diperbolehkan untuk ion Cr^{+6} hanya 0,05 mg/L [4].

Pada dasarnya dalam pemisahan logam berat banyak digunakan teknik kimia, seperti teknik pengendapan logam berat yaitu adsorpsi menggunakan karbon aktif, dan lain sebagainya [5]. Jumlah logam berat yang dapat dipisahkan dengan teknik pengendapan ini relatif besar, akan tetapi cara tersebut tidak ekonomis dan konsentrasi logam yang tertinggal dalam air buangan masih melebihi konsentrasi yang diperbolehkan. Selain cara tersebut, ada cara yang lebih ekonomis dan ramah lingkungan yaitu dengan memanfaatkan mikroorganisme dan biomaterial yang dapat menyerap ion-ion logam berat [6].

Cara pemisahan menggunakan mikroorganisme dan biomaterial untuk menyerap zat seperti ion logam berat dalam pencemaran air disebut biosorpsi. Biosorpsi adalah suatu proses penyerapan polutan yang terjadi secara *metabolism independent* (tidak bergantung pada metabolisme) oleh biosorben (biomaterial) diyakini terjadi pada permukaan dinding sel, permukaan sel dan permukaan eksternal lainnya melalui mekanisme kimia fisika seperti penukar ion, pembentukan senyawa kompleks, dan adsorpsi [5]. Dalam proses biosorpsi terjadi interaksi-interaksi seperti interaksi ionik, polar atau kovalen, interaksi gabungan dan mineralisasi antara logam dengan biopolimer, seperti protein dan polisakarida yang ada sebagai sumber gugus fungsi yang berperan penting dalam mengikat ion logam [7].

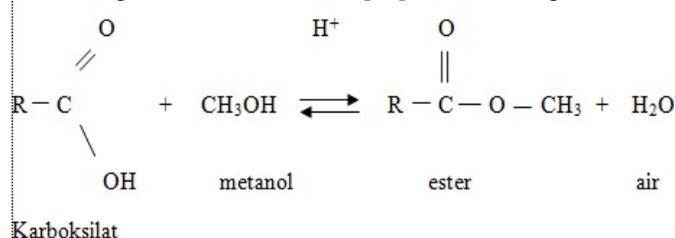
Biomassa yang tidak hidup lebih efektif dalam menyerap ion logam dibandingkan sel yang masih hidup. Pada biomassa sel yang masih hidup sangat bergantung pada nutrisi serta kondisi lingkungan seperti pH larutan dan suhu, serta penyerap logam yang terjadi berlangsung lambat. Sedangkan pada biomassa yang tidak hidup seperti penggunaan biomassa alga hijau kering, proses penyerapan logam tidak bergantung pada metabolisme dan tidak memerlukan tambahan nutrisi [8].

Unsur penyusun biomassa alga hijau adalah karbon sekitar 8,76%, nitrogen 30,09%, oksigen 55,83%, fosfor sekitar 1,21%, belerang 1,26%, silikon 0,73% dan kalium sekitar 1,73%. Dinding sel alga hijau tersusun atas dua lapisan, lapisan dalam mengandung molekul-molekul glukosa, glikoprotein dan lapisan terluar mengandung pektin [5].

Biomassa yang digunakan dalam penelitian ini yaitu alga hijau (*Mougeotia* sp.) yang merupakan mikroalga perifiton

yang memiliki filamen, mikroalga ini hidup melekat dibebatuan dalam air yang tergenang ataupun dalam air yang mengalir [9]. Makromolekul penyusun alga hijau (*Mougeotia sp.*) mengandung gugus fungsi seperti karboksilat, karbonil, amina, tiolat, hidroksida, dan imidazol, yang akan mengikat ion logam. Melalui pasangan elektron bebas, gugus-gugus fungsi tersebut berkoordinasi dengan atom pusat logam [10].

Ion logam dapat diikat oleh gugus fungsi yang ada pada makromolekul penyusun biomassa. Gugus fungsi tersebut dapat dimodifikasi dengan pereaksi yang cocok, hal ini bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam biomassa tersebut memiliki peranan seberapa jauh dalam mengikat ion logam. Gugus karboksil dapat dimodifikasi menggunakan metanol sebagai pereaksi pemodifikasi. Gugus karboksil yang direaksikan dengan metanol dalam suasana asam dikenal dengan reaksi esterifikasi, karena reaksi tersebut akan menghasilkan ester dan air [11]. Reaksi sebagai berikut :



Gambar 1. Reaksi esterifikasi gugus karboksilat dengan metanol dalam suasana asam menghasilkan ester dan air [12].

II. METODE PENELITIAN

A. Alat

Pada penelitian ini menggunakan alat-alat : neraca analitik (kapasitas 220 g, resolusi 0,0001 g), kertas saring whatman 41, ayakan (ukuran 150 μm dan 250 μm), shaker (Gemmy Orbit Shaker mode VRN-480 616899), magnetik stirer, blender, peralatan glass, botol semprot, oven, desikator, pH meter, Spektrofotometer Serapan Atom (SSA), dan Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR).

B. Bahan

Biomassa alga hijau (*Mougeotia sp.*) yang diperoleh dari Sungai Anduring Kayu Tanam, Padang Pariaman, yang telah diidentifikasi di Laboratorium Botani Jurusan Biologi Universitas Negeri Padang. Aquades, logam Cr^{+6} dalam K_2CrO_4 , HNO_3 1%, NH_3 25%, HCL 36%, dan metanol 99,9%.

C. Persiapan Biosorben

Alga hijau yang telah diambil dari sungai dibilas menggunakan aquades bebas ion, selanjutnya alga yang telah dibilas dikeringkan di tempat teduh (tanpa terkena cahaya matahari langsung). Kemudian biomassa yang telah kering diblender, lalu di ayak. Hasil ayakan tersebut direndam dengan larutan asam nitrat encer 1% selama 1 jam [7], kemudian alga yang telah direndam dengan asam nitrat dibilas menggunakan aquades sampai air hasil pencucian kembali netral. Selanjutnya biomassa alga hijau di masukkan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam sampai kandungan air

dalam biomassa menguap seluruhnya. Biomassa murni yang diperoleh disimpan dalam desikator. Biosorben yang digunakan dengan ukuran partikel 150 μm dan 250 μm .

D. Perlakuan Modifikasi Biomassa

Biomassa alga kering ditimbang 20 g, ditambahkan kedalam 200 ml metanol 99,9%. Selanjutnya ditambahkan larutan HCL p.a sampai memperoleh konsentrasi akhir 0,1 M. Campuran tersebut *dishaker* selama 6 jam. Biomassa telah dimodifikasi dibilas dengan aquades bebas ion, lalu dioven suhu 60°C. Kemudian biomassa tersebut disimpan dalam desikator.

E. Prosedur Percobaan

Proses kontak pada penelitian ini dilakukan dengan sistem *batch*. Penentuan pengaruh konsentrasi awal larutan dilakukan dengan 25 mL larutan Cr^{+6} dengan konsentrasi divariasikan yaitu 100, 150, 200, 250, 300 mg/L pada pH optimum yaitu pH 2. Selanjutnya ditambahkan 1 gram biomassa yang telah dimodifikasi dengan metanol ke dalam masing2 larutan variasi konsentrasi. Kemudian campuran *dishaker* dengan kecepatan 200 rpm selam 60 menit, pada suhu kamar. Lalu campuran disaring menggunakan kertas saring, filtrat yang didapatkan diuji menggunakan Spektrofotometer Serapan atom (SSA).

Hasil dari selisih konsentrasi ion logam mula-mula dengan konsentrasi ion logam saat setimbang merupakan konsentrasi ion logam Cr^{+6} yang terserap. Jumlah logam yang terserap dinyatakan dengan rumus sebagai berikut :

$$Q = \frac{C_0 - C_f}{M} \times V \quad (1)$$

Dengan Q adalah ion logam yang terserap (mg/g), C_0 adalah konsentrasi awal ion logam (mg/L), v adalah volume larutan dan M adalah massa biosorben (g) [13].

Persamaan Isoterm Langmuir dapat menentukan kapasitas serapan maksimum suatu adsorben, yang ditulis dalam bentuk persamaan linier, yaitu [14][15] :

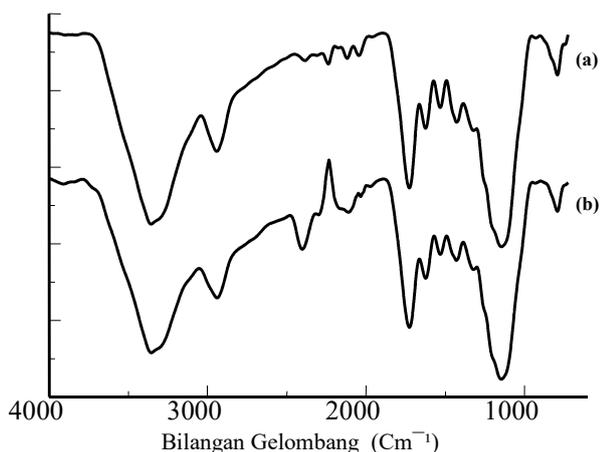
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{bQ_m} + \left(\frac{1}{Q_m}\right) C_e \quad (2)$$

Q_e adalah jumlah polutan terlarut yang diserap oleh biosorben pada kesetimbangan (mg/g), Q_m merupakan kapasitas serapan maksimum (mg/g), C_e merupakan konsentrasi fase cair adsorpsi pada keadaan setimbang (mg/g) dan b adalah konstanta Lanmuir yang terkait dengan energi adsorpsi (L/mg). Apabila hasil dari plot C_e/Q_e berupa garis lurus, maka konstanta serapan (b) dan kapasitas serapan maksimum (Q_m) dapat ditentukan dari intercept dan slope [16].

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakterisasi FTIR Biomassa Alga Hijau (*Mougeotia sp.*) yang Dimodifikasi dengan Metanol

Gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam makromolekul penyusun biomassa alga hijau (*Mougeotia sp.*) dapat diketahui dengan karakterisasi menggunakan FTIR.



Gambar 2. Spektra FTIR biomassa alga hijau (*Mougeotia sp.*) yang dimodifikasi dengan metanol (a) sebelum kontak dengan ion logam Cr^{+6} dan (b) setelah kontak dengan ion logam Cr^{+6} .

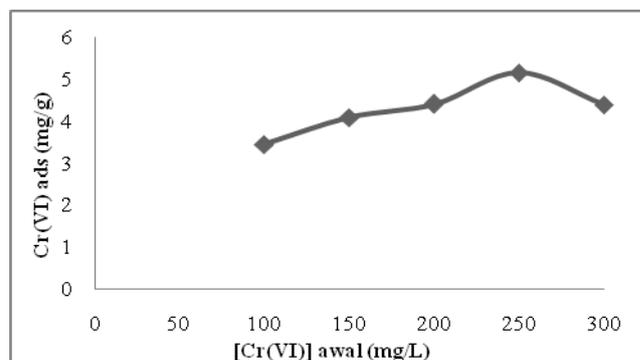
Spektra FTIR biomassa alga hijau (*Mougeotia sp.*) yang dimodifikasi dengan metanol memperlihatkan bilangan gelombang $3335,34 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan gugus O-H. Pita serapan C=O pada bilangan gelombang $1640,98 \text{ cm}^{-1}$ dan gugus C-O pada bilangan gelombang $1030,34 \text{ cm}^{-1}$. Pita serapan pada daerah $3000\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ juga mengindikasikan adanya gugus N-H stretching. Selanjutnya uluran C-H (stretching vibration) ditunjukkan pada daerah panjang gelombang $2904,37 \text{ cm}^{-1}$. Pada Gambar 2 dapat juga dilihat pada daerah $2325,13 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan serapan $\text{C}\equiv\text{N}$. Tekukan N-H terlihat pada bilangan gelombang $1534,64 \text{ cm}^{-1}$ dan pada daerah panjang gelombang $1331,10 \text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya tekukan N-H (amina). Dari hasil karakterisasi menggunakan FTIR dapat diketahui bahwa didalam biomassa alga hijau (*Mougeotia sp.*) yang dimodifikasi dengan metanol terdapat gugus fungsi karboksilat, alkohol, karbonil, amina, dan ester.

Berdasarkan Gambar 2. jika dibandingkan spektrum antara biomassa alga hijau (*Mougeotia sp.*) yang dimodifikasi dengan metanol sebelum di kontak dan setelah di kontak dengan ion logam Cr^{+6} pada kondisi optimum, terlihat adanya pergeseran pita frekuensi masing-masing gugus fungsi setelah di kontak dengan ion logam Cr^{+6} . Pada bilangan gelombang $3335,34 \text{ cm}^{-1}$ mengalami pergeseran ke bilangan gelombang $3334,66 \text{ cm}^{-1}$ yang menyatakan serapan O-H, pada daerah bilangan gelombang $2325,13 \text{ cm}^{-1}$ bergeser ke $2343,13 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan pita serapan $\text{C}\equiv\text{N}$, pita serapan C=O pada panjang gelombang $1640,98 \text{ cm}^{-1}$ bergeser ke $1640,55 \text{ cm}^{-1}$. Selanjutnya pita serapan C-O bergeser ke $1037,11 \text{ cm}^{-1}$.

Hal ini menunjukkan keterlibatan gugus-gugus fungsi yang ada pada biomassa alga hijau (*Mougeotia sp.*) yang dimodifikasi dengan metanol dalam mengikat ion logam Cr^{+6} . Jing Bai (2010), penyerapan uranium menggunakan biomassa *Rhodotorulla glutinis* yang dimodifikasi dengan metanol dan formaldehid menunjukkan hasil spektrum FTIR sebelum menyerap uranium yaitu pada panjang gelombang 3303 cm^{-1} dan 3289 cm^{-1} mengindikasikan pita N-H dan O-H. Setelah menyerap uranium, terjadi pergeseran pita serapan dari panjang gelombang 3303 cm^{-1} ke 3297 cm^{-1} untuk biomassa yang diperlakukan dengan metanol, dan panjang gelombang 3289 cm^{-1} ke 3298 cm^{-1} untuk biomassa yang diperlakukan dengan formaldehid. Hal ini menunjukkan keterlibatan gugus fungsi seperti amino dan hidroksil dalam penyerapan uranium [17].

B. Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan

Pengaruh konsentrasi awal ion Cr^{+6} terhadap penyerapan biomassa alga hijau (*Mougeotia sp.*) yang dimodifikasi dengan metanol dapat dilihat pada Gambar 3.

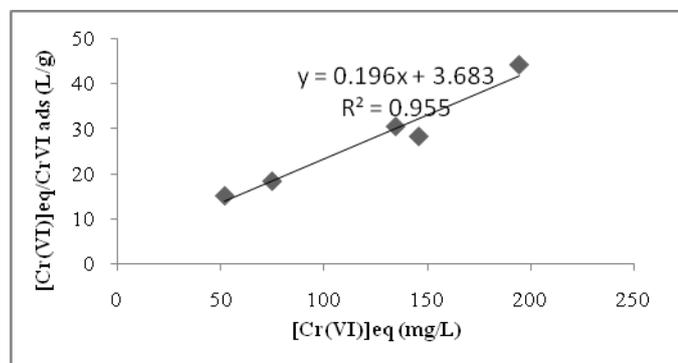


Gambar 3. Konsentrasi awal larutan ion logam Cr^{+6} pada serapan biomassa alga hijau (*Mougeotia sp.*) yang dimodifikasi dengan metanol (1 g biomassa, 25 mL larutan ion Cr^{+6} , 200 rpm selama 60 menit pada pH 2).

Berdasarkan Gambar 3. dapat dilihat terjadi peningkatan penyerapan ion Cr^{+6} dari konsentrasi 100 mg/L sampai 250 mg/L , yang disebabkan karena ion logam yang terserap oleh situs aktif pada biomassa belum jenuh. Selanjutnya pada konsentrasi 300 mg/L mengalami penurunan penyerapan, karena jika situs aktif pada permukaan biosorben telah jenuh oleh ion logam yang terserap maka penyerapan tidak akan lagi meningkat seiring kenaikan konsentrasi ion logam [18]. Kapasitas penyerapan pada konsentrasi yang semakin tinggi akan menurun tinggi, hal ini dikarenakan tidak sebandingnya jumlah ion logam dalam larutan dengan jumlah partikel biosorben yang ada sehingga permukaan biosorben telah mengalami titik jenuh dan menyebabkan turunnya penyerapan [19]. Dari data yang diperoleh menunjukkan pada konsentrasi 250 mg/L merupakan penyerapan optimum ion logam Cr^{+6} dengan jumlah ion logam Cr^{+6} yang terserap yaitu $5,1499 \text{ mg/g}$.

Kapasitas serapan meningkat seiring bertambahnya konsentrasi larutan. Hal ini sesuai dengan teori Isoterm Langmuir menyatakan pada permukaan biosorben terdapat sejumlah pusat aktif sebanding dengan luas permukaan

biosorben. Penyerapan dapat terjadi jika terdapat ikatan kimia antara zat yang terserap dengan situs aktif biosorben yang pada permukaan biosorben membentuk lapisan tunggal. Setiap pusat aktif biosorben hanya dapat menyerap satu molekul atau satu ion logam [20].



Gambar 4. Isoterm Langmuir penyerapan ion Cr⁺⁶.

Kapasitas serapan maksimum dan konstanta afinitas serapan biosorben dapat diketahui melalui Isoterm Langmuir. Berdasarkan perhitungan teoritis Isoterm Langmuir, diperoleh kapasitas serapan maksimum (q_m) ion Cr⁺⁶ oleh biomassa alga hijau (*Mougeotia sp.*) yang dimodifikasi dengan metanol yaitu 5,1020 mg/g dan konstanta afinitas serapan yaitu 0,0532 L/g dengan nilai koefisien regresi (R^2) yaitu 0,955.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian mengenai dapat disimpulkan bahwa :

- 1) Karakterisasi menggunakan FTIR menunjukkan makromolekul penyusun biomassa alga hijau (*Mougeotia sp.*) yang dimodifikasi dengan metanol mengandung gugus fungsi ester, karbonil, amina. Gugus-gugus fungsi tersebut berperan penting dalam mengikat ion logam Cr⁺⁶.
- 2) Penyerapan optimum ion logam Cr⁺⁶ oleh biomassa alga hijau (*Mougeotia sp.*) yang dimodifikasi dengan metanol yaitu pada konsentrasi 250 mg/L.
- 3) Berdasarkan persamaan Isoterm Langmuir, kapasitas serapan maksimum ion Cr⁺⁶ adalah sebesar 5,1020 mg/g. Biosorpsi ion Cr⁺⁶ ini memenuhi persamaan Adsorpsi Isoterm Langmuir dengan R^2 0,955.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Cvijovic, M., Djurdevic, P., Cvetkovic, S., & Cretescu, I. 2010. *A Case Study of Industrial Water Polluted With Chromium (VI) and Its Impact to River Recipient in Western Serbia*. Environmental Engineering and Management Journal, 9 (1) p. 45-49.
- [2] Wang, X.S., Chen, L.F., Li, F.Y., Chen, K.L., Wan, W.Y., Tang, Y.J. 2010. *Removal of Cr (VI) With Wheat Residue Derived Black Carbon: Reaction Mechanism and Adsorption Performance*. Journal of Hazardous Materials, p. 816-822.
- [3] Palar, H. 2008. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Jakarta : PT. Rineka Cipta.
- [4] Hlihor, R.M., Figueiredo, H., Tavares, T., Gavrilescu, M. 2016. *Biosorption Potential of Dead and Living Arthrobacter Viscosus Biomass in The Removal of Cr (VI): Batch and Column Studies*. Journal Process Safety and Environment Protection.
- [5] Mawardi. 2008. *Kajian Biosorpsi Ion-Ion Logam Berat oleh Bimassa Alga Hijau Spirogyra Subsals*. Disertasi. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam – Universitas Indonesia.
- [6] Qi, Wenfang, Yingxin Zhao, Xinyi Zeng, Min Ji, Zhenya Zhang. 2015. *Adsorption Behavior and Mechanism of Cr(VI) Using Sakura Waste from Aqueous Solution*. Applied Surface Science Journal.
- [7] Mawardi, Edison Munaf, Soleh Kosela, Widayanti Wibowo. 2014. *Separation of Ion Chromium(III) and Chromium(VI) in Solution Using Green Algae Biomass Spirogyra Subsals as Biosorbent*. Reaktor, Vol. 15(1), April 2014, Hal. 27-36.
- [8] Mawardi. 2011. *Biosorption of Cupper(II) and Zinc(II) Cations by Green Algae Spirogyra Subsals*. Biota, Vol. 16(2) Juni 2011, Hal. 269-277.
- [9] Celeki, Abuzer, Emine gulteki, Huseyin Bozkurt. 2016. *Morphological and Biochemical Responses of Spirogyra Setiformis Exposed to Cadmium*. Clean Soil Air Water Journal. Vol. 44(3), 219-324.
- [10] Mao, Juan, Sung Wook Won, Sun Beom Choi, Min Woo Lee, Yeoung-Sang Yun. 2009. *Surface Modification of The Corynebacterium Glutamicum Biomass to Increase Carboxyl Binding Site for Basic dye Molecules*. Biochemical Engineering Journal. 46(1), 1-6.
- [11] Solomons, T.W.G., Fryfle, C.B. 2011. *Organic Chemistry, Tenth Edition*. New York : John wiley & Sons, Inc.
- [12] Mawardi, Nazulis Z., Kurniawati D. 2014. *Kajian Proses Biosorpsi Timbal(II) oleh Biomassa Spirogyra Subsals Melalui MODifikasi Gugus Karboksil dan Karbonil*. Bionatura Jurnal, Vol. 16(2), Hal. 114-118.
- [13] Mawardi, Munaf E., Kosela S., Wibowo W., Zainul R. 2015. *Study of Pb(II) Biosorption from Aqueous Solution Using Immobilized Spirogyra Subsals Biomass*. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 7(11): 715-722.
- [14] Rezaei, H. 2013. *Biosorption of Chromium by Using Spirulina sp.* Arabian Journal of Chemistry.
- [15] Mondal, N.K., Samanta, A., Dutta, S., Chattoraj, S. 2017. *Optimization of Cr(VI) Biosorption Onto Aspergillus Niger Using 3-Level Box-Behnken Design: Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic and Regeneration Studies*. Journal of Genetic Engineering and Biotechnology.
- [16] Wahab, M.A., Jellali, S., Jedidi, N. 2010. *Ammonium Biosorption Onto Sawdust: FTIR Analysis, Kinetics*

- and Adsorption Isotherms Modeling*. Bioresource Technology Journal, 101, 5070-5075.
- [17] Bai, Jing, Yao, Huijun, Fan, Fangli, Lin, M., Zhang, L., Ding, H., Lei, F., Wu, Xiaolei, Li, Xiaofei, Guo, J., Qin, Zhin. 2010. *Biosorption of Uranium by Chemically Modified Rhodotorula glutinis*. Journal Environmental Radioactivity. 101, p. 969-973.
- [18] Mawardi, Salmariza, Mardiati, Sofyan, Ardinal, Purnomo, Y. 2016. *Adsorpsi Ion Cr(VI) Menggunakan Adsorben dari Limbah Padat Lumpur Aktif Industri Crumb Rubber*. Jurnal Litbang Industri. Vol. 6, hal. 135-145.
- [19] Venugopal, V., Mohanty, K. 2011. *Biosorptive Uptake of Cr(VI) from Aqueous Solution by Parthenium Hysterophorus Weed: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies*. Chemical Engineering Journal, 174, p. 151-158.
- [20] Morosanu, I., Teodosiu, C., Paduraru, C., Ibanescu, D., Tofan, L. 2016. *Biosorption of Lead Ions from Aqueous Effluents by Rapessed Biomass*. New Biotechnology Journal, p. 15.