

**KAJIAN BIOSORPSI ION-ION LOGAM BERAT OLEH  
BIOMASSA ALGA HIJAU *Spirogyra subsalsa***

**Disertasi**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk  
memperoleh gelar Doktor Dalam Bidang Kimia**

**Mawardi  
8302180032**



**UNIVERSITAS INDONESIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN LAM  
PROGRAM PASCASARJANA  
PROGRAM STUDI KIMIA  
DEPOK  
Juli, 2008**

**KAJIAN BIOSORPSI ION-ION LOGAM BERAT OLEH  
BIOMASSA ALGA HIJAU *Spirogyra subsalsa***

**Disertasi**

**Mawardi  
8302180032**



**UNIVERSITAS INDONESIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN LAM  
PROGRAM PASCASARJANA  
PROGRAM STUDI KIMIA  
DEPOK  
Juli, 2008**

## **PERNYATAAN ORISINALITAS**

Disertasi ini adalah hasil karya saya sendiri,  
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk  
telah saya nyatakan dengan benar



Nama : Mawardi  
NPM : 8302180032

Tanda Tangan : .....  
Tanggal : 15 Juli 2008

## HALAMAN PENGESAHAN

Disertasi ini diajukan oleh :

Nama : Mawardi  
NPM : 8302180032  
Program Studi : Ilmu Kimia  
Judul : Kajian Biosorpsi Ion-Ion Logam Berat Oleh Biomassa  
Oleh Biomassa Alga Hijau *Spirogyra subsalsa*

Telah berhasil dipertahankan dihadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Doktor pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

### DEWAN PENGUJI

Promotor : Prof. Dr. Soleh Kosela, M.Sc



Kopromotor : Prof. Edison Munaf, M.Eng



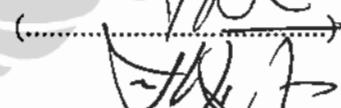
: Dr. Widayanti Wibowo



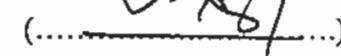
Tim Penguji : Dr. Herry Cahyana (Ketua)



Dr.Ir. Kaseno, M.Eng (Anggota)



Dr. Tri Panji, MS. APU (Anggota)



Dr. Asep Saefumillah (Anggota)



Ditetapkan di : Depok  
Tanggal : 22 Juli 2008

Ketua Program Studi Ilmu Kimia

PPs FMIPA UI,



Ketua Program Pascasarjana  
Dekan FMIPA UI,

Dr. Adri Basukriadi, M.Sc

## KATA PENGANTAR

Puji syukur pada Allah SWT karena berkat izin dan rahmatNya penelitian dan disertasi dengan judul “Kajian Biosorpsi Ion-Ion Logam Berat oleh Biomasa Alga Hijau *Spirogyra subsalsa*” telah dapat diselesaikan. Disertasi ini diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Doktor dalam bidang Kimia pada Program Pascasarjana, FMIPA, Universitas Indonesia.

Penelitian dan penulisan disertasi ini dapat terlaksana berkat bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu pada kesempatan ini penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada :

1. Prof. Dr. H. Soleh Kosela, sebagai promotor sekaligus Koordinator Program Studi Doktor Ilmu Kimia Pascasarjana FMIPA, Laboratorium Kimia Bahan Alam, Universitas Indonesia, yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran memberikan arahan dalam menyusun disertasi ini.
2. Prof. Dr. H. Edison Munaf, M.Eng, sebagai kopromotor, Laboratorium Analisis Kimia Lingkungan FMIPA, Universitas Andalas Padang, Atase Pendidikan Republik Indonesia pada Kedutaan Besar RI di Tokyo, Jepang, yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran memberikan arahan dalam menyusun disertasi ini.
3. Dr. Widayanti Wibowo, sebagai kopromotor, Ketua Kajian Bidang Ilmu Kimia Fisika, Universitas Indonesia, yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran memberikan arahan dalam menyusun disertasi ini.
4. Jajaran Pimpinan Universitas Indonesia beserta staf
5. Jajaran Pimpinan Program Pascasarjana Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia beserta staf
6. Ketua Progam Studi Ilmu Kimia Pascasarjana FMIPA Universitas Indonesia, beserta seluruh staf dosen dan administrasi.
7. Dr. Ir. Kaseno, M.Eng, Direktur Utama MITEK Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT); Dr. Tri Panji, MS. APU, Balai Penelitian Bioteknologi Perkebunan DEPTAN; Dr. Herry Cahyana, Dr. Asep Saefumillah dan Dr. Riwandi Sihombing, staf pengajar Departemen Kimia, FMIPA Universitas Indonesia;

8. Direktorat Pembinaan Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi yang telah membantu biaya penelitian.
9. Jajaran Pimpinan Universitas Negeri Padang dan Fakultas MIPA Universitas Negeri Padang, yang telah memberi kesempatan dan dukungan, baik moril maupun materil.
10. Kepala Laboratorium Kimia Analisis Lingkungan FMIPA Universitas Andalas Padang, beserta staf
11. Ketua Jurusan Kimia dan Kepala Laboratorium Penelitian Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang beserta staf
12. Kepala Pusat Penelitian PKLH Universitas Negeri Padang beserta staf
13. Kepala Lembaga Penelitian Universitas Negeri Padang beserta staf
14. Istri tercintai *Dra. Asra Mawardi*; anak-anak: *Mu'ammar Irfan Mawardi*, *Nadiya Ulfa Mawardi* dan *Fadhlurrahman Mawardi*, terima kasih atas dorongan semangat dan kerelaan kalian berkorban. Bunda tercinta *Djusma*, yang senantiasa menyertai setiap langkahku dengan do'a dan keredhaannya.
15. Semua pihak yang telah ikut membantu, diantaranya : sesama tim peneliti di Laboratorium Analisis Kimia Lingkungan FMIPA Universitas Andalas Padang, tim peneliti di Laboratorium Penelitian dan Kimia Analisis Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang, tanpa disebut nama satu persatu, pimpinan dan teknisi Laboratorium Taksonomi Jurusan Biologi dan Farmasi FMIPA Universitas Andalas dan pimpinan dan teknisi Laboratorium *Center For Materials Processing and Failure Analysis (CMPFA)* Teknik Metalurgi Universitas Indonesia,

atas bantuan semua pihak baik moril atau materil sehingga penelitian dan penulisan disertasi ini dapat terlaksana.

Mudah-mudahan hasil penelitian dan disertasi ini dapat bermanfaat untuk pengembangan Ilmu Pengetahuan dan Teknologi umumnya, dan bidang Analisis Kimia Lingkungan khususnya.

Depok, Juli 2008

Penulis

## HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

---

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini :

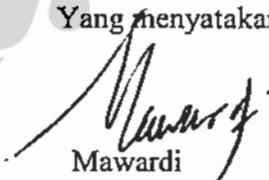
Nama	:	Mawardi
NPM	:	8302180032
Program Studi	:	Ilmu Kimia
Departemen	:	Kimia
Fakultas	:	Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya	:	Disertasi

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul: **Kajian Biosorpsi Ion-Ion Logam Berat Oleh Biomassa Alga Hijau *Spirogyra subsalsa*** beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat dan mempublikasikan tugas akhir saya tanpa meminta izin dari saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya,

Dibuat di : Depok  
Pada Tanggal : 15 Juli 2008

Yang menyatakan,

  
Mawardi

## ABSTRAK

Nama : Mawardi  
Program Studi : Ilmu Kimia  
Judul : Kajian Biosorpsi Ion-Ion Logam Berat Oleh Biomassa Oleh Biomassa Alga Hijau *Spirogyra subsalsa*

Biomassa alga hijau *Spirogyra subsalsa* telah digunakan untuk biosorpsi ion-ion  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  dalam larutan. Kapasitas serapan biomassa sangat dipengaruhi oleh pH larutan dan penyerapan maksimum untuk masing-masing ion diatas terjadi ada pH 4,0, kecuali untuk ion  $Cr^{6+}$  pada pH 2,0. Persamaan isoterm Langmuir digunakan untuk memplot data yang diperoleh. Kapasitas serapan maksimum biomassa untuk  $Pb^{2+}$  (9,04 mg),  $Cu^{2+}$  (6,03 mg),  $Cd^{2+}$  (3,56 mg),  $Zn^{2+}$  (2,91 mg),  $Cr^{3+}$  (1,86 mg) and  $Cr^{6+}$  (1,51 mg) per gram biomass kering. Proses biosorpsi masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , dan  $Zn^{2+}$  berlangsung relatif cepat dimana sekitar 87,5%; 99%; 94,7% dan 97,2% dari jumlah total logam terserap terjadi dalam selang waktu sekitar 5 menit. Sedangkan  $Cr^{3+}$  and  $Cr^{6+}$  terserap sekitar 37,4%; and 21,9% selama selang waktu 10 menit. Data penelitian dari sistem kation biner memperlihatkan bahwa keberadaan kation kedua mengakibatkan turunnya kapasitas serapan biomassa terhadap kation pertama. Pada sistem campuran biner  $Pb^{2+}$ - $Cu^{2+}$  and  $Pb^{2+}$ - $Ca^{2+}$  keberadaan kation  $Cu^{2+}$  sebagai ion kedua lebih efektif menurunkan kapasitas serapan  $Pb^{2+}$  (18,7%) dari keberadaan kation  $Ca^{2+}$  terhadap  $Pb^{2+}$  (8,1%). Pengaruh yang juga terlihat pada sistem campuran biner  $Cu^{2+}$ - $Pb^{2+}$  dan  $Cu^{2+}$ - $Cd^{2+}$  (masing-masing 14,4% and 7,7%). Data ini berimplikasi bahwa penyerapan kation  $Pb^{2+}$  dan  $Cu^{2+}$  (keduanya asam intermediate) oleh biomassa *Spirogyra subsalsa* lebih mudah terjadi dari penyerapan ion  $Cd^{2+}$  dan  $Ca^{2+}$ . Fakta ini juga memperlihatkan adanya pusat aktif yang sama yang berperan dalam proses biosorpsi kation logam berat. Biosorpsi melibatkan mekanisme pertukaran ion antara ion lawan yang termuat dalam biomassa dan ion logam berat atau proton yang berasal dari eluen. Analisa biomassa alga dengan FTIR memperlihatkan terdapat nya gugus fungsi karboksil, amino, amida, karbonil dan hidroksil, yang merupakan pusat aktif yang berperan penting dalam mengikat ion logam. Perlakuan biomassa alga hijau *S. sub* dengan reagen pemodifikasi gugus karboksil, karbonil dan amina, secara umum, menyebabkan turunnya kapasitas serapan biomassa, sedangkan immobilisasi sel biomassa dengan natrium silikat meningkatkan kapasitas serapan biomassa. Proses biosorpsi ion logam oleh biomassa terimobilisasi berlangsung cepat, dimana labi dari 50% dari penyerapan total terjadi pada laju alir eluen 2,5 mL/menit. Biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang telah memuat ion logam dapat diregenerasi dengan asam nitrat 0,5 M, dengan perolehan kembali labih dari 89%

Key Word :

*Spirogyra subsalsa*, pH, kapasitas serapan, afinitas serapan, gugus fungsi.

## ABSTRACT

Name : Mawardi  
 Study Programme : Chemistry  
 Title : Studies of Biosorption of Heavy Metal Ions By Green Algae  
*Spirogyra subsalsa* Biomass

The green algae *Spirogyra subsalsa* biomass was used for the biosorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  ions. The biosorption capacity of biomass depended strongly on pH and the maximum adsorption cations was observed at pH 4.0, except for  $Cr^{6+}$  at pH 2.0. The Langmuir adsorption isotherms were used to fit the experimental data. The maximum biosorption capacities of green algae *S. subsalsa* biomass for  $Pb^{2+}$  (9,04 mg),  $Cu^{2+}$  (6,03 mg),  $Cd^{2+}$  (3,56 mg),  $Zn^{2+}$  (2,91 mg),  $Cr^{3+}$  (1,86 mg) and  $Cr^{6+}$  (1,51 mg) per gram dry biomass in 30 minute contact time. The biosorption process of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  cations was a rapid process, wherein 87,5%; 99%; 94,7% dan 97,2% of the final uptake value occur within the first 5 min of the contact time, respectively, while  $Cr^{3+}$  and  $Cr^{6+}$  cations, 37,4%; and 21,9% uptake occurred within the first ten minutes of exposure. It has been found that metals biosorption by green algae *S. subsalsa* biomass is selective and, in some cases, competitive. The experimental data of each binary cations system demonstrated that the presence of the secondary metal ion in the system resulted in a decrease in the sorption capacity of the primary metal. For  $Pb^{2+}$ - $Cu^{2+}$  and  $Pb^{2+}$ - $Ca^{2+}$  binary mixture, the presence of  $Cu^{2+}$  as secondary ions more effectively decrease the sorption capacity of  $Pb^{2+}$  (18,7%) than the effect of  $Ca^{2+}$  to  $Pb^{2+}$  (8,1%). Similar effect was also observed for the binary mixture  $Cu^{2+}$ - $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$ - $Cd^{2+}$  (14,4% and 7,7% respectively). This potentially implied that the sorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  (both intermediate acid) by *Spirogyra subsalsa* biomass was more favorable than the sorption of the  $Ca^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions. Also, this implied that there existed the same pooled binding site for the sorption of all of these heavy metal cations. The mechanism involved in biosorption resulted ion exchange between cation metals, as counter ions was loaded in the biomass and heavy metals ions or proton taken up from eluent. FTIR analysis of algal biomass showed the presence of carboxyl, amino, amide, carbonyl and hydroxyl groups, which were responsible for biosorption of metal ions. Treating of *Spirogyra subsalsa* biomass by chemical modification of carboxyl, carbonyl and amine groups, that is, generally, cause reduced the total biosorption capacity of biomass. Generally, immobilization biomass by sodium silicate increased the total biosorption capacity of biomass. The biosorption process of metal ions by immobilized biomass was a rapid process, wherein more than 50% of the final uptake value occur at rate flow 2,5 mL/minute. The algae *S. subsalsa* biomass could be regenerated using 0,5 M  $HNO_3$ , up to 89% recovery

---

**Key Word :**

*S. subsalsa*, pH, biosorption capacity, affinity adsorption , functional groups.

## DAFTAR ISI

	Halaman
<b>HALAMAN SAMPUL .....</b>	<b>i</b>
<b>HALAMAN JUDUL .....</b>	<b>ii</b>
<b>HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS .....</b>	<b>iii</b>
<b>LEMBARAN PENGESAHAN .....</b>	<b>iv</b>
<b>KATA PENGANTAR .....</b>	<b>vi</b>
<b>HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH .....</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRAK .....</b>	<b>viii</b>
<b>DAFTAR ISI .....</b>	<b>x</b>
<b>DAFTAR TABEL .....</b>	<b>xiii</b>
<b>DAFTAR GAMBAR .....</b>	<b>xiv</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN .....</b>	<b>xvii</b>
<b>1. PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang Masalah .....	1
1.2 Objek Penelitian .....	4
1.3 Tujuan Penelitian .....	5
1.4 Perumusan Masalah .....	7
1.5 Sistematika Penulisan .....	9
<b>2. TINJAUAN PUSTAKA .....</b>	<b>12</b>
2.1 Biomaterial Sebagai Biosorben Ion Logam .....	12
2.2 Alga Hijau <i>Spirogyra subsalsa sp.</i> .....	24
2.3 Tinjauan Tentang Logam .....	25
2.4 Biosorpsi .....	27
2.5 Zat Pemodifikasi Gugus Fungsi .....	34
2.6 Tafsiran Spektrum FTIR .....	36
2.7 Prekonsentrasi .....	39
<b>3. METODA PENELITIAN .....</b>	<b>40</b>
3.1 Tahapan Penelitian .....	40
3.2 Perlakuan Penelitian Pada Sistim Batch .....	41

3.3	Perlakuan Amobilisasi Biomassa .....	43
3.4	Perlakuan Penelitian Pada Sistim Kontinu .....	44
3.5	Regenerasi Kolom .....	45
3.6	Aplikasi Pada Sampel Limbah dan Faktor Pemekatan .....	45
3.7	Teknik Analisa Data.....	45
<b>4.</b>	<b>KARAKTERISASI DAN OPTIMASI BIOSORPSI LOGAM OLEH BIOMASSA ALGA <i>Spirogyra subsalsa</i> MURNI .....</b>	<b>47</b>
4.1	Karakterisasi EDX dan FTIR Biomassa .....	47
4.2	Pengaruh pH Larutan Terhadap Serapan Biomassa .....	50
4.3	Pengaruh Ukuran Partikel Biosorben .....	51
4.4	Pengaruh Kecepatan Pengadukan .....	53
4.5	Pengaruh Pemanasan Biosorben .....	54
4.6	Laju Biosorpsi.....	55
4.7	Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan .....	56
4.8	Aplikasi Pada Sampel Limbah .....	59
4.9	Pengaruh Keberadaan Kation Lain dalam Larutan .....	61
4.10	Karakterisasi Selektifitas dan Pertukaran Ion Biomassa alga hijau <i>Spirogyra subsalsa</i> Sebagai Biosorben. ....	64
4.11	Kesimpulan .....	73
<b>5.</b>	<b>KARAKTERISASI DAN OPTIMASI BIOSORPSI LOGAM OLEH BIOMASSA ALGA <i>Spirogyra subsalsa</i> sp. YANG DIPERLAKUKAN DENGAN REAGEN PEMODIFIKASI GUGUS FUNGSI .....</b>	<b>76</b>
5.1	Optimasi Volume Reagen Pemodifikasi .....	76
5.2	Karakterisasi FTIR Biomassa Alga <i>Spirogyra subsalsa</i> yang diperlakukan dengan Reagen Pemodifikasi Gugus Fungsi ....	78
5.3	Pengaruh pH Larutan Terhadap Serapan Biomassa Alga <i>Spirogyra subsalsa</i> yang Diperlakukan dengan Reagen Pemodifikasi Gugus Fungsi .....	81
5.4	Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan Terhadap Serapan Biomassa Alga <i>Spirogyra subsalsa</i> yang Diperlakukan dengan Reagen Pemodifikasi Gugus Fungsi.....	84

5.5 Kesimpulan dan Saran .....	88
<b>6. KARAKTERISASI DAN OPTIMASI BIOSORPSI LOGAM OLEH BIOMASSA ALGA <i>Spirogyra subsalsa</i> YANG DIAMOBILISASI..</b>	<b>90</b>
6.1 Karakterisasi EDX DAN SEM Biomassa Alga <i>Spirogyra Subsalsa</i> Terimmobilisasi .....	90
6.2 Karakterisasi FTIR Biomassa Alga <i>Spirogyra subsalsa</i> Teramobilisasi.....	91
6.3 Pengaruh Laju Alir Larutan Terhadap Serapan Biomassa .....	93
6.4 Pengaruh pH Awal Larutan Terhadap Serapan Biomassa.....	94
6.5 Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan .....	97
6.6 Pengaruh Amobilisasi Terhadap Daya Serap Biomassa.....	99
6.7 Pengaruh Konsentrasi Asam Pengelusi Terhadap Perolehan Kembali (Desorpsi) Logam .....	101
6.8 Aplikasi pada Sampel Limbah dan Faktor Pemekatan .....	102
6.9 Kesimpulan dan Saran .....	104
7. KESIMPULAN SECARA UMUM .....	106
DAFTAR PUSTAKA .....	110
LAMPIRAN .....	116

## DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 2.1 Klasifikasi Asam-Basa Keras dan Lunak .....	32
Tabel 4.1. Nilai koefisien regresi ( $r$ ), konstanta afinitas serapan ( $k$ ), dan kapasitas serapan maksimum ( $a_m$ ) .....	58
Tabel 4.2 Data Biosorpsi Kation Logam dari Sampel Limbah Cair oleh biomassa alga <i>S. Subsalsa sp.</i> .....	60
Tabel 5.1. Rangkuman perubahan daya serap biomassa alga hijau <i>S. subsalsa</i> yang diperlakukan dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi.....	87
Tabel 6.1 Data analisis EDX unsur penyusun biomassa alga <i>S. subsalsa sp.</i> yang diamobilisasi dengan natrium silikat dibanding biomassa murni .....	92
Tabel 6.2. Data Aplikasi Sistem Kontinu Terhadap Sampel Limbah Cair Pada Kondisi Optimum Untuk Tujuan Pemekatan (Prekonsentrasi) .....	103

## DAFTAR GAMBAR

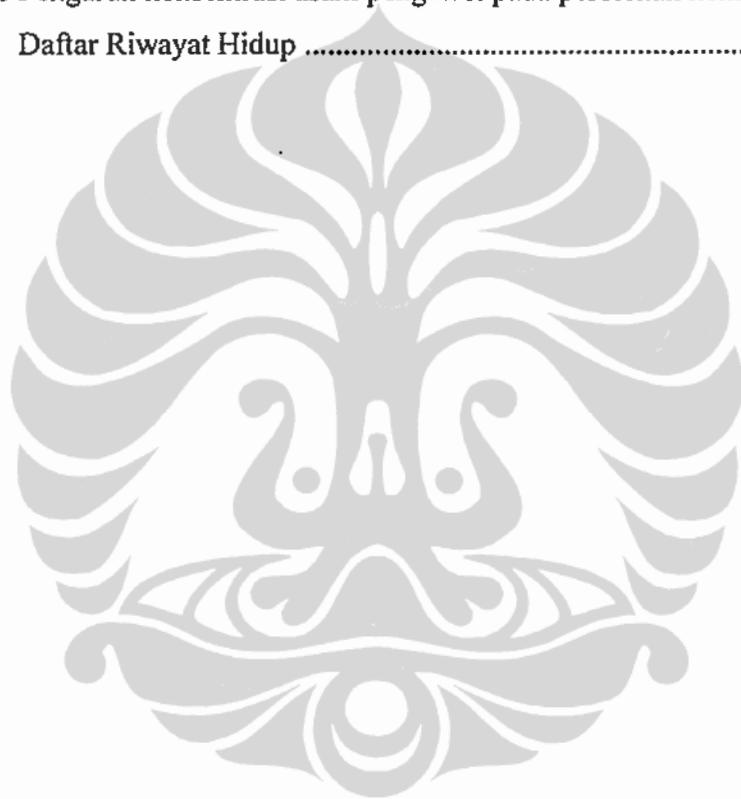
	Halaman
BAB 2	
Gambar 2.1. Alga Hijau <i>Spirogyra subsalsa</i> .....	24
BAB 4	
Gambar 4.1 Analisis semi-kuantitatif (EDX) unsur utama penyusun sel biomassa kering alga hijau <i>S. subsalsa sp.</i> murni. ....	47
Gambar 4.2 Spektra FTIR biomassa alga hijau <i>S. subsalsa sp.</i> murni.....	48
Gambar 4.3 Grafik Pengaruh pH awal larutan terhadap serapan....	50
Gambar 4.4 Grafik Pengaruh ukuran partikel .....	52
Gambar 4.5 Grafik Pengaruh kecepatan pengadukan .....	53
Gambar 4.6 Grafik Pengaruh pemanasan biosorben .....	54
Gambar 4.7 Grafik Pengaruh waktu kontak (Laju biosorpsi) .....	55
Gambar 4.8 Grafik Pengaruh konsentrasi awal larutan .....	57
Gambar 4.9 Grafik Pengaruh interferensi kation terhadap $Pb^{2+}$ .....	62
Gambar 4.10 Grafik Pengaruh interferensi kation terhadap $Cd^{2+}$ .....	62
Gambar 4.11 Grafik Pengaruh interferensi kation terhadap $Cu^{2+}$ .....	63
Gambar 4.12 Sifat selektifitas dan pertukaran kation biomassa alga yang dimuat dengan kation $Ca^{2+}$ dan kation $Pb^{2+}$ (a) dan sebaliknya .....	65
Gambar 4.13 Pertukaran kation $Ca^{2+}$ (pH 4, konsentrasi 150 ppm) dengan $HNO_3$ 1 M dan $H_2O$ .....	67
Gambar 4.14 Pengaruh pH larutan kation $Ca^{2+}$ , sebagai eluen, terhadap karakterisasi desorpsi kation $Pb^{2+}$ .....	69
Gambar 4.15 Sifat selektifitas dan pertukaran kation biomassa alga hijau <i>S. subsalsa</i> termuat kation $Pb^{2+}$ , dielusi dengan laruan $Cu^{2+}$ .....	71
Gambar 4.16 Sifat selektifitas dan pertukaran kation biomassa alga hijau <i>Spirogyra subsalsa</i> yang dimuat dengan kation $Pb^{2+}$ kemudian dielusi dengan laruan kation $Ag^+$ .....	72
BAB 5	
Gambar 5.1 Grafik Pengaruh volume pemodifikasi gugus karboksil .....	76
Gambar 5.2 Grafik Pengaruh volume pemodifikasi gugus karbonil .....	77
Gambar 5.3 Spektra FTIR biomassa murni (bsm) dan biomassa + metanol.....	79
Gambar 5.4 Spektra FTIR biomassa murni (bsm) dan biomassa + glikol .....	79

Gambar 5.5 Spektra FTIR biomassa murni (bsm) dan biomassa + as. formiat + formaldehida. ....	80
Gambar 5.6 Grafik Pengaruh pH awal larutan pada biomassa dimodifikasi.. ....	82
Gambar 5.7 Grafik Pengaruh konsentrasi kation pada biomassa dimodifikasi ...	85
Gambar 5.8 Grafik Perubahan daya serap biomassa akibat modifikasi .....	86
<b>BAB 6</b>	
Gambar 6.1 Analisis semi-kuantitatif (EDX) unsur utama penyusun sel biomassa kering alga hijau <i>S. subsalsa</i> terimmobilisasi .....	90
Gambar 6.2 Gambar SEM morfologi permukaan biomassa kering alga hijau <i>S. subsalsa sp.</i> murni .....	90
Gambar 6.3 Gambar SEM morfologi permukaan biomassa kering alga hijau <i>S. subsalsa sp.</i> teramobilisasi. ....	90
Gambar 6.4 Spektra FTIR biomassa alga <i>S. subsalsa</i> diammobilisasi dengan natrium silikat .....	93
Gambar 6.5 Grafik Pengaruh laju alir larutan terhadap penyerapan kation logam oleh biomassa alga <i>S. subsalsa sp</i> yang diamobilisasi.....	94
Gambar 6.6 Garafik Pengaruh pH awal larutan dalam biomassa alga <i>S. subsalsa</i> diamobilisasi .....	96
Gambar 6.7 Grafik Pengaruh konsentrasi awal pada biomassa alga <i>S. subsalsa</i> diammobilisasi dengan natrium silikat.....	98
Gambar 6.8 Grafik Pengaruh amobilisasi biomassa .....	100
Gambar 6.9 Analisis semi-kuantitatif (EDX) unsur utama penyusun sel biomassa kering alga hijau <i>S. subsalsa sp.</i> teramobilisasi yang dikontak dengan kation $Pb^{2+}$ .....	100
Gambar 6.9 Grafik Pengaruh konsentrasi asam pengelusi .....	101
Gambar 6.10 Grafik Prekonsentrasi, aplikasi pada sampel limbah.....	102

## DAFTAR LAMPIRAN

	Hal.
Lamp. 3.1 Bagan alir penelitian .....	116
Lamp. 4.1 Analisis semi-kuantitatif (EDX) unsur utama biomassa murni.....	117
Lamp. 4.2 Gugus fungsional biomassa alga hijau <i>S. subsalsa sp.</i> murni dan hubungannya dengan frekuensi dan transmitans infrared. ....	117
Lamp. 4.3 Pengaruh pH awal larutan terhadap biosorpsi kation .....	118
Lamp. 4.4 Pengaruh ukuran partikel biosorben terhadap biosorpsi kation.....	120
Lamp. 4.5 Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap biosorpsi kation .....	122
Lamp. 4.6 Pengaruh pemanasan biosorben terhadap biosorpsi kation .....	124
Lamp. 4.7 Pengaruh waktu kontak terhadap biosorpsi kation .....	126
Lamp. 4.8 Pengaruh konsentrasi awal larutan terhadap biosorpsi kation .....	128
Lamp. 4.9 Kurva linieritas isoterm Langmuir biosorpsi kation .....	130
Lamp. 4.10 Pengaruh keberadaan ion lain pada sistem biner .....	133
Lamp. 4.11 Sifat selektifitas dan pertukaran kation $\text{Ca}^{2+}$ dan kation $\text{Pb}^{2+}$ .....	135
Lamp. 4.12 Pertukaran kation $\text{Ca}^{2+}$ dengan $\text{HNO}_3$ 1 M dan $\text{H}_2\text{O}$ .....	136
Lamp.4.13 Pengaruh pH larutan kation $\text{Ca}^{2+}$ terhadap desorpsi kation $\text{Pb}^{2+}$ ....	136
Lamp. 4.14 Sifat selektifitas dan pertukaran kation biomassa termuat kation $\text{Pb}^{2+}$ dielusi dengan laruan $\text{Cu}^{2+}$ .....	137
Lamp. 4.15 Sifat selektifitas dan pertukaran kation biomassa dimuat dengan kation $\text{Pb}^{2+}$ kemudian dielusi dengan laruan kation $\text{Ag}^+$ .....	138
Lamp. 5.1 Pengaruh volume metanol pada modifikasi gugus karboksil .....	138
Lamp. 5.2 Pengaruh volume glikol pada modifikasi gugus karbonil .....	139
Lamp. 5.3 Gugus fungsi dalam biomasa yang ditreatmen dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi dibanding biomssa murni dan hubungannya dengan transmitans infrared. ....	140
Lamp. 5.4 Pengaruh pH awal larutan pada biosorpsi kation logam oleh biomassa yang diperlakukan dengan pemodifikasi gugus fungsi ...	141
Lamp. 5.5 Pengaruh konsentrasi larutan pada biosorpsi kation logam oleh biomassa yang diperlakukan dengan pemodifikasi gugus fungsi ...	144

Lamp. 6.1 Gugus fungsional fiomassa alga hijau <i>S. subsalsa</i> diamobilisasi dengan natrium silikat dan hubungannya dengan frekuensi dan transmitans infrared. ....	148
Lamp. 6.2 Pengaruh laju alir pada biosorpsi oleh biomassa teramobilisasi...	148
Lamp. 6.3 Pengaruh pH awal larutan pada biosorpsi oleh biomassa teramobilisasi.....	150
Lamp. 6.4 Pengaruh konsentrasi larutan pada biosorpsi oleh biomassa teramobilisasi.....	151
Lamp. 6.5 Pengaruh amobilisasi biomassa terhadap daya serap biomassa .....	152
Lamp. 6.6 Pengaruh konsentrasi asam pengelusi pada perolehan kembali ....	153
Lamp. Daftar Riwayat Hidup .....	155



## BAB 1

### PENDAHULUAN

#### 1.1 Latar Belakang

Salah satu parameter limbah cair industri yang dapat menimbulkan dampak negatif terhadap lingkungan adalah logam berat, seperti timbal, krom, kadmium, merkuri, nikel, tembaga, seng dan arsen (Wisjnuprapto, 1996; Atkinson, 1998, Vieira, 2000; Hadi, 2003, Park, 2005; Kumar, 2006; Chergui, 2007). Kehadiran ion logam-logam berat dalam perairan dengan konsentrasi yang relatif tinggi, dapat meracuni kehidupan dalam perairan, sedangkan dalam konsentrasi relatif rendah, akan diserap oleh organisme perairan tingkat rendah, seperti plankton kemudian terakumulasi di dalam selnya. Apabila logam tersebut terakumulasi dalam tubuh manusia, dapat menyebabkan gangguan kesehatan yang serius seperti gangguan syaraf otak pada anak-anak, gangguan ginjal yang akut dan dapat mengakibatkan kematian (Boeckx, 1989).

Pada dasarnya cara pemisahan logam berat yang banyak diterapkan adalah cara kimia, yaitu dengan menambahkan bahan kimia yang dapat mengendapkan logam berat sebagai hidroksidanya, diikuti dengan proses fisika, yaitu proses pengendapan. Pengolahan secara fisika yang umum dilakukan adalah adsorpsi, misalnya dengan menggunakan karbon aktif dan penyaringan menggunakan membran.

Meskipun teknik pengendapan dapat memisahkan logam dalam jumlah yang relatif besar, tetapi cara tersebut tidak ekonomis karena membutuhkan biaya yang besar, disamping itu konsentrasi logam yang tertinggal dalam air buangan masih melebihi konsentrasi yang diperbolehkan. Oleh sebab itu saat ini banyak dikembangkan cara lain yang lebih ekonomis, diantaranya kemungkinan memanfaatkan kemampuan beberapa mikroorganisme dan beberapa biomaterial lainnya dalam menyerap logam-logam berat. Mikroorganisme, diantaranya alga, ragi, jamur dan bakteri dapat menyerap logam-logam berat dan radionuklida dari lingkungan eksternalnya secara efisien. (Gadd & White, 1993; Hancock, 1996a,

Drake, 1996; Kovacevic, 2000; Cossich, 2002; Ahalya, 2005; Horsfall Jnr, 2006; Chergui, 2007).

Alga *Spirogyra subsalsa* termasuk kelompok alga hijau (*Clorophyta*), merupakan mikroalga perifiton berfilamen yang hidup melekat pada berbagai substratum, baik dalam air mengalir maupun dalam air tergenang, dan dapat membentuk hamparan massa alga yang menutupi dasar dan permukaan sungai. *Spyrogira* merupakan genus dari alga hijau berfilamen ordo Zyglenatales, yang umumnya terdapat dalam habitat air tawar (Parmentier, 1999)

Secara umum terdapat dua jenis penyerapan kation logam oleh mikroorganisme dan organisme yang lebih tinggi, yaitu penyerapan bergantung pada metabolisme (*metabolism-dependent*) atau pengikatan aktif dan penyerapan yang tidak bergantung pada metabolisme (*metabolism-independent*) atau pengikatan pasif (Drake dan Rayson, 1996; Huges dan Pool, 1990). Penyerapan logam yang terjadi secara *metabolism-independent*, pada sel hidup dan mati, terutama 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*.

Proses biosorpsi melibatkan interaksi ionik, interaksi polar, interaksi gabungan dan mineralisasi antara logam dengan biopolimer (makromolekul), sebagai sumber gugus fungsi, yang berperan penting dalam mengikat ion logam. Gugus fungsi yang tersedia pada makromolekul seperti gugus karboksilat, amina, amida, tiolat, fosfodiester, karbonil, gugus fosfat, dan gugus lain dapat berkoordinasi dengan kation logam, sebagai atom pusat, melalui pasangan elektron bebas (Gadd, 1990a; Hughes & Poole, 1990, Hancock, 1996a).

Kemampuan ion logam membentuk kompleks tergantung pada daya mempolarisasinya. Daya mempolarisasi tersebut ditentukan oleh perbandingan antara muatan dan jari-jari ion logam yang bersangkutan. Suatu kation dengan daya mempolarisasi tinggi “disenangi” oleh ligan sebagai pusat muatan positif berkerapatan tinggi, sehingga menghasilkan interaksi yang kuat. Sementara suatu ligan yang mempunyai atom donor dengan keelektronegatifan tinggi merupakan

suatu basa kuat, sedangkan ligan dengan atom donor yang mudah terpolarisasi adalah basa lemah (Hughes, 1990; Wood, 1993).

Berdasarkan pengelompokan kation (asam Lewis) menurut prinsip *Hard and Soft Acid Bases (HSAB)*, masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  dan  $Zn^{2+}$  kecenderungannya diklasifikasikan sebagai asam *intermediate* sedangkan,  $Cd^{2+}$ . dan  $Cr^{3+}$ , berturut-turut sebagai asam lunak dan asam keras. Kation yang bersifat asam keras dapat berinteraksi kuat dengan ligan yang bersifat basa keras seperti karboksil, hidroksil dan fosfat dan relatif kuat dengan ligan yang bersifat basa *intermediate*, seperti amina, amida, imidazol dan sulfonat. Kation yang bersifat sebagai asam *intermediate* berinteraksi kuat dengan basa *intermediate*, juga dengan basa yang bersifat basa keras dan basa lunak seperti karbonil, sulfohidril, to dan sulfida. Sementara kation yang bersifat sebagai asam lunak akan berinteraksi kuat dengan basa lunak disamping juga berinteraksi dengan basa *intermediate*.

Dengan demikian, kapasitas serapan biomassa diduga akan dipengaruhi oleh kondisi perlakuan biosorpsi, seperti pH larutan, waktu kontak, ukuran partikel biomassa, pemanasan biosorben, kecepatan pengadukan, ko-ion dalam larutan, konsentrasi kation logam dan biomassa dalam larutan; dan sifat ion logam dalam larutan, seperti, jari-jari ion dan bilangan oksidasi logam. Disamping itu, proses biosorpsi oleh biomassa diduga akan bersifat selektif dan biosorpsi kation dengan sifat kimia yang mirip akan bersifat kompetitif.

Sebagian gugus fungsi bersifat asam atau basa lemah, seperti gugus karboksilat, fosfat, hidrosida dan amina. Gugus fungsi tersebut akan terionisasi atau terprotonisasi sesuai dengan keadaan pH lingkungannya, sehingga selain bersifat selektif, penyerapan ion logam oleh biomassa alga diperkirakan juga melibatkan mekanisme pertukaran ion.

Sebagai mana telah dikemukakan terdahulu bahwa yang berperan penting dalam mengikat ion logam adalah gugus fungsi yang terdapat pada makromolekul penyusun biomassa, maka untuk mempelajari seberapa jauh peranan suatu gugus fungsi tertentu dalam proses biosorpsi suatu kation logam dalam larutan, dapat

dilakukan dengan cara memodifikasi gugus tersebut dengan pereaksi yang sesuai, kemudian mengamati pengaruh perlakuan tersebut terhadap perubahan gugus fungsi, yang diidentifikasi dengan FTIR, dan terhadap perubahan daya serap biomassa terhadap kation logam yang diteliti.

Kapasitas suatu adsorben dapat digambarkan dengan kesetimbangan adsorpsi isoterm, yang dicirikan oleh konstanta yang memperlihatkan sifat permukaan dan afinitas adsorben. Isoterm Langmuir merupakan adsorpsi isoterm yang paling luas diterapkan (Deng, 2006; El-Sikaily, 2007; Wang, 2006; Apiratikul, 2006; Pravasant, 2006). Langmuir menggambarkan bahwa pada permukaan adsorben terdapat sejumlah tertentu pusat aktif (*active site*) yang sebanding dengan luas adsorben. Pada setiap pusat aktif hanya satu molekul atau satu ion yang dapat diserap. Penyerapan secara kimia, terjadi apabila terbentuk ikatan kimia antara zat terserap dengan pusat aktif adsorben, membentuk lapisan tunggal pada permukaan adsorben (*monolayer adsorption*). Dengan persamaan adsorpsi isoterm Langmuir dapat ditentukan konstanta afinitas serapan ( $k$ ) dan kapasitas serapan maksimum ( $a_m$ ) dari suatu adsorben. Dalam penelitian ini adsorben selanjutnya disebut dengan biosorben.

Dalam proses biosorpsi, sistem kontak antara biosorben dengan larutan logam dapat dilakukan dengan sistem perendaman (*batch*) dan sistem aliran atau kontinu, sehingga biosorben yang digunakan dapat berupa sel bebas (suspensi) atau sel yang diamobilisasi. Penggunaan biomassa yang diamobilisasi memberikan keuntungan, diantaranya biosorben dapat digunakan dalam *bed reactor* dan memperkaya pusat aktif biosorben. Selain itu, keuntungan sel biomassa yang diimmobilisasi adalah biosorben dapat diregenerasi dengan eluen tertentu sehingga dapat digunakan berulang-ulang.

## 1.2 Objek Penelitian

Objek penelitian ini adalah biomassa alga hijau *Spirogyra subsalsa*, yang banyak ditemukan di perairan air tawar, baik sungai atau kolam, yang hidup melekat pada berbagai substratum, baik dalam air mengalir maupun dalam air tergenang

membentuk hamparan massa alga yang menutupi dasar dan permukaan sungai. Dalam penelitian ini dilakukan identifikasi biomassa, karakterisasi komposisi unsur penyusun dan gugus fungsi dalam biomassa, optimasi parameter yang secara teoritis diperkirakan mempengaruhi proses biosorpsi dan kapasitas serapan biomassa biomassa terhadap masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ . Parameter dimaksud terkait dengan parameter dalam *larutan logam*, parameter pada *biomassa* yang digunakan sebagai biosorben dan parameter pada *sistem kontak*. Secara keseluruhan tahapan penelitian dapat dikelompokkan atas 3 tahap, yaitu tahap pertama karakterisasi komposisi unsur penyusun dan gugus fungsi dalam biomassa, karakterisasi morfologi biomassa, mempelajari karakterisasi biosorpsi masing-masing kation oleh biomassa alga hijau *S. subsalsa murni*, mempelajari pengaruh keberadaan kation lain (ko-kation) dalam sistem biner terhadap daya serap biosorben dan mempelajari sifat selektifitas dan pertukaran ion dalam proses biosorpsi; tahap kedua memperlakukan biomassa dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi, mempelajari dan mengidentifikasi perubahan gugus fungsi akibat perlakuan dengan reagen pemodifikasi, mempelajari karakterisasi biosorpsi *biomassa yang diperlakukan dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi* terhadap masing-masing kation; dan tahap ketiga perlakuan amobilisasi biomassa dengan natrium silikat, mempelajari perubahan morfologi dan perubahan gugus fungsi akibat amobilisasi, mempelajari karakterisasi biosorpsi oleh *biomassa teramobilisasi* terhadap masing-masing kation, penerapan pada sampel nyata untuk tujuan pemekatan (prekonsentrasi) dan mempelajari regenerasi kolom menggunakan asam nitrat encer sebagai eluen.

### 1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang masalah yang dikemukakan diatas maka dirumuskan tujuan masalah penelitian sebagai berikut:

Tujuan khusus yang hendak dicapai dari penelitian ini adalah:

- a. Mempelajari komposisi unsur penyusun, identifikasi gugus fungsi dalam biomassa murni, karakterisasi dan optimasi parameter yang mempengaruhi proses biosorpsi masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  oleh biomassa alga hijau *S. subsalsa murni* (bsm), yang dikontak dengan

*sistem batch*, yang meliputi parameter pH awal larutan, ukuran partikel biosorben, kecepatan pengadukan, pengaruh pemanasan biosorben, waktu kontak (laju penyerapan) dan pengaruh konsentrasi awal larutan logam. Dari data yang diperoleh ditentukan konstanta afinitas serapan ( $k$ ) dan kapasitas serapan maksimum biosorben ( $a_m$ ) untuk masing-masing kation

- b. Mempelajari pengaruh keberadaan kation lain terhadap kapasitas serapan biomassa alga *S. subsalsa* murni (*bsm*), yaitu pengaruh keberadaan masing-masing kation  $Cu^{2+}$  dan  $Ca^{2+}$  terhadap penyerapan masing-masing kation  $Pb^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$  serta keberadaan masing-masing kation  $Pb^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$  terhadap penyerapan  $Cu^{2+}$ .
- c. Mempelajari sifat selektifitas dan pertukaran ion biomassa alga *S. subsalsa* murni, dalam proses biosorpsi kation logam yang berbeda sifatnya berdasarkan prinsip *Hard and Soft Acid Bases (HSAB)*, yaitu kation  $Ca^{2+}$  (bersifat asam keras);  $Pb^{2+}$  dan  $Cu^{2+}$  (bersifat asam intermediate) dan  $Ag^+$  (bersifat asam lunak).
- d. Menentukan kondisi optimum perlakuan biomassa alga *S. subsalsa murni* (*bsm*) dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi, yaitu methanol 99,8 % untuk pemodifikasi gugus karboksil dan glikol untuk pemodifikasi gugus karbonil.
- e. Mempelajari dan mengidentifikasi perubahan gugus fungsi dalam biomassa yang diperlakukan dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi, karakterisasi dan optimasi parameter yang mempengaruhi proses biosorpsi masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  oleh biomassa alga *S. Subsalsa*, yang masing-masing dimodifikasi gugus *karboksil (bsmosil)*, gugus *karbonil (bsmonil)* dan gugus *amina (bsmona)*nya. Optimasi yang dilakukan meliputi pH awal larutan dan konsentrasi awal, dengan kontak sistem *batch*
- f. Mempelajari dan mengidentifikasi perubahan morfologi dan gugus fungsi dalam biomassa yang diamobilisasi dengan natrium silikat, karakterisasi dan optimasi parameter yang mempengaruhi biosorpsi masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,

$\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  oleh biomassa alga *S. subsalsa* yang diamobilisasi (*bsmamob*), yang meliputi parameter laju alir, pH awal larutan dan konsentrasi awal logam. Sistem kontak dilakukan dengan *sistem kontinu*.

- g. Mempelajari pengaruh konsentrasi asam nitrat pengelusi terhadap perolehan kembali (desorpsi) masing-masing kation logam yang teradsorpsi pada biomassa alga *S. Subsalsa* teramobilisasi (*bsmamob*).
- h. Mengujicoba kinerja kolom yang dikemas dengan biomassa alga *S. subsalsa* terammobilisasi (*bsmimob*) untuk tujuan prekonsentrasi (pemekatan) masing-masing kation  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$ , yang terdapat dalam bentuk *trace element* dalam sampel limbah cair laboratorium.

#### 1.4 Perumusan Masalah

Perumusan masalah penelitian ini sebagai berikut :

- a. Proses biosorpsi terjadi melalui mekanisme kimia dan fisika, seperti pertukaran ion, pembentukan kompleks dan adsorpsi, yang secara keseluruhan melibatkan interaksi ionik, polar, interaksi gabungan dan mineralisasi antara logam dengan biopolimer (makromolekul) penyusun biosorben, oleh sebab itu proses biosorpsi diduga dipengaruhi oleh variabel-variabel antara lain pH awal larutan, ukuran partikel biosorben, kecepatan pengadukan, pemanasan biosorben, waktu kontak, dan konsentrasi awal larutan logam.
- b. Apabila plot  $(c/a)$  terhadap  $c$  menghasilkan suatu garis linier, dimana  $a$  adalah miligram (mmol) logam yang terserap per gram biosorben kering dan  $c$  adalah konsentrasi kation logam saat seimbang (mg/L), maka dugaan bahwa penyerapan kation logam oleh biosorben terutama terjadi pada permukaan dinding sel dapat dibuktikan, sehingga memenuhi teori Adsorpsi Isoterm Langmuir. Dengan demikian konstanta afinitas serapan ( $k$ ), dan kapasitas serapan maksimum ( $a_m$ ) dapat ditentukan.

- c. Secara umum, kation-kation (asam Lewis) kuat dengan ligan-ligan (basa Lewis) kuat akan membentuk kompleks yang stabil, sedangkan asam-asam lemah dengan basa lemah. Dengan demikian perlu dipelajari seberapa jauh pengaruh keberadaan suatu kation yang sama atau berbeda sifat keasamannya terhadap penyerapan suatu kation logam, karena diduga akan terjadi kompetisi.
- d. Dalam proses biosorpsi, salah satu proses penting yang terlibat adalah pertukaran ion dan sifat selektifitas dari biomassa, sehingga dalam penelitian ini dipelajari karakterisasi pertukaran ion dan sifa selektifitas dari biomassa alga *S. subsalsa* murni yang digunakan sebagai biosorben, khususnya untuk kation  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Ag}^+$ .
- e. Proses biosorpsi diduga melibat gugus fungsi yang terdapat pada dinding sel biomassa diantaranya gugus karboksil, karbonil dan amina. Oleh sebab itu, apabila gugus fungsi tersebut dimodifikasi atau diblok reagen pemodifikasi gugus fungsi yang sesuai, maka diduga akan terjadi perubahan daya serap biosorben terhadap logam tertentu, sesuai dengan peranan gugus fungsi tersebut. Oleh sebab itu untuk mengetahui seberapa besar peranan gugus fungsi karboksil, karboksil dan amina dalam proses biosorpsi masing-masing kation  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$ , diketahui dengan cara memperlakukan biomassa dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi karboksil, karbonil dan gugus amina, yaitu masing-masing dengan reagen methanol 99%, glikol dan campuran formaldehid dengan asam formiat.
- f. Perlakuan biomassa dengan reagen tertentu diduga akan mempengaruhi komposisi dan struktur makromolekul dalam biomassa, sehingga diduga akan mempengaruhi kapasitas serapan biomassa jika dibandingkan dengan biomassa murni. Oleh sebab perlu dipelajari kembali kondisi optimum biosorpsi masing-masing kation oleh biomassa yang telah diperlakukan dengan reagent pemodifikasi (biomassa *bsmosil*, *bsmonil* dan *bsmona*), yang dalam penelitian ini dibatasi pada pH awal, dan konsentrasi awal larutan.

- g. Penggunaan biomassa yang diamobilisasi sebagai biosorben memberikan keuntungan, diantaranya, mudah diregenerasi dan memungkinkan digunakan kembali berulang-ulang. Tetapi amobilisasi biomassa dengan natrium silikat diduga akan mempengaruhi komposisi dan struktur biosorben, sehingga diduga akan mempengaruhi kapasitas serapannya jika dibandingkan dengan biomassa murni sebagai biosorben. Oleh sebab itu perlu dipelajari kondisi optimum biosorpsi oleh biomassa yang diamobilisasi (*bsmamob*) yang meliputi laju alir, pH awal dan konsentrasi awal larutan masing-masing kation, pada sistem kontak dengan sistem kontinu.
- h. Penggunaan biomassa yang diamobilisasi sebagai biosorben yang dikemas dalam suatu kolom memberikan keuntungan, diantaranya, logam yang terserap dapat didesorpsi kembali dengan pelarut tertentu dan kolom dapat diregenerasi sehingga dapat digunakan kembali. Oleh sebab itu perlu dipelajari kondisi optimum pelarut yang dibutuhkan untuk mendesorpsi masing-masing logam, yang dalam penelitian ini dibatasi menggunakan asam nitrat sebagai larutan pengelusi dan diterapkan pada sampel nyata untuk tujuan prekonsentrasi (pemekatan) masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ , dalam bentuk *trace element* dalam sampel limbah cair laboratorium.

## 1.5 Sistematika Penulisan

Sesuai dengan tujuan penelitian dan perumusan masalah, maka sistematika penulisan diurutkan berdasarkan tahapan pekerjaan penelitian yaitu tahapan mempelajari karakterisasi biosorpsi masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  menggunakan biomassa alga hijau *S. subsalsa* murni (*bsm*); tahapan mempelajari karakterisasi biosorpsi masing-masing kation menggunakan biomassa yang diperlakukan dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi (*bsmosil*, *bsmonil*, dan *bsmona*) dan tahapan mempelajari karakterisasi biosorpsi masing-masing kation menggunakan biomassa murni yang diamobilisasi dengan natrium silikat (*bsmamob*).

Secara rinci, sistematika penulisan disertasi ini disusun berdasarkan urutan sebagai berikut :

Bab I, Pendahuluan, yang berisi latar belakang masalah, objek penelitian, tujuan penelitian, perumusan masalah dan sistematika penulisan.

Bab II, Tinjauan pustaka, yang meliputi penelitian terkait terdahulu, tinjauan tentang alga *S. Subsalsa*, tinjauan tentang logam secara umum, prinsip biosorpsi, zat pemodifikasi gugus fungsi, tinjauan ringkas interpretasi spektra FTIR dan prekonsentrasi suatu logam runut (*trace element*).

Bab III, Metode penelitian secara keseluruhan, yang meliputi perlakuan penelitian dengan biomassa murni, biomassa yang diperlakukan dengan reagen pemodifikasi dan perlakuan penelitian dengan biomassa teramobilisasi terhadap masing-masing larutan kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ .

Bab IV, Merupakan hasil dan pembahasan penelitian penentuan komposisi unsur penyusun dan identifikasi gugus fungsi dalam biomassa alga hijau *S. subsalsa murni* (bsm), diikuti dengan karakterisasi dan optimasi biosorpsi masing-masing kation, yang meliputi parameter pH awal larutan, ukuran partikel biosorben, kecepatan pengadukan, pengaruh pemanasan biosorben, waktu kontak (laju penyerapan) dan pengaruh konsentrasi awal larutan logam. Perlakuan penelitian dilakukan dengan *sistem batch*. Dari data yang diperoleh ditentukan konstanta afinitas serapan ( $k$ ) dan kapasitas serapan maksimum biosorben ( $a_m$ ) untuk masing-masing kation. Mempelajari pengaruh keberadaan kation lain dalam sistem biner terhadap masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  dan kation  $Cd^{2+}$  dalam sistem biner  $Pb^{2+}$ -  $Cu^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$ -  $Ca^{2+}$ , sistem biner  $Cu^{2+}$ - $Pb^{2+}$  dan  $Cu^{2+}$ - $Cd^{2+}$  serta sistem biner  $Cd^{2+}$ - $Cu^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$ - $Ca^{2+}$ . Mempelajari sifat selektifitas dan pertukaran ion biomassa alga *S. subsalsa* murni sebagai biosorben, khususnya untuk kation  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  dan  $Ag^+$ . Pada akhir bab dikemukakan hasil penerapan pada sampel limbah, kesimpulan dan saran.

Bab V, Merupakan hasil dan pembahasan penelitian yang meliputi optimasi perlakuan biomassa alga *S. subsalsa* dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi, yaitu methanol 99% untuk pemodifikasi gugus karboksil dan glikol untuk

pemodifikasi gugus karbonil, identifikasi gugus fungsi pada masing-masing biomassa yang diperlakukan dengan pemodifikasi gugus fungsi, serta karakterisasi dan optimasi parameter yang mempengaruhi proses biosorpsi masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  oleh biomassa yang dimodifikasi gugus *karboksil (bsmosil)*, gugus *karbonil (bsmonil)* dan gugus *amina (bsmona)*nya. Optimasi meliputi pH awal larutan dan konsentrasi larutan, sedangkan kontak dengan *sistem batch*.

Bab VI, Merupakan hasil dan pembahasan penelitian pada biosorpsi masing-masing kation menggunakan biomassa yang diamobilisasi dengan natrium silikat, dengan sistem kontak secara *sistem kontinu*. Diawali dengan penentuan komposisi biosorben, yang merupakan biomassa teramobilisasi pada natrium silikat, identifikasi gugus fungsi dalam biosorben dengan FTIR, dilanjutkan hasil karakterisasi dan optimasi parameter yang mempengaruhi proses biosorpsi masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ , yang meliputi optimasi laju alir, pH awal dan konsentrasi larutan, optimasi desorpsi kation menggunakan pelarut asam nitrat encer. Mengujicoba kinerja biosorben untuk tujuan prekonsentrasi (pemekatan) masing-masing kation yang dalam larutan sampel berupa *trace element*.

Bab VII, Kesimpulan umum dan saran, berisi hasil penelitian secara umum dan saran.

## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA:

#### 2.1 Biomaterial Sebagai Biosorben Ion Logam Dalam Larutan.

Dalam uraian berikut dikemukakan penelitian-penelitian terdahulu tentang biosorpsi logam-logam berat dengan memanfaatkan biomaterial, seperti biomassa alga dan ragi sebagai biosorben, diantaranya :

Strandberg dkk.(1981), telah meneliti penyerapan uranium oleh biomassa *S. cerevisiae* dan *Pseudomonas aeruginosa*. Dilaporkan bahwa uranium terserap pada bagian luar dinding sel *S. cerevisiae sp.* Laju dan jumlah serapannya dipengaruhi oleh pH larutan awal dan suhu. Penyerapan oleh *P. aeruginosa* terjadi pada intraselular dan tidak dipengaruhi oleh lingkungan. Uranium yang ter-serap oleh sel mikroorganisme mencapai 10 sampai 15% dari berat kering sel, tetapi hanya sekitar 32% dan 40% dari keseluruhan masing-masing populasi sel *S. cerevisiae* dan *P. aeruginosa* yang ditempati oleh uranium. Penyerapan uranium oleh biomassa *S. cerevisiae* tidak dipengaruhi oleh proses metabolisme sel, serapan maksimum diperoleh pH antara 3,0 dan 4,0. Laju penyerapan meningkat pada suhu antara 20°C dan 50°C. Adanya asam-asam amino dikarboksilat seperti asam glutamat dan asam aspartat di dalam larutan, menurunkan penyerapan uranium oleh *S. cerevisiae* secara tajam. Keberadaan kation divalen, diantaranya kation  $\text{Ca}^{2+}$ , mempengaruhi penyerapan uranium. Keberadaan kation  $\text{K}^+$  tidak mempengaruhi serapan. Disamping itu diperoleh fakta bahwa uranium membentuk kompleks dengan polimer fosfomanan khamir dan ditemukan bahwa kapasitas pengopleksan uranium tergantung pada kandungan fosfat dalam polimer fosfomanan dimaksud.

Torresdey dkk. (1990), mengesterifikasi gugus karboksil dari lima spesies alga yang berbeda, dengan menggunakan metanol dalam keadaan asam. Keluasan esterifikasi dimonitor dengan menganalisa jumlah metanol yang dibebaskan dalam sampel yang dihidrolisis menggunakan kromatografi gas. Pengaruh dan

keluasan esterifikasi terhadap pengikatan tembaga(II) oleh biomassa ditentukan pada pH 5,0 dan 2,0. Semua biomassa yang dimodifikasi memperlihatkan penurunan yang dalam pengikatan tembaga(II) dan aluminium(III), meskipun diantara biomassa penurunannya beragam. Hal sebaliknya, kapasitas pengikatan emas(III) meningkat dengan tajam karena esterifikasi gugus karboksil. Hasil ini menunjukkan bahwa gugus karboksil pada sel alga sangat berperan dalam pengikatan tembaga(II) dan aluminium(III), dan sebagai inhibitor dalam pengikatan emas(III).

White dan Gadd (1990), juga telah meneliti penyerapan thorium oleh biomassa jamur *A. niger* dan *R. arrhizus* dan melaporkan bahwa jamur tersebut merupakan bahan pengadsorpsi yang sangat efektif dengan kapasitas serapan masing-masing 138 dan 116 mg per gram biomassa pada konsentrasi awal thorium 3 mmol/L. Efisiensi penyerapan thorium oleh *A. niger* berkurang secara drastis karena keberadaan zat anorganik terlarut dalam larutan, sementara penyerapan *R. arrhizus* relatif tidak terpengaruh.

Mahan dan Holcombe (1992), telah meneliti serapan timbal oleh sel alga *Stichococcus bacillaris* yang diimobilisasi pada substrat silika. Hasil penelitian menunjukkan bahwa cara imobilisasi mengurangi efisiensi serapan sebesar 40%, jika dibandingkan dengan sel-sel biomassa bebas.

Zhao dkk. (1994), telah meneliti pengaruh beberapa perlakuan pada serapan ion-ion logam dalam larutan oleh biomassa alga a *E. bicyclis* dan *G. contera*. Hasil penelitian memperlihatkan bahwa pada umumnya dalam 15 atau 30 menit sudah tercapai serapan maksimum. Perlakuan pada suhu sampai 60°C hanya sedikit mempengaruhi serapan. Penambahan NaOH pada alga *E. bicyclis* dan *G. contera* meningkatkan penyerapan Pb, Cu, Zn dan Cd. Penambahan asam nitrat sampai dengan 1 M meningkatkan penyerapan Au, Ag dan Hg.

Volesky dan May Phillips (1995), telah meneliti pe-nyerapan beberapa logam berat dan radionuklida oleh biomassa *S. cerevisiae*. Hasil penelitian mereka memperlihatkan bahwa penyerapan uranium, seng dan tembaga oleh biomassa hidup dan mati berbeda pada pH optimum 4-5. Kondisi pertumbuhan biakan dapat

mempengaruhi kapasitas penyerapan logam. Pada khamir strain industri fermentasi yang hidup dan mati: U > Zn > Cd > Cu, pada khamir strain industri roti yang mati: Zn > Cd > U > Cu, sedangkan khamir strain industri roti yang hidup : Zn > Cu kira-kira sama dengan Cd > U. Biomassa khamir industri fermentasi mati menyerap 0,58 mmol U/g, sedangkan bio-massa industri roti mati menyerap kira-kira 0,56 mmol/g. Serapan *S. cerevisiae* mati dan hidup terhadap uranium dan seng adalah sama, yaitu kira-kira 40%. Penyerapan uranium oleh biomassa *S. cerevisiae* merupakan proses yang berlangsung cepat, dimana kira-kira 60% dari nilai penyerapan akhir terjadi saat 15 menit pertama waktu kontak.

Volesky dan Holan (1995), telah meneliti penyerapan beberapa biomassa terhadap beberapa logam berat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa timbal dan kadmium berhasil dipisahkan dari larutan yang sangat encer menggunakan biomassa alga *Ascophyllum* dan *Sargassum* mati, yang mengakumulasi logam lebih 30% dari berat kering biomassa. Demikian juga miselia jamur *Rhizopus* dan *Abisidia* merupakan bahan penyerap yang baik untuk timbal, kadmium, tembaga, seng dan uranium, dengan serapan sampai 25% dari berat kering biomassa.

Ramelow dkk. (1995), mempelajari kinetika ikatan logam dengan biomassa *Sargassum* mati yang diimobilisasi dalam suatu matriks polimer. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ion tembaga dan timbal terserap sepuluh kali lebih besar pada sistem polisulfona-biomassa dibandingkan sis-tim polisulfona saja.

Golab dkk (1995), telah meneliti pemisahan tembaga dari larutan dengan *Streptomyces pilosus*. Perbandingan jumlah logam yang terakumulasi oleh sel hidup dan mati sama baiknya dengan yang diperoleh pada dinding sel, menunjukkan bahwa bagian dalam sel organisme berperan penting dalam proses biosorpsi tembaga(II). Ini diperkuat oleh pemeriksaan mikroskop elektron dan EPR.

Volesky dan Holan (1995), telah meneliti penyerapan beberapa biomassa terhadap beberapa logam berat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa Pb dan Cd berhasil dipisahkan dari larutan yang sangat encer menggunakan biomassa alga *Ascophyllum* dan *Sargassum* mati, yang mengakumulasi logam lebih dari 30%

dari berat kering biomassa. Demikian juga miselia jamur *Rhizopus* dan *Abisidia* merupakan bahan penyerap yang baik untuk Pb, Cd, Cu, Zn dan U, dengan serapan sampai 25% dari berat kering.

Volesky dan May Phillips (1995), telah meneliti penyerapan beberapa logam berat dan radionuklida oleh biomassa *Saccharomyces cerevisiae*. Hasil penelitian mereka memperlihatkan bahwa penyerapan uranium, seng dan tembaga terjadi pada pH optimum 4-5. Biomassa ragi industri fermentasi mati menyerap 0,58 mmol U/g, sedangkan biomassa ragi industri roti mati menyerap kira-kira 0,56 mmol U/g. Penyerapan uranium berlangsung cepat, dimana kira-kira 60% dari nilai penyerapan akhir terjadi saat 15 menit pertama waktu kontak.

Ramelow dkk. (1996), mempelajari kinetika ikatan logam dengan beberapa biomassa alga laut, diantaranya *Sargassum* dan biomassa diamobilisasi dalam suatu matriks polimer, seperti polisulfona, polifenis sulfide dan kopolimer stirena-divenil benzena. Hasil penelitian mereka memperlihatkan bahwa ion tembaga dan timbal terserap sepuluh kali lebih besar pada sistem polisulfona-biomassa dibandingkan sistem polisulfona saja. Biomassa alga dapat diamobilisasi dalam suatu matriks polimer dan dikemas dalam kolom dan efisien digunakan sebagai penukar ion.

Munaf dkk, (1997), telah meneliti biosorpsi kation logam kromium, seng, tembaga dan cadmium oleh dedak padi. Hasil yang diperoleh dilaporkan bahwa biosorpsi logam tersebut dipengaruhi oleh beberapa beberapa parameter seperti ukuran partikel biosorben, pH larutan dan suhu pemanasan biosorben. Pada kondisi optimum, masing-masing logam yang terserap sebanyak 79, 85, 80, dan 85 %.

Mawardi dkk., (1997), telah meneliti penyerapan biomassa *Saccharomyces cerevisiae* terhadap logam timbal(II) dan membandingkannya dengan daya serap biomassa *Aspergillus niger*. Hasil penelitian memperlihatkan bahwa serapan biomassa hidup dan mati tidak berbeda secara berarti. Proses penyerapan berlangsung cepat, dimana kira-kira 86% dari total serapan terjadi pada 10 menit pertama waktu kontak. Penyerapan meningkat dengan tajam pada jangka pH 3,0

dan 4,0 dan penyerapan meningkat secara linier sebagai fungsi dari konsentrasi awal ion timbal(II) sampai 40 mg/L. Kapasitas serapan maksimum yang diperoleh adalah 33,04 mg Pb/g.

Kapoor dan Viraraghavan (1998), telah meneliti pengaruh perlakuan pendahuluan biomassa *Aspergillus niger* terhadap biosorpsi timbal, kadmium, tembaga dan nikel. Perlakuan pendahuluan biomassa *A. niger* hidup menggunakan sodium hidroksida, formaldehid, dimetil sulfoksida dan detergen menghasilkan perbaikan yang signifikan dalam biosorpsi timbal, kadmium dan tembaga dibanding dengan sel *A. niger* hidup, sebaliknya, mengurangi biosorpsi nikel dibanding dengan sel *A. niger* hidup.

Sing dan Yu (1998), telah meneliti adsorpsi kation tembaga(II) dalam larutan dengan pelet miselium *Phanerochaete chrysosporium*, untuk mempelajari pengaruh konsentrasi logam, pH, pelarut organik dan kation sejenis. Kapasitas adsorpsi maksimum tembaga dari miselium jamur diperkirakan dengan model Langmuir, yaitu 3,9 mmol Cu per gram miselium kering dibandingkan dengan 1,04 mmol Cu per gram resin penukar ion bersifat asam kuat. Miselim hidup juga memperlihatkan afinitas yang tinggi terhadap tembaga dalam larutan encer. Koefisien distribusi adsorpsi (K) dipertahankan dalam nilai konstan, yaitu sekitar 1,6 liter per gram adsorben dalam larutan di atas 100 mg Cu/l. Adsorpsi dan desorpsi tembaga pada miselium jamur mudah diulang dengan mengatur pH. Pelarut organik sedikit berpengaruh positif terhadap kapasitas adsorpsi tembaga dari biomassa hidup.

Lee dan Volesky, (1999) telah meneliti kapasitas serapan biomassa *Sargassum fluitans* yang diperlakukan dengan NaOH terhadap daya serapnya pada logam tembaga dan aluminium. Tembaga dan aluminium maksimum yang terserap, dihitung dengan persamaan Isoterm Langmuir, diperoleh masing-masing 1,54 mmol/g dan 3,75 mmol/g pada pH 4,5. Sedangkan pada pH 3 tembaga dan aluminium yang terserap masing-masing 1,35 mmol/g dan 1,58 mmol/g.

Schneider dan Rubio (1999), telah meneliti pembuangan ion logam berat menggunakan biomassa *macruiphyses* perairan. Kontak antara biomassa dengan

larutan dengan sifat batch dan aliran sinambung dalam kolom terkemas rapik (*packed bed column*), dalam skala laboratorium. Hasil yang diperoleh memperlihatkan bahwa biomassa mati dari *Potamogeton lucens*, *Sivinia herzogii*, dan *Eichhornia crassipes*, merupakan biosorben yang baik untuk Cr(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) dan Pb(II). Mekanisme penyerapan terutama karena reaksi penukar ion antara ion logam dan gugus penukar kation lemah pada permukaan biosorben

Mawardi, (2000), telah meneliti biosorpsi logam timbal(II) oleh biomassa alga hijau yang merupakan campuran dari spesies *Oedogaonium gigantium* dan *Cladophora glomerata* mati. Hasil penelitian memperlihatkan bahwa kira-kira 63,6% dari total serapan terjadi pada 2,5 menit pertama waktu kontak. Penyerapan meningkat dengan tajam pada jangka pH 2,0 dan 3,0 dan penyerapan meningkat secara linier sebagai fungsi dari konsentrasi ion timbal(II) sampai 200 mg/L. Kapasitas serapan maksimum yang diperoleh adalah 19,53 mg Pb/g. Keberadaan masing-masing kation  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Ag}^+$  bersama-sama dengan kation  $\text{Pb}^{2+}$  dalam larutan menyebabkan turunnya jumlah logam timbal yang terserap masing-masing sekitar 4,8%; 14,9% dan 6,5% dari jumlah maksimum serapan, sedangkan pengaruh perlakuan biomassa dengan reagen pemodifikasi asetat anhidrida, glikol dan metanol 99,9% masing-masing menyebabkan berkuruangnya jumlah logam timbal yang terserap oleh biomassa masing-masing sekitar 12,8%; 45,20% dan 30,90% dari jumlah maksimum serapan.

Sudha Bai dan Abraham (2001), telah meneliti kemampuan penyerapan bubuk biomassa *Rhizopus nigricans* pada kondisi optimum. Pengaruh pH larutan, pengadukan, konsentrasi krom(VI), takaran biomassa, waktu kontak, suhu dan ukuran partikel biomassa telah dipelajari. pH optimum biosorbsion Cr(VI) 2,0. Persentase adsorpsi tertinggi pada konsentrasi awal ion Cr yang lebih rendah. Lebih dari 75% ion terserap dalam 30 menit kontak dan maksimum setelah 8 jam. Kapasitas adsorpsi meningkat dengan meningkatnya suhu dan kecepatan pengadukan, yang kondisi optimum diperoleh pada 45°C dan 120 rpm. Persamaan isoterm Freundlich dan Langmuir digunakan untuk mengevaluasi data dan konstanta regresi. Nilai konstanta laju adsorpsi ( $K_{ad}$ ) dihitung dari perbedaan

konsentrasi ion Cr awal dan terserap, yang didapat lebih tinggi pada konsentrasi ion logam lebih rendah (100 mg/l).

Yin dkk (2001), telah meneliti sifat adsorpsi dan desorpsi kadmium(II) dari larutan menggunakan biomassa alga laut *Laminaria japonica*. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa kapasitas penyerapan tergantung pada pH larutan dan kapasitas maksimum penyerapan sekitar  $1,3 \text{ mmol g}^{-1}$  berat kering pada pH 6. Kadmium teradsorpsi tidak terdesorpsi dengan air destilat, tetapi efektif terdesorpsi dengan larutan asam atau EDTA. Kesetimbangan isoterm dapat digambarkan dengan baik dengan persamaan adsorpsi Langmuir. Perlakuan pendahuluan biomassa dengan larutan kalsium memperlihatkan peningkatan kapasitas penyerapan (sekitar 30%). Kinetika perendaman memperlihatkan bahwa lebih dari 90% adsorpsi terjadi dalam 20 menit pengadukan dan kesetimbangan dicapai lebih dari 1 jam. Penelitian ini memperlihatkan bahwa biomassa *L. japonica* dapat digunakan sebagai biosorben yang efisien untuk memindahkan dan memperoleh kembali kadmium(II) dari aliran limbah cair.

Kogej dan Pavko (2001), telah meneliti biosorpsi timbal dari larutan, yang dilakukan dalam suatu reaktor tank perendaman yang dilengkapi pengaduk, dan suatu kolom kontinu beralas yang dikemas dengan tujuan menguji karakteristik proses dalam skala laboratorium. Sebagai biosorben digunakan biomassa yang teramobilisasi langsung berbentuk pelet spiral dari jamur *Rhizopus nigricans*. Dalam tang reaktor perendaman dipelajari pengaruh konsentrasi awal timbal dan kapasitas serapan biomassa. Kajian proses kontinu dalam kolom yang dikemas bersifat sebagai fungsi dari laju alir dan tinggi bed biosorben. Logam yang terserap pada kedua tipe reaktor dibandingkan untuk menghitung kapasitas serapan maksimum, sehingga efisiensi proses dapat diperkirakan.

Saitoh dkk (2001), telah meneliti kontribusi gugus fungsi karboksilat, amino dan thiol yang terdapat pada biomassa *Chlorella*, dalam menyerap logam. Dalam penelitian digunakan 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiamida hidroklorida (EDC), glutaraldehid dan N-maleimida sebagai *blocking agent*, masing-masing untuk gugus asam karboksilat, gugus amina dan tiol.

Cossich, dkk, (2002), telah meneliti proses biosorpsi kromium oleh biomassa rumput laut *Sargassum* sp. dalam sistem batch. Parameter yang diteliti adalah pengaruh ukuran partikel, pH larutan dan suhu kontak. Hasil yang diperoleh memperlihatkan bahwa pH larutan sangat mempengaruhi kapasitas biosorpsi, sedangkan ukuran partikel biomassa tidak mempengaruhi laju penyerapan dan kapasitas serapan. .

Barros dkk (2003), telah meneliti faktor-faktor dan optimasi penyerapan logam kadmium menggunakan biomassa *Aspergillus niger*, yaitu pengaruh pH, waktu, konsentrasi biomassa dan konsentrasi logam terhadap laju penyerapan. Hasil optimum yang diperoleh adalah pH 4,75, konsentrasi biomassa 1,7 g/L, dan konsentrasi logam bervariasi antara 5 dan 10 mg/L. Proses biosorpsi berhasil digunakan untuk menyerap logam berat dari air limbah industri minyak.

Antunes dkk (2003), telah meneliti penyerapan ion tembaga dari larutan menggunakan biomassa *Sargassum* sp. dengan sistem batch. Parameter yang diteliti adalah pengaruh pH awal, laju pengadukan, waktu penyerapan, suhu, keadaan setimbang dan konsentrasi ion tembaga. Hasil yang diperoleh pengadukan lebih dari 100 rpm tidak berpengaruh lagi, pH antara 3,0 – 5,0, tidak ada pengaruh pada interval 298 dan 328 K. Model Langmuir merepresentasikan proses biosorpsi lebih baik dari model Freundlich. Proses mengikuti reaksi orde dua dengan energi aktivasi 5,2 kcal/mol. Kapasitas penyerapan 1,48 mmol/g biomassa.

Waihung Lo, dkk (2003), telah meneliti penyerapan ion tembaga(II) dengan biomassa *Bacillus* sp. dengan sistem batch. Hasil yang diperoleh memperlihatkan bahwa biosorpsi tembaga meningkat signifikan dengan peningkatan pH 2,0 -6,0. Lebih dari 90% tembaga yang terserap dalam sel dapat diperoleh kembali dengan mencuci dengan  $\text{HNO}_3$  0,1 M selama 5 menit.

Hadi, dkk (2003), telah meneliti kinetika dan kesetimbangan biosorpsi kadmium oleh sel ragi *Saccharomyces cerevisiae* dan *Kluyveromyces fragilis* dengan sistem batch. Kondisi optimum biosorpsi pada pH 5,0 dan konsentrasi 200 mg/L.

Kapasitas maksimum penyerapan yang diperoleh 35 dan 40 mg/g sel masing-masing sel ragi *S. cerevisiae* dan *K. fragilis*.

Chen dan Wang (2004), telah mempelajari sifat kinetika adsorpsi tembaga dalam reaktor sistem *batch* dan sistem lapis-tetap (*fixed bed reactor*). Percobaan adsorpsi isothermal memperlihatkan bahwa kapasitas adsorpsi tembaga oleh butiran karbon aktif meningkat apabila kekuatan ion lebih tinggi. Keberadaan EDTA mengurangi adsorpsi dan kinetika menjadi lebih cepat ketika pH larutan tidak dikendalikan.

Ilhan, dkk (2004), telah meneliti selektivitas biosorpsi ion-ion kromium(VI), timbal(II), dan tembaga(II) dalam limbah cair industri menggunakan bakteri *Staphylcoccus saprophyticus*. Diperoleh pH optimum penyerapan Cr<sup>6+</sup>, Pb<sup>2+</sup> dan Cu<sup>2+</sup> masing-masing 2,0; 4,5 dan 3,5. Penyerapan maksimum untuk masing-masing kation terjadi pada konsentrasi berturut-turut, 193,66 mg/L; 100 mg/L dan 105 mg/L dengan kation yang terserap masing-masing 88,66 mg/L; 100 mg/L dan 44,94 mg/L.

Horsfall Rnr dan Spiff (2005), telah meneliti pengaruh konsentrasi kation logam Pb<sup>2+</sup> dan Cd<sup>2+</sup> oleh biomassa *Caladium bicolor* dengan sistem batch. Data yang diperoleh diolah dengan persamaan Langmuir dan diperoleh kapasitas serapan maksimum untuk kation Pb<sup>2+</sup> dan Cd<sup>2+</sup> masing-masing 49,53 dan 65,50 mg /g biomassa. Perhitungan terhadap energi bebas Gibbs, ΔG, menunjukkan bahwa terjadi proses pertukaran ion.

Preetha dan Viruthagiri (2005), telah meneliti proses kinetika dan kesetimbangan biosorpsi seng(II) oleh biomassa jamur *Rhizopus arrhizus*, dengan sistem batch. Kesetimbangan tercapai setelah waktu kontak 120 menit. Data yang diperoleh dianalisa dengan persamaan adsorpsi isoterm Langmuir, Freundlich, Relich-Peterson dan BET (Brunauer Emmett Teller).

Al-Gami (2005), telah meneliti proses biosorpsi kation timbal(II) menggunakan biomassa bakteri *Gram-ve* berupa kapsul dan tidak kapsul. Disimpulkan bahwa proses biosorpsi dipengaruhi oleh pH larutan, konsetrasi logam, jumlah sel

biomassa dan waktu kontak. Kondisi penyerapan optimum diperoleh pada pH 4; konsentrasi awal 481,2 mg/L yang dikontak dengan 2 gram sel kering selama 100 menit.

Chen dan Yang (2005), telah meneliti pengaruh perlakuan biomassa *Sargassum sp* dengan reagen pemodifikasi terhadap proses biosorpsi logam timbal, tembaga, seng, kadmium dan nikel. Diperoleh data bahwa formaldehid 0,2% merupakan reagen pemodifikasi yang baik digunakan. Sekitar 90% ion logam dapat dielusi dari biosorben dengan waktu elusi selama 20 menit.

Horsfall Jnr dkk. (2006), telah meneliti recovery ion timbal dan kadmium dari biomassa *Caladium bicolor* yang termuat logam, menggunakan larutan eluen asam, basa dan netral. Hasil yang diperoleh memperlihatkan bahwa semakin tinggi konsentrasi eluen semakin besar konsentrasi logam yang diperoleh kembali, dan recovery logam oleh larutan asam lebih baik dari basa dan akuades.

Morais Barros, dkk (2006), telah meneliti proses biosopsi logam nikel dan krom dalam bioreaktor yang dikemas dengan lumpur buangan, secara *fixed packed-bed*. Hasil analisa memperlihatkan bahwa absorben menyerap lebih dari 90 % untuk kedua logam. Sistem yang dirancang berfungsi efektif sekitar 20 hari.

Kumar dan Kaladharan (2006), telah meneliti biosorpsi ion kadmium dan timbal dari air yang terkontaminasi menggunakan biomassa ganggang laut *Sargassum wigtii* sebagai biosorben. Hasil yang diperoleh memperlihatkan bahwa maksimum penyerapan pada pH 4-5, selama 30 menit dengan logam yang terserap antara 50 - 97 % dari larutan ion multielemen.

Deng, dkk, (2006), telah meneliti biosorpsi tembaga(II) dan timbal(II) oleh *Cladophora fascicularis* sebagai fungsi dari pH awal, konsentrasi awal logam, suhu dan keberadaan ion lainnya. Kesetimbangan adsorpsi digambarkan dengan model isoterm Langmuir dan Freundlich. Kapasitas serapan maksimum adalah 1,61 mmol/g dan 0,96 mmol/g masing-masing untuk  $Cu^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$ . Proses adsorpsi bersifat endotermik, dan panas biosorpsi dihitung dengan konstanta Langmuir  $b$ , yaitu masing-masing 39,0 dan 29,6 kj/mol untuk masing-masing

$\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$ . Kinetika biosorpsi mengikuti model pseudo-orde dua. Eksperimen desorpsi menunjukkan bahwa  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  merupakan desorben yang efisien untuk perolehankembali  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  dari biomassa.

Chergui dkk (2007), telah meneliti proses biosopsi ion tembaga(II), seng(II) dan krom(VI) dalam larutan menggunakan biomassa *Streptomyces rimosus*, dengan sistem simultan. Hasil yang diperoleh memperlihatkan bahwa kapasitas serapan biomassa untuk masing-masing kation 30 mg; 27,4 mg dan 26,7 mg per gram biomassa kering.

Murphy dkk (2007), telah mempelajari karakteristik biosorpsi tembaga (II) oleh biomassa makroalga laut *Fucus spiralis* and *Fucus vesiculosus* (alga coklat), *Ulva lactuca* (alga hijau), *Pamaria palmata* dan *Polysiphonia lanosa* (alga merah). Hasil penelitian memperlihatkan bahwa kapasitas penyerapan meningkat dengan meningkatnya pH larutan dan karakter kinetika reaksi mengikuti pola yang sama untuk semua biomassa, yaitu laju penyerapan yang cepat sekitar 10 menit untuk *P. palmata* dan sekitar 60 menit untuk biomassa *F. vesiculosus*. Ditemukan korelasi antara jumlah total pusat aktif yang bersifat asam dengan waktu yang diperlukan untuk mencapai kesetimbangan. Analisa FTIR menggambarkan peranan masing-masing gugus karboksil, amino, sulfonat dan gugus hidroksil pada permukaan sel biomassa untuk berinteraksi dengan ion tembaga(II)

Beberapa penelitian tentang biosorpsi ion krom(VI) dalam larutan menjadi perhatian khusus, karena diduga mempunyai karakteristik khusus, diantaranya:

Park, dkk. (2005), telah meneliti mekanisme pemisahan krom(VI) menggunakan biomassa jamur *Aspergillus niger* mati. Berdasarkan hasil penelitian dikemukakan, apabila larutan yang mangandung ion Cr(VI) dikontakkan dengan biomassa jamur *Aspergillus niger* mati, maka ion tersebut akan terpisah sempurna, sementara ion Cr(III), yang semula tidak ada, akan terdapat dalam larutan. Kajian desorpsi dan *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS) memperlihatkan bahwa banyak krom yang terikat dalam biomassa dalam bervalensi tiga. Hasil ini mengindikasikan bahwa mekanisme utama dari pemisahan (biosorpsi) Cr(VI)

merupakan reaksi redoks antara Cr(VI) dan biomassa jamur mati. Laju penyerapan ion Cr(VI) meningkat dengan turunnya pH dan meningkatnya konsentrasi larutan, konsentrasi biomassa dan suhu.

Park, dkk.(2005), telah meneliti biosorpsi krom(VI) menggunakan biomassa *Ecklonia sp.* yang diperlakukan dengan pereaksi kimia. Hasil penelitian menunjukkan bahwa biomassa ganggang coklat, *Ecklonia sp.* mampu mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III). Tetapi sangat sedikit pengetahuan bagaimana mekanisme reduksi Cr(VI) oleh biomassa. Tujuan penelitian adalah untuk meningkatkan kapasitas biomassa dalam mereduksi Cr(VI) dengan beragam perlakuan secara kimia dan untuk menjelaskan mekanisme yang menentukan reduksi Cr(VI). Perlakuan dengan asam memperlihatkan hasil yang paling baik dalam hal meningkatkan penyerapan Cr(VI) dari larutan, sementara perlakuan dengan pelarut organik, secara signifikan, meningkatkan efisiensi penyerapan krom total dalam keadaan setimbang. Berdasarkan kajian FTIR, gugus fungsi amino dan karboksil dalam biomassa mengalami modifikasi secara kimia. Secara signifikan, metilasi gugus amino menurunkan laju penyerapan Cr(VI), tetapi aminasi gugus karoksil meningkatkan laju penyerapan. Sementara itu, esterifikasi gugus karboksil dan karboksilasi gugus amina, menurunkan laju penyerapan Cr(VI).

Deng dan Ting, (2005), telah meneliti biosorpsi Cr(VI) menggunakan biomassa *Penicillium chrysogenum* yang dimodifikasi dengan polietilenimina (PEI), dengan metoda *grafting*, untuk meningkatkan muatan positif pada permukaan biomassa. Keberadaan PEI pada permukaan biomassa diperifikasi dengan analisa FTIR dan *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS). Menggunakan adsorpsi isoterm Langmuir, diperoleh kapasitas serapan maksimum untuk anion Cr(VI) pada pH 4,3 – 5,5 yaitu 5,37 mmol/g biomassa kering. Hasil XPS memperifikasi adanya Cr(III) pada permukaan biomassa yang diperlakukan pada pH 2,5-10,5. Hal ini diduga sebagian anion Cr(VI) telah direduksi menjadi Cr(III) selama proses biosorpsi. Mekanisme reaksi, yang meliputi interaksi elektrostatik, pembentukan kelat dan pengendapan ditemukan terjadi selama penyerapan krom pada biomassa yang dimodifikasi dengan PEI.

## 2.2 Alga Hijau *Spirogyra subsalsa*..

Alga *Spirogyra subsalsa* (Gambar 2.1), termasuk kelompok alga hijau (*Chlorophyta*), merupakan mikroalga perifiton berfilamen, yang hidup melekat pada berbagai substratum baik dalam air mengalir maupun dalam air tergenang, dan dapat membentuk hamparan massa alga yang menutupi dasar dan permukaan sungai (Parmintier, 1999; Afrizal, dkk., 1999).



Gambar 2.1. Alga Hijau *Spirogyra subsalsa*

Afrizal, dkk. (1999), telah meneliti alga pada tiga sungai di Kota Padang Sumatera Barat. Ditemukan 13 jenis alga yang berasal dari kelompok Chlorophyta, enam jenis diantaranya mempunyai kelimpahan relatif lebih dari 50%, diantaranya adalah spesies *Ulothrix cylindricum*, *Spirogyra subsalsa*, *Oedogonium gigantium* dan *Cladophora glomerata*. Alga spesies *S. subsalsa* mempunyai ukuran yang relatif besar dan mempunyai daerah penyebaran yang luas, membentuk biomassa berwarna hijau cerah di permukaan kolam dan sungai beraliran tenang (Tjitrosomo, dkk. 1983). Menurut Pritchard dan Bradt (1984), dinding sel Chlorophyta disusun oleh lapisan selulosa yang mengandung polimer linier dari molekul-molekul glukosa, glikoprotein dan lapisan terluar yang mengandung pektin. Selubung sel disusun oleh polimer-polimer manosa atau ksilosa serta asam-asam amino, khususnya hidroksiprolin.

## 2.3 Tinjauan Tentang Logam

### 2.3.1 Timbal

Timbal adalah logam yang dikenal tidak mempunyai fungsi biologi, besifat sangat beracun dan terakumulasi dalam jaringan sehingga dapat menimbulkan gangguan kesehatan yang serius seperti gangguan syaraf otak pada anak-anak, gangguan ginjal yang akut dan dapat menyebabkan kematian (Boeckx, 1989). Logam timbal relatif mudah bereaksi dengan gugus sulfohidril, karboksil dan fosforil (Berman, 1980).

Kontaminasi oleh timbal, baik yang ditimbulkan oleh proses alami maupun akibat aktivitas manusia seperti limbah industri dan domestik, menjadi masalah yang serius, antara lain karena yang menjadi sasaran adalah sistem perairan seperti sungai. Masalah tersebut timbul antara lain karena:(1) resistensinya di dalam lingkungan dan kemungkinan transformasinya menjadi senyawa yang lebih beracun, (2) akumulasi oleh organisme perairan, seperti plankton (3) efek kronik bagi organisme pada konsentrasi rendah, (4) kemungkinan masuknya ke dalam tubuh manusia melalui makanan yang berasal dari organisme perairan seperti ikan atau melalui air minum, (5) kemungkinan akumulasinya dalam tubuh manusia, yang makin lama semakin meningkat sampai mencapai tingkat meracun, dan (6) sensitifitas yang lebih tinggi pada anak-anak (Boeckx, 1986)

Timbal secara alami ditemukan dalam kulit bumi kemudian masuk ke makanan dan air. Timbal digunakan dalam industri cat, industri baterai dan insektisida. Timbal yang ada di alam akan mengalami trasformasi spesies karena adanya proses degradasi maupun alkilasi. Keberadaan spesies tersebut di perairan memungkinkannya dikonsumsi oleh biota air atau diendapkan di dalam sedimen di bawahnya (Harrison dan Rapsomanikis, 1981; Shapiro dan Frey dalam Craig, 1986). Spesies timbal yang lebih dominan di lingkungan perairan adalah dialkiltimbal, trialkiltimbal dan ion timbal(II). Kontaminasi logam timbal dalam perairan dapat ditolerir pada kadar yang relatif sangat rendah (mikrogram).

### 2.3.2 Kadmium

Kadmium dan garam-garamnya digunakan dalam beragam proses industri, terutama *electroplating*, bahan logam campuran dan patri alminium. Senyawa asetatnya digunakan untuk menghasilkan efek warna-warni pada tembikar dan porselen. Kadmium bromida dan iodida digunakan dalam fotografi, proses pengukiran dan litografi. Senyawa oksida dimanfaatkan dalam pabrik gelas dan keramik gelas. Kadmium selenida ditemukan dalam fotokonduktor dan sel fotolistrik. Kadmium sulfida dikenal sebagai kadmium kuning digunakan sebagai pewarna gelas, sabun, tekstil, kertas, karet, tinta printer, keramik gelas dan kembang api.

Kadmium merupakan inhibitor dari enzim sulfohidril, juga mempunyai afinitas dengan beberapa ligan dalam sel, seperti hidroksil, karboksil, fosfat, sistein, dan histidil, sebagai rantai samping protein, purin dan porpirin (Berman, 1980). Akumulasi kadmium dalam waktu yang lama pada tubuh manusia mengakibatkan berbagai disfungsi organ dan metabolisme. Konsentrasi tinggi logam ini dapat menghalangi kerja paru-paru, bahkan mengakibatkan kanker paru-paru. Kadmiun juga dapat merusak tulang (*osteomalacia, osteoporosis*) pada manusia dan hewan. Sejumlah tertentu metal ini meningkatkan tekanan darah serta mengakibatkan *myocardium* pada hewan, meski tidak ditemukan data adanya kasus penyakit tersebut pada manusia.

### 2.3.3 Tembaga

Tembaga merupakan logam runut esensial, yang terdapat dalam semua organisme, darat dan laut. Tingkat konsentrasi tembaga yang tidak normal dalam liver merupakan ciri yang menunjukkan adanya penyakit tertentu dalam tubuh, seperti muntah-muntah, diare, thalassemia, hemachromatosis, cirrhosis dan tuberkolosa serta (Berman, 1980). Sumber pencemaran tembaga diantaranya berasal dari industri cat, soda, tekstil, pengolahan minyak bumi, pelapisan logam dan industri baterai timbal (Haryadi, 1996). Mangan dapat meningkatkan retensi tembaga dalam tubuh.

### 2.3.4 Seng

Seng merupakan logam runut esensial, yang akan bersifat racun apabila kelebihan sedikit dari yang dibutuhkan. Dosis oral dalam jangka panjang menyebabkan masalah pencernaan, menurunkan HDL kolesterol dan menyebabkan kerusakan fungsi sistem immun. Dosis yang lebih tinggi logam seng dapat menyebabkan muntah, diare, dan terasa sakit pada perut.

Sumber pencemaran seng diantaranya berasal dari industri pupuk nitrogen, cat, soda, tekstil, pengolahan minyak bumi, pelapisan logam dan industri baterai dan baterai timbal (Haryadi, 1996).

### 2.3.5 Kromium

Krom(III) dan krom(VI) terdapat bersama di lingkungan. Sumber pencemaran krom diantaranya berasal dari industri penyamakan kulit, tinta, cat, soda, tekstil, pengolahan minyak bumi, pelapisan logam dan industri baterai (Haryadi, 1996). Zat pengoksidasi asam kromat dan garam dikromat mengganggu selaput lendir, dan kulit. Krom(III) merupakan logam esensial dalam bahan makanan manusia, tetapi pada kadar yang tinggi dapat menyebabkan iritasi kulit. Krom(VI) sangat beracun dan bersifat karsinogen

Berdasarkan pengelompokan kation (asam Lewis) menurut prinsip *Hard and Soft Acid Bases (HSAB)*, masing-masing kation timbal(II), tembaga(II) dan seng(II) kecenderungannya diklasifikasikan sebagai asam *intermediate* sedangkan, cadmium(II) dan krom(III), berturut-turut sebagai asam lunak dan asa keras. Jari-jari ion ( $r_{\text{ion}}$ ), yang merupakan besaran yang menyatakan ukuran ion dalam kisi kristalnya, untuk masing-masing kation  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  (dalam  $\text{\AA}$ ), berturut-turut adalah 0,52; 0,73; 0,74; 0,97; dan 1,19  $\text{\AA}$ .

## 2.4 Biosorpsi

Secara umum terdapat dua jenis pengikatan (adsorpsi) kation logam oleh mikroorganisme dan organisme yang lebih tinggi, yaitu pertama, adsorpsi tidak

bergantung metabolisme (*metabolism-independent*) atau pengikatan pasif dan kedua, adsorpsi bergantung metabolisme (*metabolism-dependent*) atau pengikatan aktif (Drake dan Rayson, 1996; Huges dan Pool, 1990). Proses pengikatan (adsorpsi) yang tidak bergantung pada metabolisme, diyakini terjadi pada permukaan dinding sel dan permukaan eksternal lainnya melalui mekanisme kimia dan fisika seperti pertukaran ion, pembentukan komplek dan adsorpsi, yang secara keseluruhan disebut biosorpsi (Gadd and White, 1993; Volesky, 1994; Kratochvil, 1998; Davis, 2003; Wang, 2006). Gugus fungsi yang tersedia pada makromolekul seperti gugus karboksilat, amina, tiolat, fosfodiester, karbonil, dan gugus fosfat, dapat berkoordinasi dengan atom pusat logam melalui pasangan elektron bebas (Gadd, 1990a; Hughes & Poole, 1990, Hancock, 1996a).

Kelompok utama biopolimer yang diyakini sangat perperan dalam proses pengikatan ion logam oleh biomaterial adalah protein, polisakarida dan asam nukleat (Hughes, 1990). Peptida dan protein mengandung gugus fungsi yang dapat berfungsi sebagai ligan dalam mengikat kation logam, terutama amino dan ujung karboksilat, rantai peptida terdeprotonasi, dan yang lebih khusus adalah substituen rantai samping, seperti gugus amida dari residu asparagin dan glutamin dan gugus karboksilat pada residu asam glutamat dan residu asam aspartat. Dua residu asam amino seperti residu histidin dan sistein mengikat ion logam melalui rantai samping imidazol dan tiol. Polisakarida merupakan kelompok biopolimer yang beragam. Umumnya polisakarida merupakan pengulangan dari monosakarida atau disakarida, tetapi struktur yang lebih rumit dapat terjadi. Polisakarida merupakan komponen utama dinding sel biomassa, seperti asam taikoik, merupakan polimer linier dari gliserol fosfat, glikopeptida, chitosan dan chitin. Glikopeptida merupakan dibentuk dari pengulangan dimer N-asetilglikosamin dan asam N-asetilmuramic yang dihubung silangkan oleh peptida sederhana, dimana residu asam glutamatnya dapat perperan mengikat logam. Chitosan merupakan suatu gula amino, sementara chitin merupakan kelompok asetilat. Pusat pengikatan logam pada nukleotida dan asam nukleat kurang beragam dibanding protein. Kation logam terikat dengan mudah pada fosfat dan nukleotida dan terikat lemah pada gugus gula. Heterosiklik, yang bersifat basa, dalam asam nukleat merupakan ligan yang baik.

#### 2.4.1 Biosorpsi Kation Logam Pada permukaan Sel Biomassa

Proses biosorpsi melibatkan interaksi ionik, polar, interaksi gabungan dan mineralisasi antara logam dengan biopolimer (makromolekul), sebagai sumber gugus fungsi, yang berperan penting dalam mengikat ion logam (Hancock, 1996).

Interaksi ionik terjadi antara kation logam dengan gugus fungsi makromolekul permukaan dinding sel, mirip dengan interaksi dalam resin penukar kation. Kekuatan dan kespesifikasi penukar ion tergantung pada konsentrasi kation, waktu kontak, jari-jari kation dan muatan atau bilangan oksidasi kation logam dalam larutan, derajat ionisasi anion makromolekul pada pH operasional (treatment) dan persaingan dari muatan positif tertentu dalam polimer dan derajat hidrasi (Oscik, 1982). Semakin besar muatan kation, semakin kuat terikatnya pada gugus fungsi yang berlawanan muatan pada penukar ion, sehingga kapasitas penukar kationnya besar dan lebih sulit terlepas selama proses regenerasi penukar ion. Untuk kation-kation yang ekivalen, ukuran jari-jari kation yang sangat menentukan kapasitas penukaran. Semakin besar volume kation, semakin lemah medan listriknya dalam larutan dan lebih kecil derajat hidrasinya. Derajat hidrasi ion tergantung pada konsentrasi larutan, suhu dan pengaruh keberadaan kontaminan yang sifatnya mirip. Secara umum dikatakan jari-jari hidrodinamik ion berkorelasi dengan semakin meningkatnya berat atom, sehingga semakin besar energi yang dibutuhkan oleh suatu ion untuk berpindah dari larutan ke permukaan penukar ion (Oscik, 1982). Untuk ion-ion unsur transisi, secara umum, kapasitas penukar kation berbanding terbalik secara proporsional dengan diameter ion terhidrasi. *Exchangeability* suatu ion sangat tergantung pada pH larutan, yang sangat mempengaruhi derajat disosiasi gugus fungsi penukar ion dan keberadaan ion  $H^+$  dan  $OH^-$  dalam larutan, yang akan berkompetisi dengan ion lain untuk dipertukarkan. Disosiasi asam basa elektrolit senyawa organik tergantung pada pH larutan. Kapasitas pertukaran total adalah jumlah miligram-ekivalen ion, pada kondisi optimum, yang dapat dipertukarkan dengan ion lain per satuan massa atau satuan volume penukar ion.

Interaksi polar, terjadi bila makromolekul penyusun dinding sel biomaterial seperti glikoprotein dan chitosan membentuk kompleks dengan ion logam transisi melalui interaksi dipol-dipol antara kation logam dengan gugus polar seperti  $-OH$ ,  $-NH_2$ , dan  $>C=O$ . Kemampuan untuk membentuk kompleks dari suatu kation logam bergantung pada daya mempolarisasi, yaitu perbandingan muatan dan jari-jari suatu kation. Suatu kation yang daya mempolarisasinya tinggi merupakan pusat muatan positif berkerapan tinggi bagi suatu ligan, sehingga menghasilkan interaksi yang kuat (Hughes, 1990). Semakin berkurangnya ukuran ion dari kiri ke kanan dalam Sistem Periodik mengakibatkan semakin meningkatnya muatan inti. Secara umum, untuk ligan kecil,  $Mg^{2+}$  akan terikat lebih kuat dibanding  $Ca^{2+}$ . Cuma, faktor-faktor lain seperti faktor geometri dapat merubah keteraturan tersebut. Kation divalen unsur transisi perioda pertama ukuran ionnya menurun sampai  $Cu^{2+}$ , sehingga meningkat daya mempolarisasinya. Konstantan pembentukan kompleks kation divalen 3d ligan donor nitrogen meningkat sesuai dengan urutan  $Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni (II) < Cu(II) > Zn(II)$  (deret Irving-Williams), tetapi deret ini dapat mengalami perobahan, seperti perubahan keadaan spin  $Fe(II)$  menjadi konfigurasi spin rendah menyebekan jari-jari ion lebih kecil dan interaksi menjadi labih kuat, sementara tidak dapatnya  $Cu(II)$  membentuk komplek oktahedral teratur dapat terjadi akibat berinteraksi kurang kuat dengan ligan yang kaku. (Hughes, 1990)

#### 2.4.2 Sifat Pertukaran Ion Dalam Biomassa

Pengikatan ion logam selama proses biosorpsi melibatkan proses yang komplek, seperti pertukaran ion, kompleksasi, interaksi elektrostatik dan mikropresipitasi. Proses pertukaran ion terjadi antara proton dan atau logam unsur golongan utama, sebagai ionlawan dalam biomassa dan logam berat yang tertukar, berasal dari air. (Kratochvil, 1998). Dinding sel alga berbentuk poros tiga dimensi yang terbentuk oleh jaringan makromolekul, diantaranya yang terpenting adalah peptidoglikan, asam teichuronic, asam teichoic, polisakarida dan protein. Banyak diantara makromolekul tersebut berupa polielektrolit yang mengandung gugus-gugus fingsi yang bersifat sebagai asam atau basa lemah, seperti gugus karboksil, hidroksil, fosfat atau amina. Mekanisme biosorpsi yang terjadi melalui pertukaran

ion, terutama, terjadi dengan melibatkan gugus-gugus karboksil dan fosfat, disamping, sebagian kecil, juga melibatkan gugus hidroksil dan amina. (Chojnacka, 2005). Dalam interfal pH 2,5-6,0, pengikatan logam-logam berat, terutama, ditentukan oleh derajat ionisasi dari gugus asam lemah dan untuk mengevaluasi kemungkinan terdapatnya proses pertukaran ion, dilakukan dengan menganalisis kondisi larutan setelah proses penyerapan berlangsung (Miretzky, 2006).

#### 2.4.3 Asam dan Basa Keras dan Asam dan Basa Lunak.

Pearson (1963) mengklasifikasikan asam-basa Lewis menurut sifat kuat dan lemahnya. Menurut Pearson, situs aktif pada permukaan padatan (biosorben) dapat dianggap sebagai ligan yang dapat mengikat logam secara selektif. Logam dan ligan dikelompokkan menurut sifat kuat dan lemahnya berdasarkan pada polarisabilitas unsur. Pearson (1963) mengemukakan suatu prinsip yang disebut *Hard and Soft Acid Bases (HSAB)*. Ligan-ligan dengan atom yang sangat elektronegatif dan berukuran kecil merupakan basa kuat, sedangkan ligan-ligan dengan atom yang elektron terluarnya mudah terpolarisasi akibat pengaruh ion dari luar merupakan basa lemah. Sedangkan ion-ion logam yang berukuran kecil namun bermuatan positif besar, elektron terluarnya tidak mudah terpengaruh oleh ion dari luar, ini dikelompokkan ke dalam asam kuat, sedangkan ion logam yang berukuran besar dan bermuatan kecil atau nol, elektron terluarnya mudah terpengaruh oleh ion lain, dikelompokkan ke dalam asam lemah. Menurut prinsip HSAB Pearson, kation (asam) keras akan berinteraksi membentuk kompleks yang paling stabil dengan ligan (basa) keras, demikian juga asam lunak membentuk kompleks yang paling stabil dengan ligan (basa) lunak. Interaksi asam kuat dengan basa kuat merupakan interaksi ionik, sedangkan interaksi asam lemah dengan basa lemah, interaksinya lebih bersifat kovalen. Pengelompokan asam-basa Lewis menurut prinsip HSAB Pearson dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Faktor lain yang mempengaruhi interaksi logam-ligan adalah terbentuknya *chelate*, sifat elektron logam transisi dalam kompleks dan pengaruh gabungan. Koordinasi ligan *chelate* pada suatu ion logam melalui dua atom donor

menghasilkan senyawa kompleks siklik. Kompleks *chelate* lebih stabil dibanding kompleks dengan ligan unidentat yang sifat kimianya mirip, sebagai ilustrasi pada

Tabel 2.1. Klasifikasi asam dan basa kuat dan lemah

Asam kuat	Antara	Asam Lemah
$H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $Be^{+2}$ , $Mg^{+2}$ , $Ca^{+2}$ , $Mn^{+2}$ , $Al^{+3}$ $Cr^{+3}$ , $Co^{+3}$ , $Fe^{+3}$ , $As^{+3}$	$Fe^{+2}$ , $Co^{+2}$ , $i^{+2}$ $Cu^{+2}$ , $Zn^{+2}$ , $Pb^{+2}$ $Sn^{2+}$	$Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Ti^+$ $Hg^{+2}$ , $CH_3Hg^+$ , $Cd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Pd^{2+}$
Basa Kuat	Antara	Basa Lemah
$H_2O$ , $OH^-$ , $F^-$ , $Cl^-$ , $PO_4^{-3}$ , $SO_4^{-2}$ , $CO_3^{-2}$ , $ROH$ , $RO^-$ , $NO_3^-$ , $NH_3$ , $RNH_2$ , $CH_3CO_2^-$ , $R_2O$ , $ClO_4^-$	$Br^-$ , $NO_2^-$ , $SO_3^{-2}$ $N_3^-$ , $C_6H_5NH_2$ , $C_6H_5N$ , $N_2$	$RSH$ , $S_2O_3^{-2}$ , $RS^-$ , $SCN^-$ , $C_2H_4$ , $C_2H_6$ , $H^-$ , $CO$ , $H_2S$ , $CN^-$ , $R_3P$ , $I^-$ $(RO)_3P$ , $R_3As$

Sumber : Wood & Wang, 1983

kompleks  $[Ni(en)_3]^{2+}$ , dimana en =  $NH_2CH_2CH_2NH_2$ , mempunyai kestabilan yang lebih tinggi dibandingkan dengan  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ . Besarnya pengaruh *chelate* sering lebih berpengaruh dibanding konstanta pembentukan.

Reaktifitas logam transisi dalam biologi juga dipengaruhi oleh ligannya yang mengatur geometri kompleks dan sifat elektron dari atom pusat. Teori medan kristal memandang bahwa ligan sebagai pusat muatan dan muatan tersebut berpengaruh terhadap energi dari kelima orbital 3d. Geometri sekitar ion logam yang terikat pada pusat aktif biomaterial biasanya tidak beraturan, maka lebih lanjut *splitting* orbital d yang memegang peranan. Menurut Hughes(1990), saat ini, menjadi kesulitan utama dalam menginterpretasi secara rinci sifat elektron ion transisi yang terikat pada biomaterial dan diperlukan parameter tambahan untuk menggambarkan pengaruh sifat elektron ini secara lengkap.

Hubungan antara daya mempolarisasi suatu kation dengan kemampuan pembentukan kompleks tidak selalu berbanding lurus. Kation  $K^+$  dan  $Tl^+$  mempunyai jari-jari yang mirip, tentu diharapkan membentuk komplek, secara

umum, ekivalen. Kenyataannya konstanta pembentukan memperlihatkan  $Tl^+$  berinteraksi  $10^3$  lebih kuat berinteraksi dengan ligan dibanding  $K^+$ . Keadaan ini terjadi karena  $Tl^+$  mempunyai elektron lebih banyak dari  $K^+$ , sehingga lebih mudah terpolarisasi. Dengan kata lain,  $Tl^+$  adalah kation lebih "lunak", sehingga dapat terikat lebih kuat dengan ligan karena pengaruh polarisasi, dibanding  $K^+$  (Hughes, 1990). Umumnya perbedaan keras-lunak tergantung pada sifat mudah terpolarisasi, yaitu derajat dimana suatu molekul atau ion dengan mudah terdistorsi akibat berinteraksi dengan molekul lain (Miessler, 1999). Elektron dalam molekul yang dapat terpolarisasi (*polarizable*) dapat tertarik atau tertolak oleh muatan pada molekul yang lain. Ligan dengan atom donor mempunyai keelektronegatifan yang tinggi merupakan basa keras, sementara ligan dengan atom donor yang mudah terpolarisasi merupakan basa lunak. Kation (asam) dan basa keras relatif kecil, sulit terpolarisasi, sementara asam basa lunak lebih besar, lebih *polarizable*. Kation (asam) keras adalah kation-kation yang mempunyai muatan positif besar ( $3+$  atau lebih besar) atau ion yang mempunyai elektron d secara relatif tidak tersedia untuk membentuk ikatan  $\pi$ , sedangkan kation (asam) lunak ion yang mempunyai elektron d atau orbital yang siap membentuk ikatan  $\pi$ .

Fajans dalam tahun 1923 (Miessler, 1999), menyimpulkan empat prinsip tentang interaksi antar ion yang berhubungan peningkatan karakter kovalen yaitu : (1) untuk suatu kation, karakter kovalen akan meningkat dengan meningkatnya ukuran anion, (2) untuk suatu anion, karakter kovalen akan meningkat dengan berkurangnya ukuran kation, (3) karakter kovalen akan meningkat dengan meningkatnya muatan salah satu ion, (4) karakter kovalen akan lebih besar pada kation yang mempunyai konfigurasi elektron tidak seperti gas mulia. Prinsip ini sangat membantu dalam memprediksi sifat spesifik kombinasi kation-anion, meskipun belum mencukupi untuk menjelaskan semua jenis reaksi.

Kapasitas suatu adsorben dapat digambarkan dengan kesetimbangan adsorpsi isoterm, yang dicirikan oleh konstanta yang memperlihatkan sifat permukaan dan afinitas adsorben. Isoterm Langmuir merupakan adsorpsi isoterm yang paling luas diterapkan (Deng, 2006; El-Sikaily, 2007; Wang, 2006; Apiratikul, 2006; Pravasant, 2006). Langmuir menggambarkan bahwa pada permukaan adsorben

terdapat sejumlah tertentu pusat aktif (*active site*) yang sebanding dengan luas adsorben. Pada setiap pusat aktif hanya satu molekul atau satu ion yang dapat diserap. Penyerapan secara kimia, terjadi apabila terbentuk ikatan kimia antara zat terserap dengan pusat aktif adsorben, membentuk lapisan tunggal pada permukaan adsorben (*monolayer adsorption*). Dengan persamaan adsorpsi isoterm Langmuir dapat ditentukan konstanta afinitas serapan ( $k$ ) dan kapasitas serapan maksimum ( $a_m$ ) dari suatu adsorben. Persamaan *Adsorpsi Isoterm Langmuir*, dapat dinyatakan dalam bentuk persamaan linier, yaitu :

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m k} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{a_m} \quad (4)$$

dimana:  $a$  adalah miligram logam yang terserap per gram biomaterial kering;  $k$  adalah konstanta keseimbangan (afinitas serapan);  $c$  adalah konsentrasi ion bebas saat seimbang (mg/L);  $a_m$  adalah miligram (mmol) kation logam terserap pada keadaan jenuh (kapasitas serapan maksimum), biasa juga ditulis dengan notasi  $b$  (Deng, 2006; El-Sikaily, 2007; Wang, 2006; Ramelow, 1996; Ocsik, 1982). Menurut Crist, dkk, (1992), bila plot  $1/a$  versus  $1/c$  berupa garis lurus, maka dapat dikatakan bahwa data yang diperoleh memenuhi persamaan Adsorpsi Isoterm Langmuir dan hal tersebut berarti antara adsorbat dengan pusat aktif adsorben, membentuk lapisan tunggal pada permukaan penyerap (*monolayer adsorption*). Dengan demikian konstanta afinitas serapan ( $k$ ) dan kapasitas serapan maksimum ( $a_m$ ) dapat ditentukan dari slope dan intersep. Menurut Ramelow (1996), apabila konsentrasi  $a$  diplot terhadap waktu ( $t$ ), maka setiap kurva mencapai suatu nilai tetap ( $a_\infty$ ) pada titik jenuh. Ketika nilai  $\ln a$  diplot terhadap waktu ( $t$ ), maka konstanta laju orde pertama ( $k$ ) dapat dihitung dari *slope* awal.

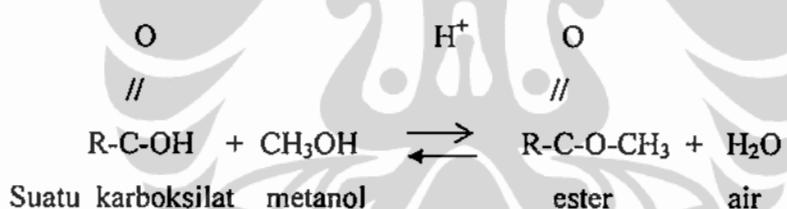
## 2.5 Zat Pemodifikasi Gugus Fungsi

Makromolekul penyusun biomassa mengandung beberapa jenis gugus fungsi seperti karboksilat, karbonil, amina, tiolat, hidroksida, imidazol. Untuk mempelajari seberapa jauh peranan gugus fungsi yang terkandung dalam suatu biomassa dapat dilakukan, diantaranya, dengan memodifikasinya gugus fungsi dimaksud dengan pereaksi, yang secara teoritis, dapat memodifikasi gugus fungsi

yang akan dipelajari. Pengaruh modifikasi dapat diamati dari perubahan gugus fungsi yang diidentifikasi dengan FTIR dan dari perubahan daya serap biomassa terhadap kation logam yang diteliti.

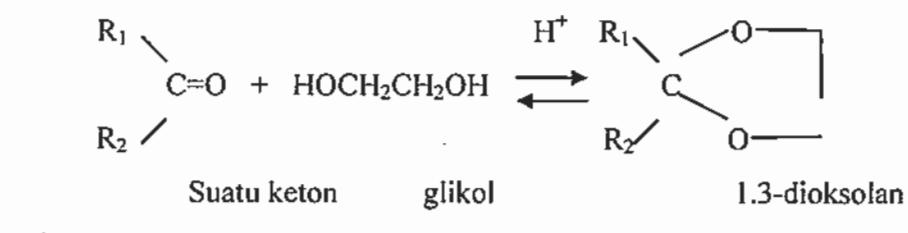
Secara teoritis, gugus karboksilat dengan metanol dalam suasana asam akan berubah menjadi ester, sedangkan reaksi gugus karbonil dengan 1,2 etanadiol dengan adanya katalis akan menghasilkan 1,3-dioksolan, sedangkan amina dapat bereaksi dengan campuran formaldehida dengan asam formiat membentuk amina (Kapoor, 1998; Park, 2005; Anwar, 1996; Torresdey , dkk, 1990)

Modifikasi gugus fungsi karboksil dari biomassa alga dapat dilakukan dengan menggunakan metanol sebagai pmodifikasi. Hal ini disebabkan karena reaksi spesifik kimia organik dari suatu gugus karboksil dengan alkohol dalam suasana asam menghasilkan suatu ester dan air, yang dikenal dengan reaksi esterifikasi (Fischer). Dengan reaksi sebagai berikut :



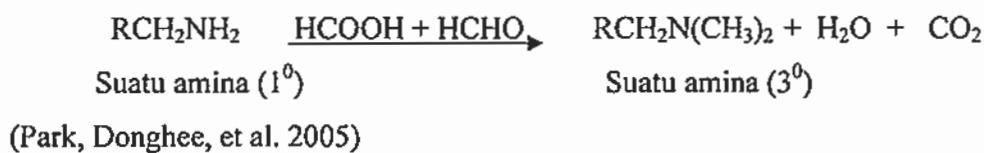
(Tiemann, K. J, et al, 2004 ; Anwar, 1996)

Untuk memodifikasi gugus fungsi karbonil yang ada pada dinding sel biomassa alga dapat dilakukan dengan menggunakan 1,2-etanadiol yang disebut juga dengan istilah glikol, yang akan membentuk suatu senyawa dioksolan yang sederhana. 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, K. J, et al, 2004 ; Anwar, 1996)

Modifikasi gugus amina dari dinding sel biomassa alga digunakan campuran formaldehid dan asam format membentuk amina tersier yang dituliskan pada reaksi berikut:



## 2.6 Tafsiran Spektrum FTIR (Silverstein, 1982)

Secara umum, keton, aldehid, asam karboksilat, ester karboksilat, dan amida memperlihatkan sebuah pita serapan uluran C=O yang kuat di daerah 1870-1540 cm<sup>-1</sup>, sementara pita yang dihasilkan di dekat 1420 cm<sup>-1</sup> dan 1330 cm<sup>-1</sup> dihasilkan oleh tekukan O-H terkoppelkan dengan vibrasi kibas C-H pada alkohol primer dan sekunder. Serapan karbonil akan tergeser di daerah 1695-1650 cm<sup>-1</sup> jika sebuah gugus alkil pada keton alifatik jenuh diganti dengan sebuah amina.

Keton-keton memperlihatkan serapan yang sedang di daerah 1300-1100 cm<sup>-1</sup> sebagai hasil uluran gugus C-C-C dan tekukan C-CO-C. Keton alifatik menyerap di daerah 1230-1100 cm<sup>-1</sup>. Dimer asam karboksilat memperlihatkan serapan uluran O-H yang sangat lebar dan kuat di daerah 3300-2500 cm<sup>-1</sup>. Dua buah pita yang ditimbulkan oleh uluran C-O dan tekukan O-H dalam spectrum asam karboksilat muncul di dekat 1320-1210 cm<sup>-1</sup> dan di dekat 1440-1395 cm<sup>-1</sup>. Pita tekukan C-O-H didekat 1440-1395 cm<sup>-1</sup> mempunyai kekuatan sedang, yang disebabkan oleh gugus CH<sub>2</sub> tetangga karbonil. Anion karboksilat mempunyai dua buah ikatan karbon ke oksigen yang terkopel diantara C=O dan C-O. Ion karboksilat memberikan pita kuat uluran taksimetrik di dekat 1650-1550 cm<sup>-1</sup> dan yang lebih lemah, pita uluran simetris, yang muncul didekat 1400 cm<sup>-1</sup>.

Ester memiliki dua pita serapan kuat yang ditimbulkan oleh uluran C=O dan C-O. Vibrasi uluran C=O yang kuat terletak pada frekuensi yang lebih tinggi (panjang gelombang yang lebih pendek) dibanding keton normal. Pita serapan C=O ester alifatik jenuh terdapat di daerah 1750-1735 cm<sup>-1</sup>. Vibrasi-vibrasi ulur C-O , yang

terdiri dari dua vibrasi taksimetris yang terkoppelkan: C-C(=O)-C dan O-C-C, terletak didaerah  $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . Pita C-C(=O)-O ester jenuh selain asetat memperlihatkan kekuatan besar di daerah  $1210 - 1163\text{ cm}^{-1}$ . Pita O-C-C ester alcohol-alkohol primer terletak di sekitar  $1064\text{-}1031\text{ cm}^{-1}$ , sedangkan bila alkohol sekunder terletak di sekitar  $1100\text{ cm}^{-1}$ .

Semua amida memperlihatkan sebuah pita serapan karbonil, yang disebut pita Amida I, sedangkan amida primer dan sekunder memerlihatkan sebuah atau banyak pita di daerah sekitar  $1650\text{-}1515\text{ cm}^{-1}$ , yang terutama dihasilkan oleh tekukan NH<sub>2</sub> dan NH, disebut pita Amida II, (Silverstein, 1982). Kibasan NH keluar bidang menyebabkan adanya suatu pita lebar dengan kekuatan menengah di daerah  $800\text{-}666\text{ cm}^{-1}$ . Dalam spektrum dengan cuplikan padat amida primer memperlihatkan dua buah pita yang sedang kuatnya pada frekuensi uluran NH secara simetrik dan taksimetrik pada daerah di dekat  $3180\text{ cm}^{-1}$  dan  $3350\text{ cm}^{-1}$ . Dalam spektrum amida sekunder, vibrasi ulur NH bebas yang teramat dalam cuplikan padat, pita NH bebas digantikan oleh pita-pita jamak di daerah  $3330\text{-}3060\text{ cm}^{-1}$ , karena terbentuknya dimer. Amida-amida primer, memiliki sebuah pita amida I yang kuat di daerah  $1650\text{ cm}^{-1}$ , bila diperiksa dengan dalam keadaan padat dan bila diperiksa dengan larutan encer, amida mempunyai serapan di dekat  $1690\text{ cm}^{-1}$ . Amida sekunder sederhana berantai terbuka menyerap di dekat  $1640\text{ cm}^{-1}$ , jika diperiksa dalam keadaan padat. Serapan C=O karbonil amida tersier terletak dalam  $1680 - 1630\text{ cm}^{-1}$ . Amida taksiklik sekunder dalam keadaan padat memperlihatkan sebuah pita amida II di daerah  $1570\text{-}1515\text{ cm}^{-1}$ . Pita itu dihasilkan oleh antaraksi antara tekukan N-H dengan uluran C-N gugus C-N-H, juga dihasilkan pita kedua yang lebih lemah di dekat  $1250\text{ cm}^{-1}$  (Silverstein, 1982). Pita-pitavibrasi lain berupa pita uluran C-N amida primer yang terletak di dekat  $1400\text{ cm}^{-1}$ , sementara pita lebar berkekuatan menengah juga mungkin di sekitar daerah  $800\text{-}666\text{ cm}^{-1}$  dalam spektrum amida primer dan sekunder yang dihasilkan oleh kibasan N-H.

Amina primer, diperiksa dalam larutan encer memperlihatkan dua buah pita serapan lemah di dekat  $3500\text{ cm}^{-1}$  dan  $3400\text{ cm}^{-1}$ , menyatakan ragam uluran N-H taksimetrik dan simetrik bebas. Amina sekunder menampakkan sebuah pita lemah

di daerah  $3350\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$ . Pita-pita itu tegeser, akibat adanya ikatan hidrogen, kearah panjang gelombang yang lebih besar dan seringkali lebih tajam daripada pita-pita O-H yang bersesuaian. Amina primer alifatik menyerap pada  $3400\text{-}3310\text{ cm}^{-1}$  dan pada  $3330\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$ .

Vibrasi tekuk N-H amina primer teramat di daerah  $1650\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ . Pita itu memiliki kekuatan menengah dan sedikit tergeser ke frekuensi yang lebih tinggi bila senyawanya mengalami penggabungan. Pita tekukan N-H jarang dapat dikenali dalam spektrum amina sekunder alifatik, sementara amina aromatik menyerap di dekat  $1515\text{ cm}^{-1}$ . Cuplikan cair amina primer dan sekunder memperagakan serapan lebar menengah sampai kuat di daerah  $909\text{-}666\text{ cm}^{-1}$ , yang ditimbulkan oleh kibasan N-H dan letaknya ditentukan oleh besarnya derajat ikatan hidrogen.

Pita-pita serapan menengah sampai lemah pada ikatan C-N tak terkonjugasi dalam amina alifatik primer, sekunder, dan tersier muncul di daerah  $1250\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi-vibrasi yang menimbulkan pita-pita itu melibatkan uluran C-N yang terkopelkan dengan uluran ikatan-ikatan yang bertetangga dalam molekul. Letak serapan didaerah ini ditentukan oleh golongan aminanya serta oleh corak pengganti gugus pada atom karbon- $\alpha$ .

Garam amina primer menunjukkan serapan kuat dan lebar pada  $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$  yang disebabkan uluran tidak simetris dan simetris N-H dalam gugus  $\text{NH}_3^+$ , sedangkan untuk garam amina sekunder menyerap kuat pada daerah  $3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi tekuk N-H dalam gugus  $\text{NH}_3^+$  menyerap dekat  $1550\text{-}1504\text{ cm}^{-1}$ , sementara dalam garam dari amina sekunder menyerap dekat  $1620\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ .

Suatu pita tekuk  $\text{NH}_3^+$  asam amino yang kuat dan lebar pada daerah  $3100\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ , gugus ion karboksilat dalam asam amino menyerap kuat dekat  $1600\text{-}1590\text{ cm}^{-1}$  dan lebih lemah lagi pada  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Pita itu masing-masing berasal dari uluran  $\text{C}(=\text{O})_2$  taksimetrik dan simetrik.

Vibrasi ulur untuk rangkaian C-S muncul dalam daerah  $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ , sementara vibrasi ulur S-S sangat lemah dan terletak antara  $500\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi gunting -

$\text{CH}_2\text{-S-}$  terdapat pada daerah  $1440\text{-}1415 \text{ cm}^{-1}$  untuk asimetris dan pada daerah  $1330\text{-}1290 \text{ cm}^{-1}$  untuk simetris.

Serapan yang karakteristik dari senyawa silikon yaitu vibrasi ikatan Si-H ulur pada daerah  $250\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$ , tekukan  $\text{SiH}_2$  pada daerah  $942\text{-}923 \text{ cm}^{-1}$ , tekukan  $\text{R}_3\text{SiH}$  pada daerah  $950\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi Si-O-R alifatik pada daerah  $1110\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ , Si-OH pada daerah  $910\text{-}830 \text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi gunting dan kibasan pada  $-\text{Si}-\text{CH}_2-$  masing-masing dekat  $1410 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1250\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ . Vibrasi gunting  $\text{CH}_3\text{-Si}$  terdapat pada daerah  $1429\text{-}1389 \text{ cm}^{-1}$  untuk asimetris dan  $1280\text{-}1255 \text{ cm}^{-1}$  untuk simetris.

Vibrasi dalam senyawa fosfor, yaitu ulur P-OH terdapat pada daerah  $1040\text{-}910 \text{ cm}^{-1}$ , ulur P-O-C alifatik pada daerah  $1050\text{-}970 \text{ cm}^{-1}$ , sementara ulur P=O pada daerah  $1150 \text{ cm}^{-1}$ , ulur ester fosfa pada daerah  $1299\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$ . Serapan gugus metil yang menempel pada suatu atom fosfor, yaitu gunting  $\text{CH}_3$  pada  $\text{CH}_3\text{-P}$  terletak pada daerah  $1330\text{-}1290 \text{ cm}^{-1}$ , sementara gunting  $\text{CH}_2$  pada  $-\text{CH}_2\text{-P}$  terletak pada daerah  $1445\text{-}1405 \text{ cm}^{-1}$ .

## 2.7 Prekonsentrasi

Prekonsentrasi adalah suatu teknik dimana perbandingan antara konsentrasi (jumlah) komponen runut dengan konsentrasi (jumlah) makro-komponen meningkat. Prekonsentrasi dapat absolute atau relative. Dalam absolute, konsentrasi komponen runut dipindahkan sampel bermassa besar ke dalam sampel bermassa kecil, dan konsentrasi komponen runut meningkat. Pemekatan relatif meningkatnya perbandingan runut menjadi makrokomponen pengganggu. Tujuan utama pemekatan relative adalah untuk memindahkan matriks ke kolektor yang cocok untuk mencegah gangguannya dalam analisa.

*Recovery(R)* adalah nilai yang memperlihatkan berapa bagian jumlah mutlak unsur runut yang terdapat dalam konsentrat, yang dinyatakan dengan :

$$R (\%) = \frac{q_c}{q_s} \times 100$$

Dimana  $q_c$  dan  $q_s$  masing-masing jumlah unsur runut dalam konsentrat dan dalam sampel (Zolotov, 1990)

## BAB 3

### METODA PENELITIAN

#### 3.1 Tahapan Penelitian Secara Umum.

Secara umum tahapan penelitian adalah sebagai berikut, sedangkan bagan alir penelitian seperti pada Lampiran 3.1.

Tahapan pertama, identifikasi alga hijau *Spirogyra subsalsa* di Laboratorium Taksonomi Jurusan Biologi FMIPA Universitas Andalas, penentuan komposisi unsur penyusun dan morfologi biomassa alga murni, identifikasi gugus fungsi, mempelajari kondisi optimum beberapa variabel yang diperkirakan mempengaruhi proses biosorpsi masing-masing kation logam  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ , oleh biomassa alga hijau *Spirogyra subsalsa* murni (**bmurni**). Variabel yang dipelajari meliputi pH awal larutan, ukuran partikel biosorben, kecepatan pengadukan, suhu pemanasan biosorben, waktu kontak, dan konsentrasi larutan logam. Dari data yang diperoleh dapat ditentukan konstanta afinitas serapan ( $k$ ), kapasitas serapan maksimum biosorben ( $a_m$ ). Kontak antara biosorben dengan larutan dengan *sistem batch*. Pada tahapan ini juga dipelajari pengaruh keberadaan kation lain dalam sistem biner terhadap daya serap biomassa alga *S. Subsalsa* terhadap kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$ . Instrumen-instrumen yang digunakan pada tahapan ini adalah SEM, EDX, FTIR dan SSA.

Tahapan kedua, penentuan kondisi optimum perlakuan biomassa dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi, identifikasi gugus fungsi dalam biomassa yang telah diperlakukan dengan reagen pemodifikasi, dan mempelajari kondisi optimum variabel pH awal larutan dan konsentrasi larutan pada biosorpsi masing-masing kation logam  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ , oleh biomassa alga hijau *Spirogyra subsalsa* yang diperlakukan dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi (**bmodif**). Kontak antara biosorben dengan larutan dengan *sistem batch*. Instrumen yang digunakan EDX, SEM, FTIR dan SSA.

Tahapan ketiga, perlakuan amobilisasi biomassa murni, penentuan komposisi unsur penyusun dan morfologi biosorben (biomassa alga murni yang teramobilisasi pada natrium silikat), identifikasi gugus fungsi, mempelajari kondisi optimum beberapa variabel yang diperkirakan mempengaruhi proses biosorpsi masing-masing kation logam  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ , oleh biosorben yang dikontak dengan sistem kontinu pada kolom kerja. Mempelajari optimasi variabel yang diperkirakan mempengaruhi proses biosorpsi pada sistem kontinu, yaitu laju alir larutan, pH awal larutan dan konsentrasi larutan. Kemudian dipelajari pengaruh konsentrasi asam pengelusi terhadap desorpsi masing-masing logam dan ujicoba kinerja biomassa teramobilisasi pada sampel limbah dalam skala laboratorium untuk tujuan prekonsentrasi (pemekatan) masing-masing logam yang terdapat dalam keadaan *trace element*.

### 3.2 Perlakuan Penelitian pada Sistem Batch

#### 3.2.1 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 akuades bebas ion, setelah bersih 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 akuades sampai air hasil pencucian kembali netral. Setelah itu biomasa alga kembali dikeringkan dengan cara yang sama sampai diperoleh berat tetap. Partikel biomassa murni yang diperoleh disimpan dalam desikator dan siap digunakan sesuai kebutuhan.

#### 3.2.2 Penentuan kondisi optimum

Penelitian setiap logam dilakukan dengan menggunakan larutan simulasi yang disiapkan dari larutan induk. Pada setiap perlakuan, 25 mL larutan logam simulasi, yang mempunyai pH dan konsentrasi logam tertentu, dikontak masing-masing dengan 0,5 gram biomassa alga *S. subsalsa* dengan ukuran partikel

tertentu. Campuran digoyang dengan *shaker* pada kecepatan tertentu, pada suhu kamar (sekitar 27°C), selama waktu tertentu. Pengaturan pH larutan dilakukan dengan larutan HNO<sub>3</sub> atau larutan NH<sub>3</sub> dalam jumlah seminimum mungkin sebelum larutan kontak dengan biomassa. Setelah perlakuan selama waktu tertentu, biomassa dipisahkan, filtrat yang diperoleh ditentukan konsentrasi logamnya dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) nyala udara-asetilen pada panjang gelombang yang sesuai untuk masing-masing logam. Selisih antara konsentrasi logam saat setimbang dengan konsentrasi mula-mula merupakan jumlah ion logam yang diserap oleh biomassa (Hancock, 1996b). Jumlah logam yang terserap yang dinyatakan sebagai berat (mg) atau mmol logam yang terserap per berat (g) biosorben yang digunakan. Kondisi optimum yang dipelajari meliputi pH awal larutan, ukuran partikel biosorben, kecepatan pengadukan, suhu pemanasan biosorben, waktu kontak, dan konsentrasi larutan logam.

### 3.2.3 Perlakuan biomassa 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 ( Kapoor, 1998; Park, 2005). Setelah itu dibilas dengan akuades bebas ion, dikeringkan kemudian biomassa tersebut diperlakukan seperti prosedur 3.2.2, pada kondisi optimum bersama-sama dengan biomassa kontrol (biomassa yang gugus fungsinya tidak dimodifikasi).

### 3.2.4 Perlakuan biomassa 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. Setelah itu dibilas dengan akuades bebas ion, dikeringkan kemudian diperlakukan seperti prosedur 3.2.2, pada kondisi optimum bersama-sama dengan biomassa control. Identifikasi gugus fungsi pada biosorben dilakukan sebelum dan setelah perlakuan dilakukan.

### **3.2.5 Perlakuan biomassa dengan campuran formaldehid dan asam Formiat**

Biomassa alga kering ditimbang sebanyak 5 gram, dimasukkan ke dalam 100 mL formaldehid dan 200 mL asam formiat, kemudian campuran dikocok dengan shaker selama 6 jam ( Kapoor, 1998; Park, 2005). Setelah itu di bilas dengan akuades bebas ion, dikeringkan, selanjutnya diperlakukan seperti prosedur 3.2.2, pada kondisi optimum bersama-sama dengan biomassa kontrol.

### **3.2.6 Pengaruh keberadaan kation lain terhadap penyerapan logam.**

Larutan logam yang diteliti dengan konsentrasi dan pH optimum, disiapkan dalam 5 tabung erlenmeyer, masing-masing ditambah dengan kation pengganggu sedemikian rupa sehingga kation pengganggu dalam larutan masing-masing 0,0 ; 0,5; 1,0; 1,5 dan 2,0 kali konsentrasi logam tertentu. Larutan dikontak dengan biomassa alga *S. subsalsa*, selama waktu kontak optimum. Perlakuan dan penentuan konsentrasi logam dalam masing-masing larutan seperti pada prosedur 3.2.2.

### **3.2.7 Karakterisasi Sifat Selektifitas dan Penukar Kation Biomassa alga hijau *S. subsalsa***

Biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang digunakan sebagai biosorben dimuat dengan kation logam pertama, melalui kontak dengan sistem *batch*, kemudian ditentukan jumlah kation logam yang teradsorpsi. Biosorben yang telah memuat kation logam pertama dikemas ke dalam kolom kerja, kemudian dielusi dengan larutan kation kedua dengan kondisi ( pH, konsentrasi dan laju alir) yang berbeda. Setelah elusi selesai, eluen yang diperoleh ditampung dengan vial selama selang waktu 5 menit, kemudian pada masing-masing vial ditentukan jumlah kation pertama yang terdesorpsi dan jumlah kation kedua yang teradsorpsi dihitung.

## **3.3 Perlakuan Amobilisasi Biomassa**

Asam sulfat 5% sebanyak 75 mL dicampurkan dengan larutan sodium silikat 6% secukupnya sehingga diperoleh pH 2,0, kemudian ke dalam campuran ditambahkan 5 g biomasa, diaduk sekitar 15 menit. Kemudian ditambahkan lautan

sodium silikat 6% sedikit demi sedikit sehingga pH campuran mencapai 7,0. Polimer yang terbentuk dicuci dengan air secukupnya, sampai saat ditambahkan 2 tetes larutan BaCl<sub>2</sub> tidak terbentuk endapan putih. Polimer gel yang terbentuk yang mengimobilisasi biomassa dikeringkan semalam pada suhu 60° C, kemudian digerus dengan ukuran partikel 250 µm (Gardea-Torresdey, dkk, 1998)

### **3.4 Perlakuan Penelitian Pada Sistem Kontinu**

Kolom gelas dengan diameter 1,0 cm; yang dilengkapi dengan peralatan lain yang dibutuhkan disiapkan, kemudian dikemas dengan 1,0 g biomassa terimobilisasi. Pada setiap perlakuan optimasi, 25 mL larutan logam dengan konsentrasi dan pH tertentu dilewatkan melalui kolom dengan laju alir tertentu. Eluent yang keluar dari kolom ditampung kemudian ditentukan konsentrasi logamnya dengan Spektroskopi Serapan Atom (SSA) nyala udara-asetilen pada panjang gelombang yang sesuai untuk masing-masing logam. Selisih antara konsentrasi logam dalam eluent dengan konsentrasi mula-mula merupakan jumlah ion logam yang diserap oleh biomassa (Hancock, 1996b). Jumlah logam yang terserap yang dinyatakan sebagai berat (mg) logam yang terserap per berat (g) biosorben yang digunakan. Variabel yang dioptimasi meliputi laju alir, pH awal dan konsentrasi awal larutan

#### **3.4.1 Pengaruh laju alir**

Larutan masing-masing kation logam sebanyak 25 mL dengan pH dan konsentrasi tertentu dialirkkan melalui kolom kerja dengan laju alir 20, 30, 40, 50, 60 tetes/menit. Perlakuan dan penentuan jumlah logam yang terserap pada masing-masing larutan dilakukan seperti pada prosedur 3.4.

#### **3.4.2 Pengaruh pH Awal Larutan**

Larutan logam masing- masing sebanyak 25 mL, dengan pH 2, 3, 4, 5 dan 6. Masing-masing larutan diatur laju alirnya sesuai laju alir maksimum yang diperoleh pada prosedur 3.4.1. Perlakuan dan penentuan logam yang terserap untuk masing- masing larutan seperti pada prosedur 3.4.

### 3.4.3 Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan

Larutan logam masing-masing sebanyak 25 mL, dengan konsentrasi 100, 150, 200, 250, 300 mg/l dan pH optimum, kemudian masing- masing larutan dilewatkan melalui kolom dengan laju alir optimum. Perlakuan dan penentuan jumlah logam yang terserap untuk masing- masing larutan seperti pada prosedur 3.4.

### 3.5 Regenerasi kolom

Kolom yang telah digunakan, yang mengandung logam teradsorpsi, diregenerasi dengan cara mengelusikan secara kontinu 10 mL larutan asam nitrat, HNO<sub>3</sub>, masing-masing dengan konsentrasi 0,05 M; 0,10 M dan 0,50 M. Eluen yang diperoleh ditampung dan ditentukan kadar logam yang terdesorpsi seperti prosedur 3.4. kemudian dihitung perolehan kembali untuk masing-masing logam yang teradsorpsi dalam kolom.

### 3.6 Aplikasi pada Sample Limbah dan Faktor Pemekatan

Sampel limbah laboratorium sebanyak 100 mL, yang masing-masing mengandung kation Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> dan Cr<sup>6+</sup> dengan konsentrasi tertentu, dilewatkan melalui kolom yang dikemas dengan biomassa terimobilisasi, kemudian kolom tersebut dielusi satu kali dengan 10 mL larutan asam nitrat, HNO<sub>3</sub>, dengan konsentrasi optimum. Eluen yang keluar ditampung, kemudian bersama-sama dengan sample limbah awal, ditentukan konsentrasi logamnya seperti prosedur 3.4

### 3.7 Teknik Analisa Data

Konsentrasi logam saat setimbang (yang masih tinggal dalam larutan) dan konsentrasi timbal mula-mula ditentukan secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA). Jumlah logam yang diserap oleh biomassa adalah selisih antara konsentrasi logam saat setimbang dengan konsentrasi logam mula-mula (Hancock, 1996b). Jumlah logam yang terserap yang dinyatakan sebagai berat (mg) logam yang terserap per berat (g) biosorben yang digunakan.

Jumlah serapan maksimum biomassa ditentukan dengan Persamaan *Adsorpsi Isoterm Langmuir*, dapat dinyatakan dalam bentuk persamaan linier, yaitu :

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_m k} + \frac{1}{a_m} c. \quad (1)$$

yang juga dapat digambarkan dengan persamaan

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m k} \cdot \frac{1}{c} + \frac{1}{a_m} \quad (2)$$

dimana:  $a$  adalah miligram logam yang terserap per gram biomaterial kering;  $k$  adalah konstanta keseimbangan (afinitas serapan);  $c$  adalah konsentrasi ion bebas saat seimbang (mg/L);  $a_m$  adalah miligram (mmol) kation logam terserap pada keadaan jenuh (kapasitas serapan maksimum), biasa juga ditulis dengan notasi  $b$  (Deng, 2006; El-Sikaily, 2007; Wang, 2006; Ramelow, 1996; Ocsik, 1982). Menurut Crist, dkk, (1992), bila plot  $1/a$  versus  $1/c$  berupa garis lurus, maka dapat dikatakan bahwa data yang diperoleh memenuhi persamaan Adsorpsi Isoterm Langmuir dan hal tersebut berarti antara adsorbat dengan pusat aktif adsorben, membentuk lapisan tunggal pada permukaan penyerap (*monolayer adsorption*). Dengan demikian konstanta afinitas serapan ( $k$ ) dan kapasitas serapan maksimum ( $a_m$ ) dapat ditentukan dari slope dan intersep.

Apabila konsentrasi  $a$  diplot terhadap waktu ( $t$ ), maka setiap kurva mencapai suatu nilai tetap ( $a_\infty$ ) pada titik jenuh. Ketika nilai  $\ln a$  diplot terhadap waktu ( $t$ ), maka konstanta laju orde pertama ( $k$ ) dapat dihitung dari *slope* awal. Sedangkan penentuan komposisi unsur penyusun biosorben dan morfologi ditentukan dengan SEM-EDX dan identifikasi gugus fungsi dilakukan dengan FTIR.

*Recovery(R)* adalah nilai yang memperlihatkan berapa bagian jumlah mutlak unsur runut yang terdapat dalam konsentrat, yang dinyatakan dengan :

$$R (\%) = \frac{q_c}{q_s} \times 100 \quad (3)$$

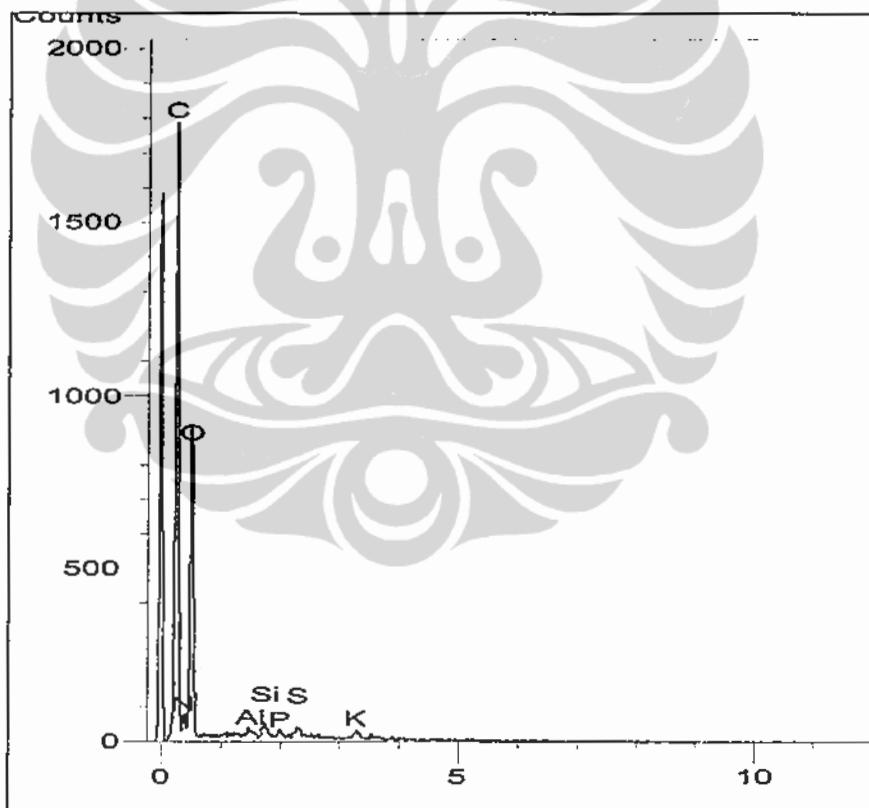
Dimana  $q_c$  dan  $q_s$  masing-masing jumlah unsur runut dalam konsentrat dan dalam sampel (Zolotov, 1990)

## BAB 4

### KARAKTERISASI DAN OPTIMASI BIOSORPSI LOGAM OLEH BIOMASSA ALGA *Spirogyra subsalsa* MURNI

#### 4.1 Karakterisasi EDX dan FTIR Biomassa ALGA *Spirogyra subsalsa* murni

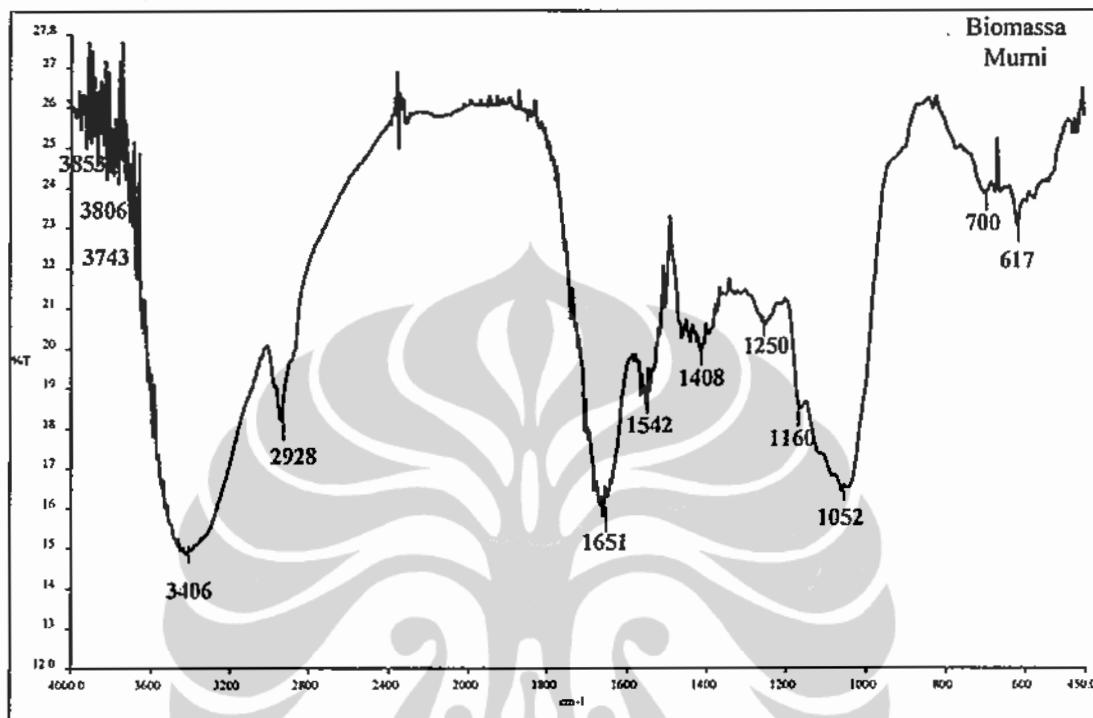
Analisis semi-kuantitatif (EDX) unsur utama penyusun sel biomassa kering alga hijau *S. Subsalsa* murni, yang telah dihaluskan, dicuci dengan asam nitrat 1% dan akuades seperti pada Gambar 4.1, sedangkan data lengkapnya seperti pada Lampiran 4.1. Karakterisasi gugus fungsi dalam biomassa dengan Fourir Transform Infrared (FTIR), seperti terlihat pada Gambar 4.2.



Gambar 4.1 Analisis semi-kuantitatif (EDX) unsur utama penyusun sel biomassa kering alga hijau *S. subsalsa* murni.

Data EDX menunjukkan bahwa unsur utama penyusun biomassa alga adalah karbon, nitrogen, oksigen masing-masing sekitar 8,76 %, 30,09 % dan 55,83 %.

Disamping itu juga terdapat unsur-unsur fosfor, belerang, silikon dan kalium masing-masing 1,21 %. 1,26 %, 0,73 % dan 1,73 %.



Gambar 4.2 Spektrum FTIR biomassa alga hijau *S. subsalsa* murni.

Spektra spektroskopi FTIR biomassa alga hijau *S. subsalsa* segar memperlihatkan pita serapan pada daerah  $3743\text{ cm}^{-1}$  memperlihatkan uluran O-H (SiOH) sedangkan pada daerah  $3406\text{ cm}^{-1}$  merupakan uluran O-H (alkohol), uluran asimetris -NH (amina primer dan amida) dan uluran C-N (amina). Pita serapan pada daerah  $2928\text{ cm}^{-1}$  memperlihatkan uluran O-H (karboksilat) dan uluran C-H (gugus CH,  $\text{CH}_2$  dan  $\text{CH}_3$ ), sedangkan pada daerah  $1651\text{ cm}^{-1}$  memperlihatkan tekuk N-H (amina), uluran C-O (karboksilat), uluran C=O (keton, amida primer, karboksilat). Pita serapan yang teramat pada daerah  $1542\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan tekukan NH dan  $\text{NH}_2$  (pita amida II), uluran C=O (keton, karboksilat, ester), uluran C-O (karboksilat), sedangkan pada daerah  $1408\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan tekukan O-H, tekukan C-O-H (karboksilat), C=O dan C-O (karboksilat), N-CO- (amida), tekukan  $\text{CH}_3$  dan tekukan tidak simetris  $\text{CH}_2$ , uluran  $\text{CH}_3\text{-S}$  dan  $\text{CH}_3\text{-Si}$ .

Pita serapan pada daerah sekitar  $1250\text{ cm}^{-1}$  memperlihatkan uluran C-O (asam karboksilat), sedangkan pada daerah  $1160\text{ cm}^{-1}$  merupakan uluran C-O (eter), uluran C-N, uluran P=O dan uluran  $-\text{SO}_3$ . Pita serapan pada  $1052\text{ cm}^{-1}$  mengindikasikan adanya uluran C-N (amina alifatik), uluran  $-\text{C}-\text{O}$  (alcohol primer, eter), pita O-C-C (ester), uluran Si-O-R, ulur P-OH, ulur P-O-C dan uluran  $-\text{C}-\text{O}$  (ester), sedangkan pita pada  $700$  dan  $617\text{ cm}^{-1}$  masing-masing mengindikasikan kibasan NH keluar-bidang (Pita Amida II) dan uluran C-S.

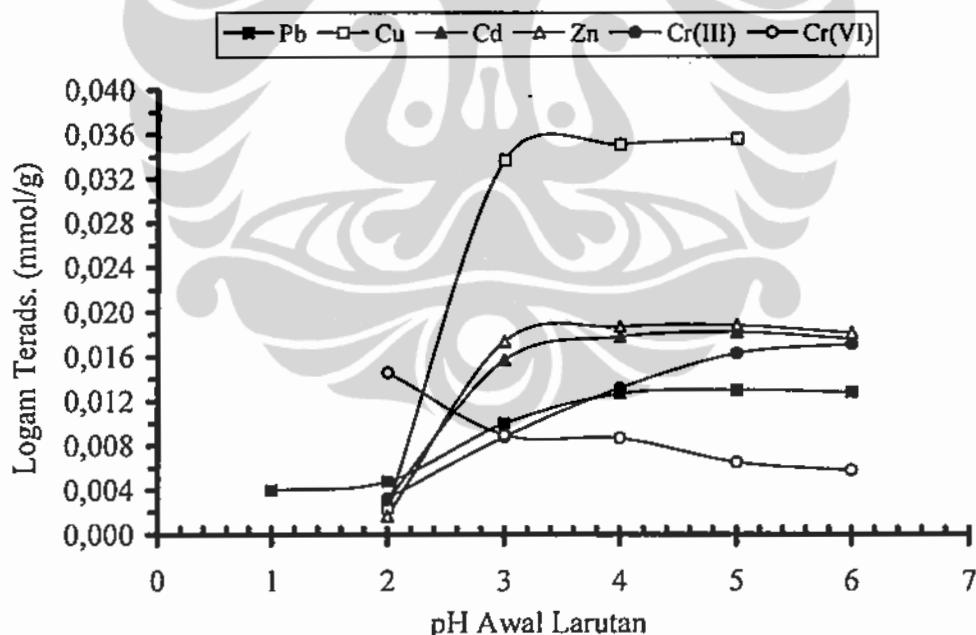
Berdasarkan spektra spektroskopi FTIR dan kompsisi unsur penyusun biomassa di atas dapat disimpulkan bahwa makromolekul penyusun biomassa alga hijau *S. Subsalsa* murni mengandung gugus-gugus karboksilat, amina, amida, amino, karbonil dan hidroksil, disamping adanya senyawa silikon, belerang dan fosfor, seperti terangkum dalam Lampiran 4.2. Berdasarkan gambaran gugus fungsi yang terkandung dalam biomassa alga hijau *S. subsalsa* maka diharapkan biomassa ini dapat berfungsi sebagai biosorben untuk menyerap kation-kation logam dalam larutan, karena proses biosorpsi terjadi melalui mekanisme pertukaran ion, pembentukan kompleks dan adsorpsi, yang secara keseluruhan melibatkan interaksi ionik, interaksi polar, interaksi gabungan antara logam dengan biopolimer, sebagai sumber gugus fungsi yang berperan penting dalam mengikat ion logam.

Kation  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$ , yang diklasifikasikan bersifat asam *intermediate*, masing-masing dalam sistem berkomponen tunggal, diharapkan dapat membentuk ikatan dengan semua gugus fungsi, terutama dengan amina dan amida, yang bersifat basa *intermediate*. Kation  $\text{Cr}^{3+}$ , yang bersifat asam keras, diharapkan dapat berikatan dengan semua gugus fungsi selain gugus karbonil, terutama dengan gugus karboksil dan hidrosil, sedangkan ion  $\text{Cr}^{6+}$ , yang dalam larutan terdapat dalam bentuk spesies anion  $\text{HCrO}_4^-$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , diharapkan dapat membentuk ikatan melelui interaksi ionik dengan semua gugus fungsi yang terprotonasi (pada pH rendah) dan pada pH rendah, sebagian spesies tereduksi membentuk kation  $\text{Cr}^{3+}$ . Kation  $\text{Cd}^{2+}$ , yang bersifat asam lunak, diperkirakan membentuk ikatan dengan gugus karbonil, yang bersifat basa lunak dan dengan gugus amina dan amida, yang bersifat basa *intermediate*.

#### 4.2 Pengaruh pH Larutan Terhadap Serapan

Pengaruh pH awal larutan terhadap kemampuan biomassa alga hijau *S. subsalsa* untuk menyerap ion logam disajikan pada Gambar 4.3 dan data lengkap pada Lampiran 4.3. Dari data yang diperoleh terlihat bahwa daya adsorpsi biomassa alga hijau *S. subsalsa* terhadap kation logam sangat dipengaruhi oleh pH larutan dan pada kondisi ini terdapat perbedaan daya serap biomassa terhadap masing-masing ion logam.

Pengaruh pH larutan masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$  terhadap daya serap biomassa memperlihatkan karakteristik dengan pola yang relatif sama, dimana efisiensi biosorpsi meningkat dengan tajam pada kisaran pH 2,0 dan mendekati optimum pada pH sekitar 3,0 dan kemudian relatif konstan.



Gambar 4.3 Pengaruh pH awal larutan logam terhadap serapan biomassa (0,5 g biomassa / 25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

dan mencapai optimum pada pH 4,0. Kation  $Cr^{3+}$  mencapai optimum pada pH 4 sementara ion  $Cr^{6+}$  yang dalam larutan berbentuk anion  $Cr_2O_7^{2-}$ , memperlihatkan

karakteristik biosorpsi yang berlawanan, dimana daya serap biomassa menjadi turun dengan naiknya pH larutan dan optimum pada pH 2.

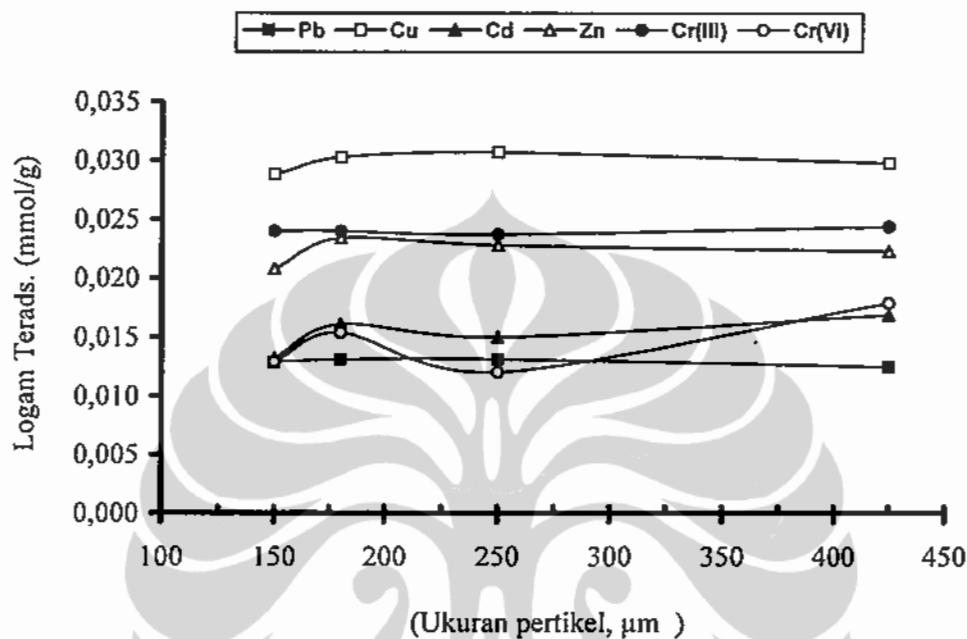
Berdasarkan karakteristik proses biosorpsi di atas, bila dikaitkan dengan sifat logam dan gugus fungsi yang terdapat dalam biomassa, maka diperkirakan interaksi antara ion-ion logam dengan biomassa melibatkan mekanisme, pertukaran ion, kompleksasi, dan interaksi elektrostatik. Gugus fungsi amina, amida, karboksil dan karbonil serta atom nitrogen dan oksigen pada ikatan peptida (amino), bersifat sebagai basa Lewis dapat membentuk ikatan kovalen koordinasi dengan ion logam yang bersifat sebagai asam Lewis, sementara gugus karboksilat pada pH lebih tinggi membentuk ion karboksilat, sehingga dapat berinteraksi elektrostatika. Terjadinya perbedaan serapan yang besar antara pH 2 dan pH 3, terutama untuk kation  $\text{Cu}^{2+}$  demikian juga kation  $\text{Zn}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  memperlihatkan bahwa dalam proses biosorpsi kation tersebut dominan melibatkan interaksi elektrostatik dibanding biosorpsi kation  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{Cr}^{3+}$ .

Pada pH rendah (dibawah pH 2) permukaan biomassa secara keseluruhan menjadi bermuatan positif atau kurang negatif, karena terjadinya protonasi gugus-gugus fungsi, melalui pasangan elektron bebasnya, sehingga kation  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cr}^{3+}$  relatif sulit berinteraksi dengan biomassa, berakibat daya serap biomassa rendah. Dari data juga terlihat hal sebaliknya pada pH rendah, gugus-gugus terprotonasi dapat berinteraksi elektrostatika dengan ion  $\text{Cr}^{6+}$ , yang dalam larutan terdapat dalam bentuk spesies anion  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , sehingga  $\text{Cr}^{6+}$  yang teradsorpsi relatif besar. Semakin tinggi pH, pusat aktif berupa gugus amina, amida, karbonil akan cenderung netral, sementara gugus karboksil akan cenderung bermuatan negatif (membentuk ion karboksilat), sehingga kation logam yang terserap semakin meningkat, kemudian relatif konstan saat tercapai kesetimbangan, dimana pusat aktif telah jenuh dengan logam yang terserap. Demikian sebaliknya dengan ion  $\text{Cr}^{6+}$ , penyerapan akan berkurang sejalan dengan berkurangnya pusat aktif yang bermuatan positif.

#### 4.3 Pengaruh Ukuran Partikel Biosorben

Pengaruh ukuran partikel biosorben terhadap biosorpsi logam oleh biomassa alga

*S. subsalsa* seperti pada Gambar 4.4 dan data lengkapnya dalam Lampiran 4.4. Dari data yang diperoleh terlihat bahwa, secara umum, perubahan ukuran pertikel biosorben relatif tidak mempengaruhi kapasitas serap biosorben, sedangkan secara



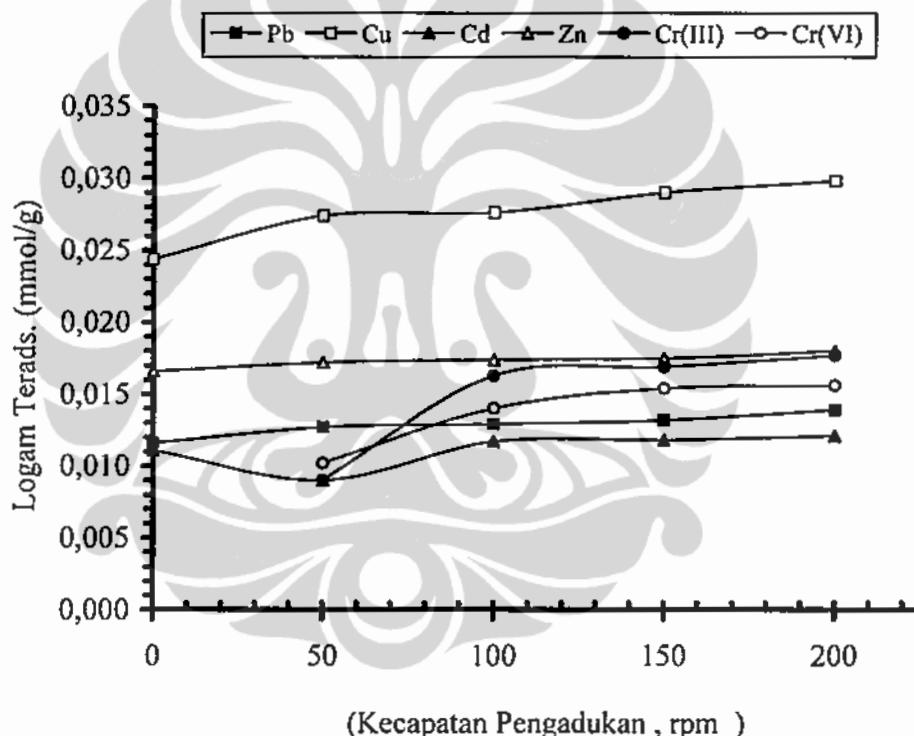
Gambar 4.4 Pengaruh ukuran pertikel biosorben terhadap biosorpsi logam (0,5 g biomassa / 25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

teoritis semakin kecil ukuran partikel adsorben semakin luas permukaan bidang sentuh, sehingga kelimpahan pusat aktif yang dapat berinteraksi dengan kation logam semakin banyak. Dengan demikian diharapkan daya serap biosorben semakin meningkat. Data yang diperoleh memperlihatkan bahwa perbedaan daya serap biosorben berukuran partikel terkecil (150  $\mu\text{m}$ ) dengan partikel ukuran terbesar (425  $\mu\text{m}$ ) untuk masing-masing kation logam  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  berkisar antara 3 – 5 %, dengan kecenderungan yang relatif meningkat. Hal ini diduga, antara lain, karena pada sistem kontak yang digunakan (sistem *batch*), biosorben dengan ukuran partikel yang lebih kecil (lebih ringan) sebagian terapung dalam larutan, sehingga penyebaran suspensi dalam larutan tidak merata dibanding partikel biomassa yang berukuran lebih besar (lebih berat), mengakibatkan tidak maksimalnya kontak antara biosorben dengan kation logam. Disamping itu perlakuan penelitian ini, secara keseluruhan, belum pada kondisi

optimum. Secara umum biosorpsi maksimum terjadi pada partikel dengan ukuran sekitar 250  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4 Pengaruh Kecepatan Pengadukan.

Pengaruh kecepatan pengadukan larutan logam terhadap daya serap biomassa alga *S. subsalsa* seperti pada Gambar 4.5, dan data lengkapnya dalam Lampiran 4.5. Dari data yang diperoleh terlihat bahwa perbedaan kecepatan pengadukan larutan relatif kurang mempengaruhi kapasitas serapan biosorben. Perbedaan daya serap



Gambar 4.5 Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap biosorpsi logam (0,5 g biomassa / 25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

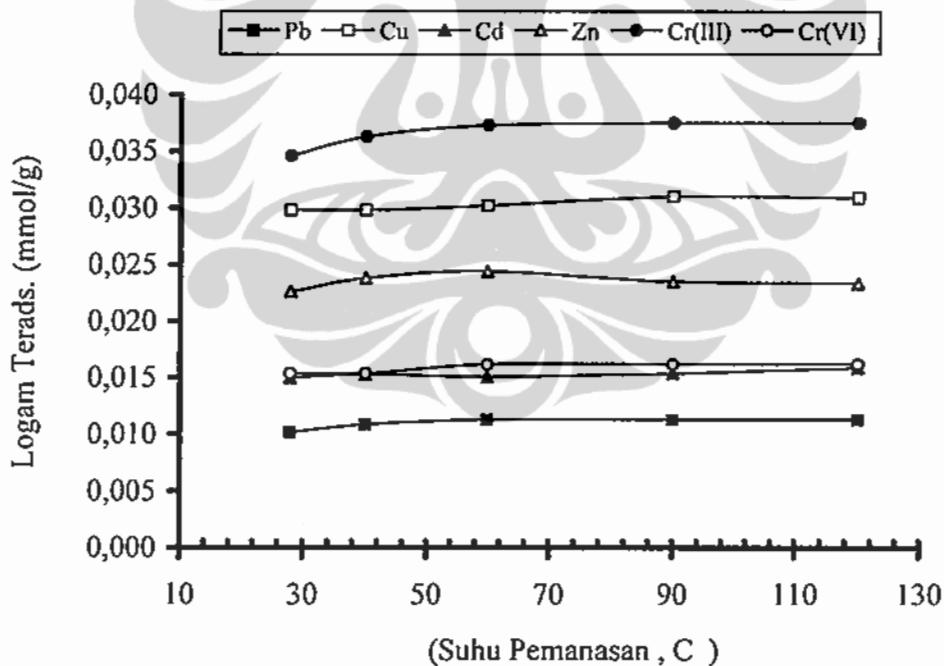
biosorben pada kecepatan pengadukan terlambat (50 rpm) dibandingkan dengan kecepatan pengadukan tercepat (200 rpm) untuk masing-masing kation berkisar antara 3 – 10 %. Keadaan ini diduga karena reaksi atau kontak terjadi dalam larutan yang volumenya relatif besar dibanding jumlah biosorben, sehingga penetrasi larutan terhadap padatan biosorben relatif tidak membutuhkan gaya

mekanik yang besar.

Menurut Chergui (2007), pengadukan optimum merupakan kompromi antara, jika pada kecepatan yang lebih rendah tidak mampu menjamin akan dihasilkan dispersi partikel biomassa dalam medium cair dan meningkatnya kemudahan transfer massa eksternal, sedangkan pada kecepatan yang lebih tinggi menimbulkan terjadinya pusaran air.

#### 4.5 Pengaruh Pemanasan Biosorben

Pengaruh pemanasan biosorben, sebelum dikontak dengan larutan ion logam, terhadap daya serap biomassa alga *S. subsalsa* seperti terlihat pada Gambar 4.6 dan data lengkapnya terdapat dalam Lampiran 4.6. Dari data yang diperoleh terlihat bahwa secara umum pemanasan biomassa relatif meningkatkan daya



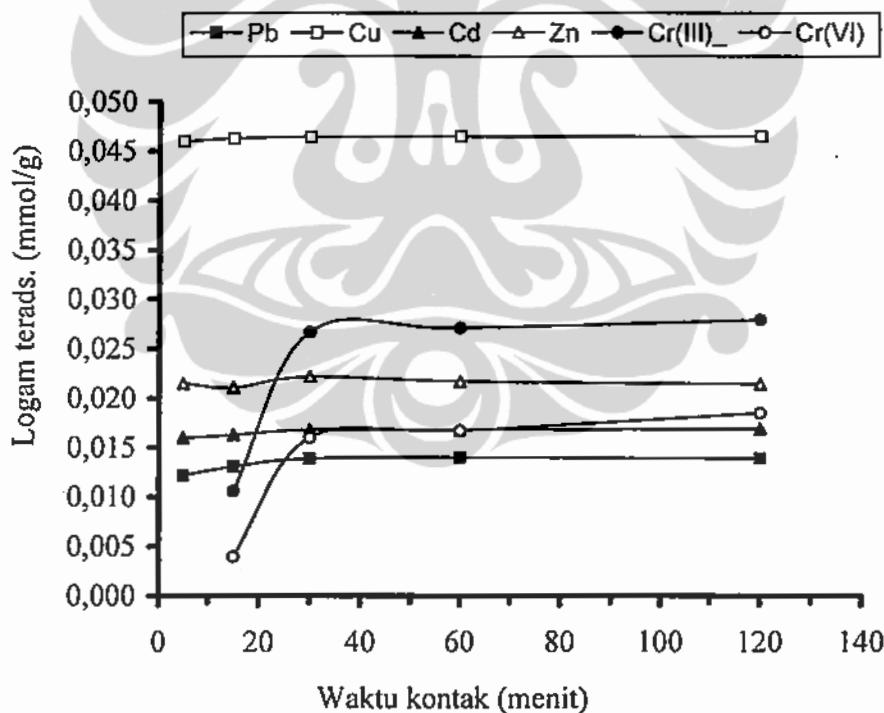
Gambar 4.6 Pengaruh pemanasan biosorben terhadap biosorpsi logam (0,5 g biomassa / 25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

serap terhadap masing-masing ion logam  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ , tetapi peningkatan daya serap tersebut relatif kecil, yaitu berkisar antara 3 - 10 %. Pemanasan biosorben diharapkan akan merubah sifat fisik biomassa, seperti pori-

pori, tanpa merubah sifat kimia biomassa yang bersangkutan. Hasil penelitian ini mendukung dugaan bahwa pada proses biosorpsi kation logam oleh biomassa alga *S. subsalsa* dominan melalui proses biosorpsi secara kimia dibanding biosorpsi secara fisika, dimana pemanasan biosorben relatif tidak menyebabkan terjadinya perubahan kimia pada biosorben dan kemungkinan yang terjadi adalah perubahan fisika, seperti perubahan ukuran pori-pori biosorben.

#### 4.6 Pengaruh Waktu Biosorpsi

Pengaruh waktu kontak pada biosorpsi masing-masing kation logam  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  oleh biomassa alga *S. subsalsa* seperti pada Gambar 4.7, sedangkan data lengkap terdapat pada Lampiran 4.7.



Gambar 4.7 Laju Biosorpsi Logam oleh Biomassa alga hijau *S. subsalsa* (untuk 0,5 g biomassa / 25 mL larutan)

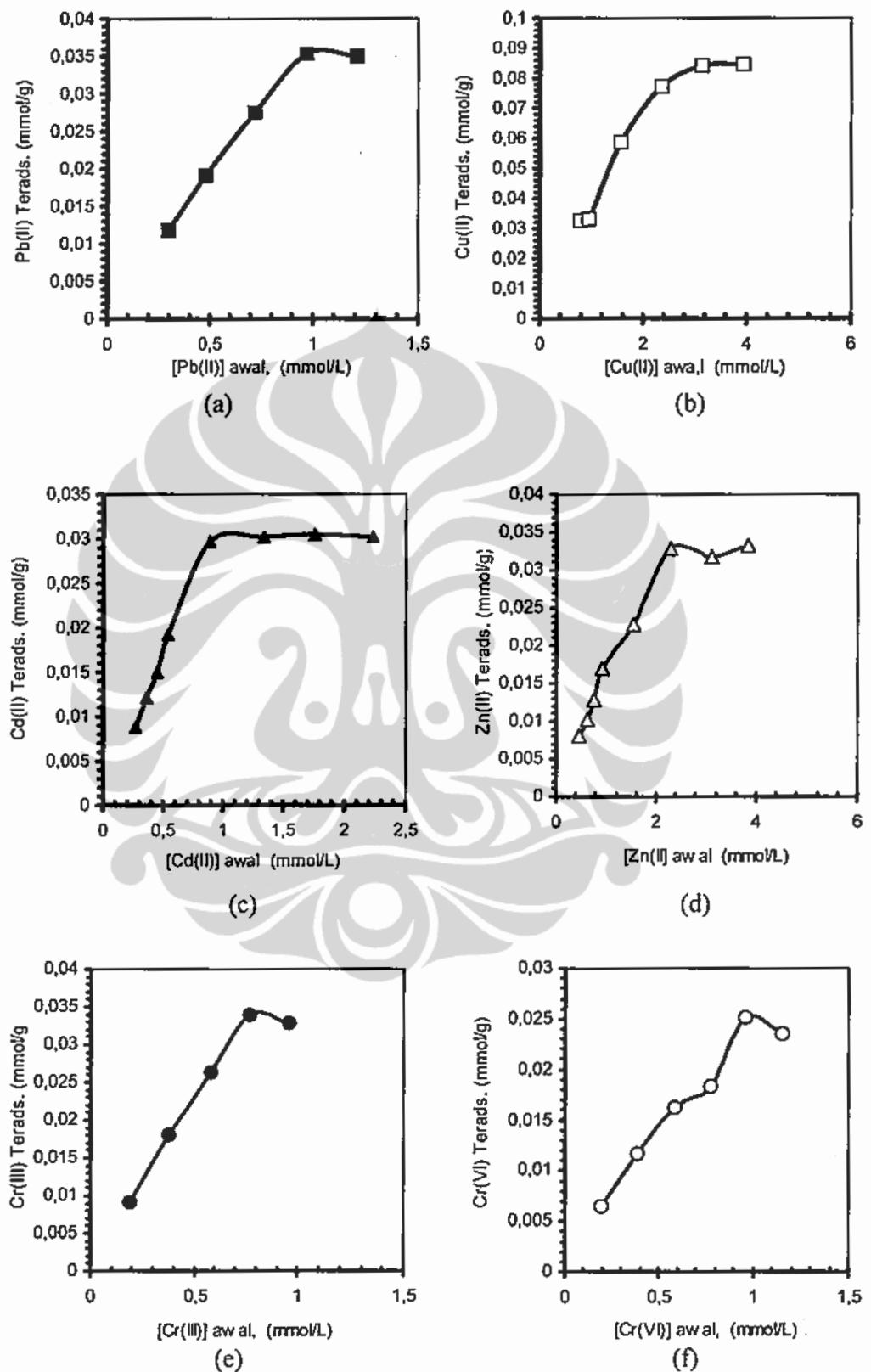
Dari data yang diperoleh terlihat bahwa proses biosorpsi kation logam  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  oleh biomassa alga *S. subsalsa* berlangsung relatif cepat, dimana dalam selang waktu yang relatif pendek, yaitu sekitar 5 menit, masing-masing

kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  dan  $Zn^{2+}$  telah terserap, berturut-turut, sekitar 87,5%; 99%; 94,7% dan 97,2% dari jumlah total ion logam yang terserap. Sedangkan untuk ion  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ , selama selang waktu 10 menit, ion yang terserap masing-masing hanya sekitar 37,4%; dan 21,9% dari jumlah total logam yang terserap. Dari Gambar 4.7 juga terlihat bahwa, untuk masing-masing kation, laju serapan relatif konstan setelah 30 menit larutan kontak dengan biosorben, hal ini menunjukkan bahwa proses biosorpsi telah mencapai keadaan setimbang. Setelah kesetimbangan tercapai, jumlah ion logam yang terserap secara signifikan tidak berubah dengan waktu.

#### 4.7 Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan Ion Logam

Pengaruh konsentrasi larutan kation logam terhadap daya serap biomassa alga *S. subsalsa* murni seperti terlihat pada Gambar 4.8 (a-f), sedangkan data lengkap terdapat dalam Lampiran 4.8.

Dari data yang diperoleh terlihat bahwa daya serap biomassa sangat dipengaruhi oleh konsentrasi kation logam dalam larutan. Secara umum, jumlah masing-masing kation logam  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  yang terserap meningkat relatif tajam dengan bertambahnya konsentrasi kation dalam larutan. Setelah masing-masing kation logam yang terserap mencapai optimum, maka peningkatan konsentrasi kation dalam larutan berikutnya relatif tidak lagi menaikkan nilai serapan biomassa, karena telah tercapai kesetimbangan dalam larutan. Biosorpsi maksimum untuk masing-masing kation  $Pb^{2+}$  dan  $Cu^{2+}$  terjadi pada konsentrasi sekitar 200 mg/L (0,97 mmol/L  $Pb^{2+}$  dan 3,15 mmol/L  $Cu^{2+}$ ), dengan kapasitas serapan masing-masing 7,30 mg (0,035 mmol) dan 5,34 mg (0,084 mmol) per gram biomassa. Untuk masing-masing kation  $Cd^{2+}$  dan  $Zn^{2+}$ , biosorpsi maksimum terjadi pada konsentrasi sekitar 150 mg/L (1,34 mmol/L  $Cd^{2+}$ ) dan 100 mg/L (1,54 mmol/L  $Zn^{2+}$ ) dengan kapasitas serapan masing-masing 3,42 mg (0,031 mmol) dan 2,13 mg (0,033 mmol) per gram biomassa. Untuk masing-masing kation  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  biosorpsi maksimum terjadi pada konsentrasi sekitar 50 mg/L (0,96 mmol/L) dengan kapasitas serapan masing-masing 1,77 mg (0,034 mmol) dan 1,31 mg (0,025 mmol) per gram biomassa.



Gambar 4.8 Pengaruh konsentrasi larutan kation logam terhadap daya serap biomassa alga *S. subsalsa* (untuk 0,5 g biomassa / 25 mL larutan)

Pengolahan data yang diperoleh dengan persamaan *Adsorpsi Isoterm Langmuir* diperoleh kurva linier seperti terlihat pada Lampiran 4.9 dan berdasarkan data yang dipperoleh dapat disimpulkan bahwa biosorpsi masing-masing kation  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  oleh biomassa alga *S. subsalsa* memenuhi persamaan adsorpsi isoterm Langmuir sehingga dapat diasumsikan bahwa interaksi antara masing-masing kation dengan pusat aktif dalam biomassa merupakan reaksi **berorde satu**. Dengan demikian, konstanta afinitas serapan ( $k$ ) dan kapasitas serapan maksimum ( $a_m$ ) biomassa dapat ditentukan dari *slope* dan *intersep* kurva linier yang diperoleh (Lampiran 4.9). Nilai koefisien regresi ( $R$ ),  $k$  dan  $a_m$  yang diperoleh untuk masing-masing kation logam  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  terangkum dalam Tabel 4.1

Tabel 4.1. Nilai koefisien regresi ( $R$ ), konstanta afinitas serapan ( $k$ ), dan kapasitas serapan maksimum ( $a_m$ )

Ion Logam	$R$	$k$	$a_m$	
			(mg/g)	(mmol/g)
Timbal(II)	0,98739	0,04514	9,03669	0,04525
Tembaga(II)	0,99896	0,06823	6,02591	0,09490
Kadmium(II)	0,99827	0,15729	3,55657	0,031755
Seng(II)	0,96782	0,02067	2,90588	0,04471
Krom(III)	0,99759	1,13804	1,82402	0,03508
Krom(VI)	0,99903	0,08835	1,51368	0,02911

Data yang diperoleh memperlihatkan bahwa konstanta afinitas serapan sesuai dengan urutan  $\text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{6+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ , sedangkan kapasitas serapan biomassa alga hijau *S. subsalsa* murni, dalam besaran mmol/g adalah  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cr}^{6+}$ . Kapasitas serapan biomassa terhadap kation  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Zn}^{2+}$  relatif lebih tinggi dibandingkan dengan kapasitas serapan biomassa terhadap kation  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cr}^{3+}$ . Fakta ini memperkuat dugaan bahwa kation  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Zn}^{2+}$ , yang dikelompokkan sebagai asam *intermediate*, dapat berinteraksi relatif mudah dengan gugus fungsi dalam biomassa yang bersifat basa antara seperti gugus amina dan amida, yang bersifat sebagai basa keras maupun basa lunak seperti gugus karboksilat, hidroksil dan sulfonat, sulfohidril, tiol maupun fosfat. Perbedaan serapan biomassa terhadap kation  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Zn}^{2+}$  yang sama-sama bersifat asam *intermediate*, dipengaruhi oleh ukuran kation, dimana jari-jari ion  $\text{Cu}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ , sehingga  $\text{Cu}^{2+}$  terikat lebih kuat dibanding yang lain. Kesimpulan ini didukung oleh data konstanta afinitas serapan ( $k$ ), dimana nilai  $k$  biomassa terhadap masing-masing kation sesuai dengan urutan  $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ . Sementara kation  $\text{Cd}^{2+}$ , yang dikelompokkan sebagai asam lunak, mudah berikatan dengan gugus karbonil maupun dengan gugus amina dan amida, tetapi relatif sulit berikatan dengan gugus karboksil, karbonil dan sulfonat. Penjelasan sebaliknya untuk kation  $\text{Cr}^{3+}$  yang terserap lebih banyak dibanding kation  $\text{Cd}^{2+}$ , karena kemudahannya berikatan dengan gugus karboksilat, hidroksil dan sulfonat.

#### 4.8 Aplikasi Pada Sampel Limbah

Kemampuan biomassa alga hijau *S. subsalsa* murni dalam proses biosorpsi kation-kation logam dalam larutan diujicobakan untuk memisahkan kation-kation logam yang terdapat dalam larutan sampel limbah laboratorium. Larutan sampel, selain mengandung semua logam yang diteliti, yaitu kation  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}_{\text{total}}$ , juga mengandung matriks lain, yang jenis dan jumlahnya tidak diketahui (sistem multikomponen). Hasil yang diperoleh, seperti terangkum dalam Tabel 4.3. memperlihatkan bahwa efisiensi biosorpsi oleh biomassa alga *S.*

*subsalsa* murni, untuk masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr_{total}$  berturut-turut sekitar 89,35%; 73,44%; 48,61%; 36,65% dan 58,40%.

**Tabel 4.2 Data biosorpsi kation logam dari sampel limbah cair oleh biomassa alga hijau *S. subsalsa*.**

	Kation Logam				
	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cr_{total}$
$[L^{x+}]_{awal}$ , (mg/L)	17,27	5,61	107,14	115,97	12,14
$[L^{x+}]_{awal}$ , (mmol/L)	0,083	0,089	0,967	1,784	0,233
$[L^{x+}]_{eq}$ , (mg/L)	1,84	1,49	55,06	73,47	5,05
$L^{x+}_{abs}$ , (mg/g)	0,77	0,21	2,60	2,13	0,35
$L^{x+}_{abs}$ , (mmol/g)	0,0037	0,0033	0,0232	0,0328	0,0067
Efisiensi Penyerapan (%)	89,35	73,44	48,61	36,65	58,40

Data yang diperoleh memperlihatkan bahwa biomassa alga hijau *S. subsalsa* dapat dimanfaatkan sebagai biosorben untuk memisahkan kation-kation logam dari limbah cair dengan efisiensi rata-rata di atas 50%. Secara umum, efisiensi penyerapan masing-masing kation masih relatif rendah dan konsentrasi logam yang masih tinggal dalam larutan (konsentrasi logam saat setimbang) untuk sebagian logam masih relatif tinggi. Hal ini diduga , antara lain karena biomassaa dengan berat yang sama dikontak dengan larutan yang konsentrasi awal masing-masing kation berbeda dan sampel limbah yang diperlakukan merupakan larutan yang mengandung ion multikomponen, selain mengandung semua ion logam yang diteliti, juga mengandung sejumlah komponen lain (matriks), baik berupa kation maupun anion atau berupa spesies organik polar yang dapat larut dalam air. Dengan demikian interaksi yang terjadi antara masing spesies dalam larutan dengan pusat aktif biomassa diperkirakan lebih kompleks dan terjadinya saling mempengaruhi (interferensi) selama proses biosorpsi berlangsung.

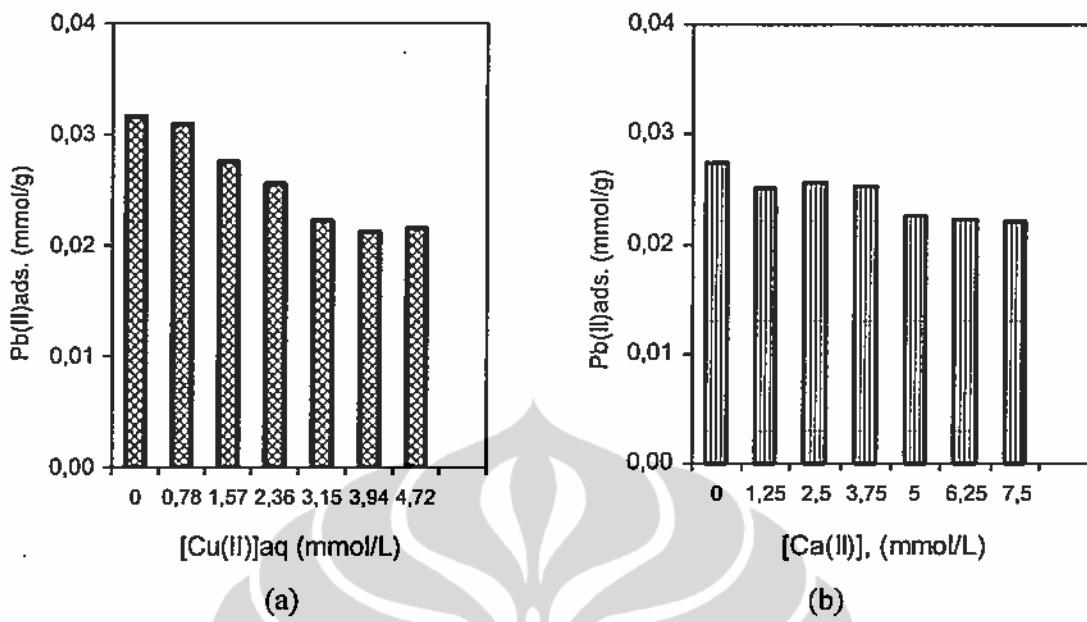
#### 4.9 Biosorpsi Kation Logam Timbal(II), Kadmium dan Tembaga(II) pada Sistem Biner Komponen.

Daya serap biomassa alga hijau *S. subsalsa* terhadap masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  dan kation  $Cd^{2+}$  dalam sistem biner komponen  $Pb^{2+}$ -  $Cu^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$ -  $Ca^{2+}$ , sistem biner  $Cu^{2+}$ - $Pb^{2+}$  dan  $Cu^{2+}$ - $Cd^{2+}$  serta sistem biner  $Cd^{2+}$ - $Cu^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$ - $Ca^{2+}$ , telah dipelajari. Pada sistem ini masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$  (kation primer) dalam larutan dibuat dengan konsentrasi tetap, sementara kation pengganggu (kation sekunder) dibuat dengan konsentrasi berubah. Data yang diperoleh seperti pada Gambar 4.9 – 4.11, sedangkan data lengkap pada Lampiran 4.10.

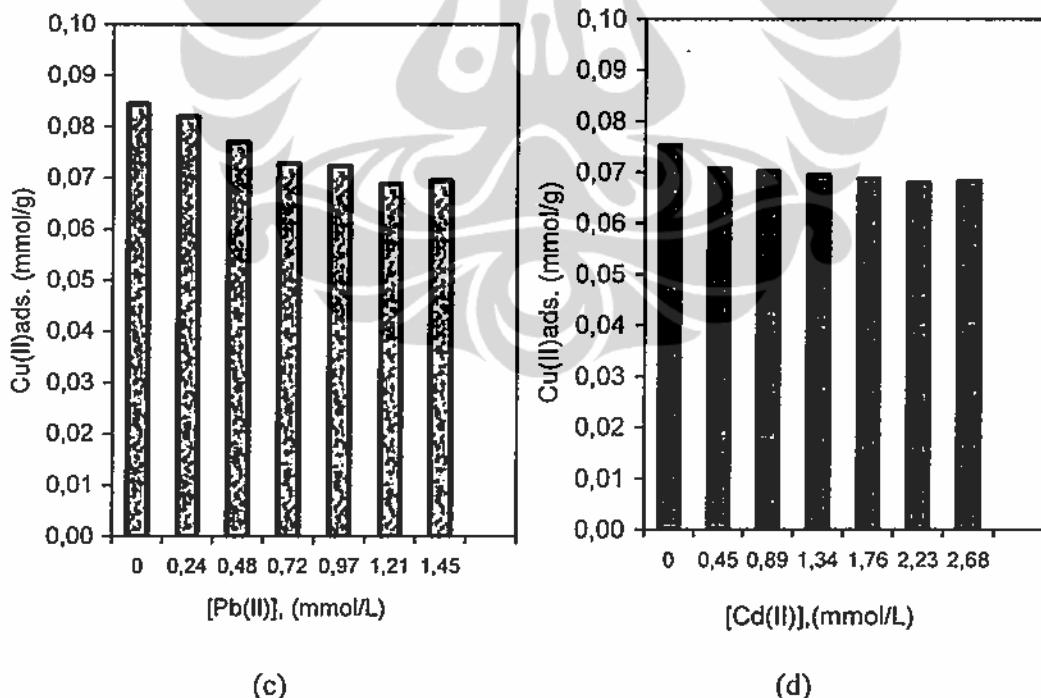
Pada sistem biner  $Pb^{2+}$ -  $Cu^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$ -  $Ca^{2+}$ , data yang diperoleh (0,8 – 4,0 kali konsentrasi kation  $Pb^{2+}$ ) menyebabkan turunnya daya serap biomassa terhadap kation  $Pb^{2+}$  sekitar 32,8%, sedangkan keberadaan kation  $Ca^{2+}$  1,25 mmol/L sampai 6,25 mmol/L (sekitar 1,3 - 6,4 kali konsentrasি kation  $Pb^{2+}$ ), menyebabkan turunnya daya serap biomassa terhadap kation  $Pb^{2+}$  sekitar 18,0%.

Pada sistem biner  $Cu^{2+}$ - $Pb^{2+}$  dan  $Cu^{2+}$ - $Cd^{2+}$ , terlihat bahwa larutan  $Cu^{2+}$  dengan konsentrasi 2,28 mmol/L yang mengandung kation  $Pb^{2+}$  dengan konsentrasi 0,24 mmol/L sampai 1,21 mmol/L (sekitar 0,1 – 0,5 kali konsentrasi kation  $Cu^{2+}$ ) menyebabkan turunnya daya serap biomassa terhadap kation  $Cu^{2+}$  sekitar 17,7%, sedangkan keberadaan kation  $Cd^{2+}$  0,45 mmol/L sampai 2,23 mmol/L (0,2 – 1,0 kali konsentrasи kation  $Cu^{2+}$ ), menyebabkan turunnya daya serap biomassa terhadap kation  $Cu^{2+}$  hanya sekitar 9,4%.

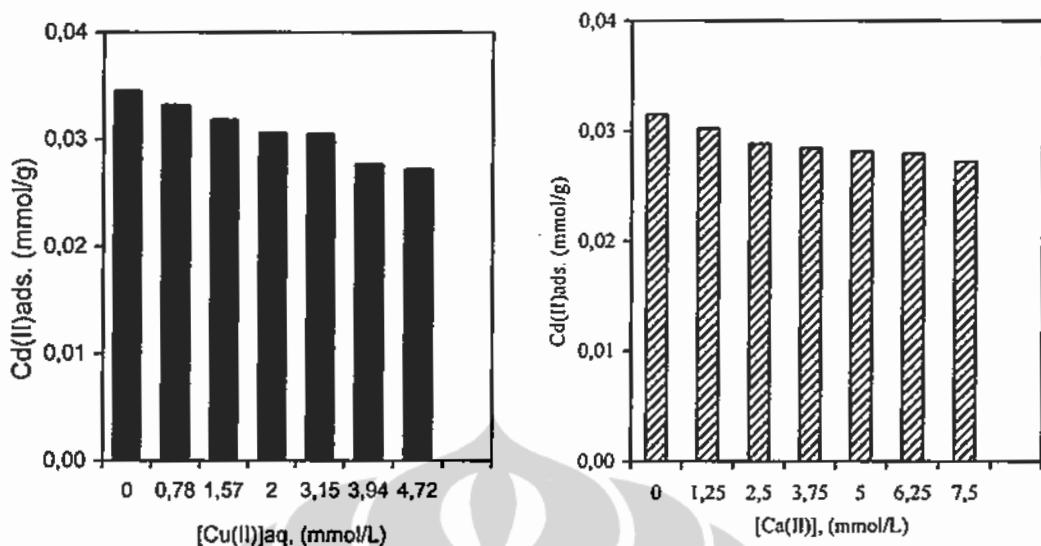
Pada sistem biner  $Cd^{2+}$ - $Cu^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$ - $Ca^{2+}$ , terlihat bahwa larutan  $Cd^{2+}$  dengan konsentrasi 1,34 mmol/L yang mengandung kation  $Cu^{2+}$  dengan konsentrasi 0,78 mmol/L sampai 3,94 mmol/L (sekitar 0,6 – 3,0 kali konsentrasi kation  $Cd^{2+}$ ) menyebabkan turunnya daya serap biomassa terhadap kation  $Cd^{2+}$  sekitar 19,7%, sedangkan keberadaan kation  $Ca^{2+}$  1,25 mmol/L sampai 6,25 mmol/L (sekitar 0,9 – 4,7 kali konsentrasи kation  $Cd^{2+}$ ), menyebabkan turunnya daya serap biomassa terhadap kation  $Cd^{2+}$  hanya sekitar 11,6%.



Gambar 4.9 Pengaruh interferensi kation  $\text{Cu}^{2+}$  (a) dan  $\text{Ca}^{2+}$  (b) terhadap biosorpsi kation  $\text{Pb}^{2+}$  oleh biomassa alga *S. subsalsa* (25 mL larutan  $[\text{Pb}(\text{II})]$  0,97 mmol/L, pH 4,0, biomassa 0,5 g)



Gambar 4.10 Pengaruh interferensi kation  $\text{Pb}^{2+}$  (a) dan  $\text{Cd}^{2+}$ (b) terhadap biosorpsi kation  $\text{Cu}^{2+}$  oleh biomassa alga *S. subsalsa* (25 mL



Gambar 4.11 Pengaruh interferensi kation  $\text{Cu}^{2+}$  (a) dan  $\text{Ca}^{2+}$  (b) terhadap biosorpsi kation  $\text{Cd}^{2+}$  oleh biomassa alga *S. subsalsa* (25 mL larutan  $[\text{Cd(II)}]$  1,34 mmol/L, pH 5,0, bioassa 0,5 g)

Dari data yang diperoleh terlihat bahwa keberadaan masing-masing kation  $\text{Cu}^{2+}$  (asam *intermediate*) dan kation  $\text{Ca}^{2+}$  (asam keras), masing-masing bersama-sama dengan kation  $\text{Pb}^{2+}$  (asam *intermediate*) menyebabkan turunnya daya serap biomassa terhadap kation  $\text{Pb}^{2+}$ , karena terjadi kompetisi antar kation untuk menempati pusat aktif pada permukaan biomassa. Penurunan daya serap yang disebabkan oleh keberadaan kation  $\text{Cu}^{2+}$  relatif lebih besar dibanding keberadaan  $\text{Ca}^{2+}$ , diduga karena faktor perbedaan jari-jari ion dan sifat asamnya, sehingga terjadi kompetisi yang lebih besar antara kation  $\text{Pb}^{2+}$  dengan  $\text{Cu}^{2+}$  yang sama-sama bersifat asam *intermediate*, untuk berinteraksi dengan gugus-gugus fungsi pada biomassa, baik yang bersifat basa keras, basa *intermediate* atau basa lunak.

Keberadaan masing-masing kation  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  masing-masing bersama dengan kation  $\text{Cu}^{2+}$  menyebabkan penurunan daya serap biomassa terhadap kation  $\text{Cu}^{2+}$ . Penurunan daya serap biomassa karena keberadaan kation  $\text{Pb}^{2+}$  relatif lebih besar dibanding dengan keberadaan kation  $\text{Cd}^{2+}$ . Perbedaan ini dapat dipahami karena kation  $\text{Cu}^{2+}$ , yang merupakan asam *intermediate*, akan lebih bersaing dengan kation  $\text{Pb}^{2+}$  yang juga bersifat asam *intermediate* bila dibanding dengan kation  $\text{Cd}^{2+}$ , yang bersifat asam lunak.

Keberadaan masing-masing kation  $\text{Cu}^{2+}$  dan kation  $\text{Ca}^{2+}$ , masing-masing, bersama-sama dengan kation  $\text{Cd}^{2+}$  (asam lunak) menyebabkan penurunan daya serap biomassa terhadap kation  $\text{Cd}^{2+}$ , tetapi penurunan daya serap tersebut tidak sebesar pada kation  $\text{Pb}^{2+}$ , karena perbedaan sifat dan ukuran masing-masing kation. Pengaruh gangguan kation  $\text{Cu}^{2+}$  relatif lebih besar dari kation  $\text{Ca}^{2+}$  karena perbedaan sifat antara kation, selain sifat asamnya, juga ukuran ion  $\text{Cd}^{2+}$  jauh lebih besar dari  $\text{Cu}^{2+}$ .

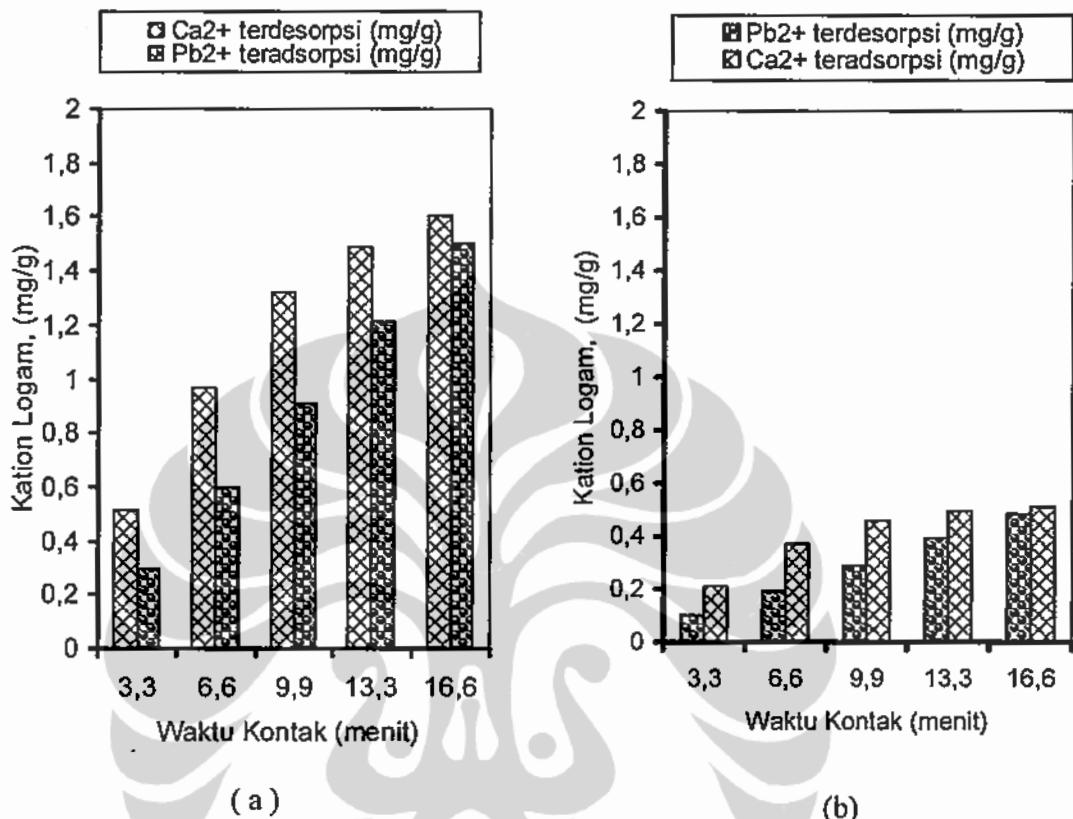
#### **4.10 Karakterisasi Selektifitas dan Pertukaran Ion Biomassa alga hijau *Spirogyra subsalsa* Sebagai Biosorben.**

##### **4.10.1 Selektifitas dan Pertukaran Kation Terhadap Kation $\text{Ca}^{2+}$ dan Kation $\text{Pb}^{2+}$ .**

Selektifitas dan sifat pertukaran kation antara gugus-gugus fungsi yang terkandung dalam makromolekul penyusun biomassa alga hijau *Spirogyra subsalsa* terhadap masing-masing kation logam, khususnya kation  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  terlihat pada Gambar 4.12, sedangkan data lengkap pada Lampiran 4.11. Hasil yang diperoleh memperlihatkan terjadinya pertukaran kation  $\text{Ca}^{2+}$ , yang merupakan unsur golongan utama dan bersifat asam keras dengan kation  $\text{Pb}^{2+}$ , yang merupakan unsur logam berat dan bersifat asam *intermediate*. Berdasarkan data juga terlihat bahwa, secara selektif, lebih mudah terjadi pertukaran kation  $\text{Ca}^{2+}$  (asam keras) dengan kation  $\text{Pb}^{2+}$  (asam *intermediate*) dibandingkan pertukaran kation  $\text{Pb}^{2+}$  dengan  $\text{Ca}^{2+}$ .

Biomassa alga hijau *S. subsalsa*, yang telah memuat kation  $\text{Ca}^{2+}$  sebesar 3,125 mg, setelah dielusi dengan larutan kation  $\text{Pb}^{2+}$  130 ppm (mengandung kation  $\text{Pb}^{2+}$  sekitar 3,25 mg) menyebabkan kation  $\text{Ca}^{2+}$  yang terdesorpsi sebesar 1,595 mg (sekitar 51,04%), sedangkan kation  $\text{Pb}^{2+}$  teradsorpsi sebesar 1,60 mg. Perlakuan sebaliknya, pada Gambar 4.12 (b), dimana biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang memuat kation  $\text{Pb}^{2+}$  sebesar 2,67 mg dielusi dengan larutan kation  $\text{Ca}^{2+}$  130 ppm (mengandung sekitar 3,25 mg kation  $\text{Ca}^{2+}$ ), menyebabkan kation  $\text{Pb}^{2+}$  yang

terdesorpsi hanya sebesar 0,48 mg (sebesar 17,98 %), dan pada saat yang sama kation  $\text{Ca}^{2+}$  teradsorpsi sebesar 0,51 mg.



Gambar 4.12 Sifat selektifitas dan pertukaran kation biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang dimuat dengan kation  $\text{Ca}^{2+}$  kemudian dielusi dengan larutan kation  $\text{Pb}^{2+}$  (a) dan sebaliknya (b).(1,0 g biomssa, 25 ml larutan kation dengan konsentrasi 150 ppm, pH 4,0 dengan laju alir 1,5 mL/menit).

Analisis kuantitatif EDX ( Gambar 4.1) komponen penyusun biomassa diperoleh data bahwa unsur penyusun biomassa alga hijau *S. subsalsa* adalah karbon, nitrogen, oksigen masing-masing sekitar 8,76 %, 30,09 % dan 55,83 % dan masing-masing unsur fosfor, belerang, silikon dan kalium masing-masing 1,21 %, 1,26 %, 0,73 % dan 1,73 %. Identifikasi gugus-gugus fungsi yang terkandung dalam makromolekul penyusun biomassa alga hijau *S. Subsalsa* murni ( spektra FTIR Gambar 4.2) memperlihatkan bahwa dalam biomassa terkandung gugus-gugus karboksilat, amina, amida, amino, karbonil dan hidroksil, disamping adanya senyawa silikon, belerang dan fosfor. Berdasarkan data ini maka diharapkan proses biosorpsi kation logam oleh biomassa akan melibatkan mekanisme

pertukaran ion, disamping bentuk interaksi lain, seperti pembentukan kompleks yang secara keseluruhan melibatkan interaksi ionik, interaksi polar atau interaksi gabungan, antara kation logam dengan gugus fungsi. Menurut Volesky, (1995), pengikatan ion logam selama proses biosorpsi melibatkan proses yang kompleks, seperti pertukaran ion, kompleksasi, interaksi elektrostatik dan mikropresipitasi. Dinding sel alga berbentuk poros tiga dimensi yang terbentuk oleh jaringan makromolekul, diantaranya yang terpenting adalah peptidoglikan, asam teichuronic, asam teichoic, polisakarida dan protein. Banyak diantara makromolekul tersebut berupa polielektrolit yang mengandung gugus, seperti gugus karboksil, hidroksil, fosfat atau amina. Mekanisme biosorpsi yang terjadi melalui pertukaran ion, terutama, terjadi dengan melibatkan gugus-gugus karboksil dan fosfat, disamping, sebagian kecil, juga melibatkan gugus hidroksil dan amina (Chojnacka, 2005).

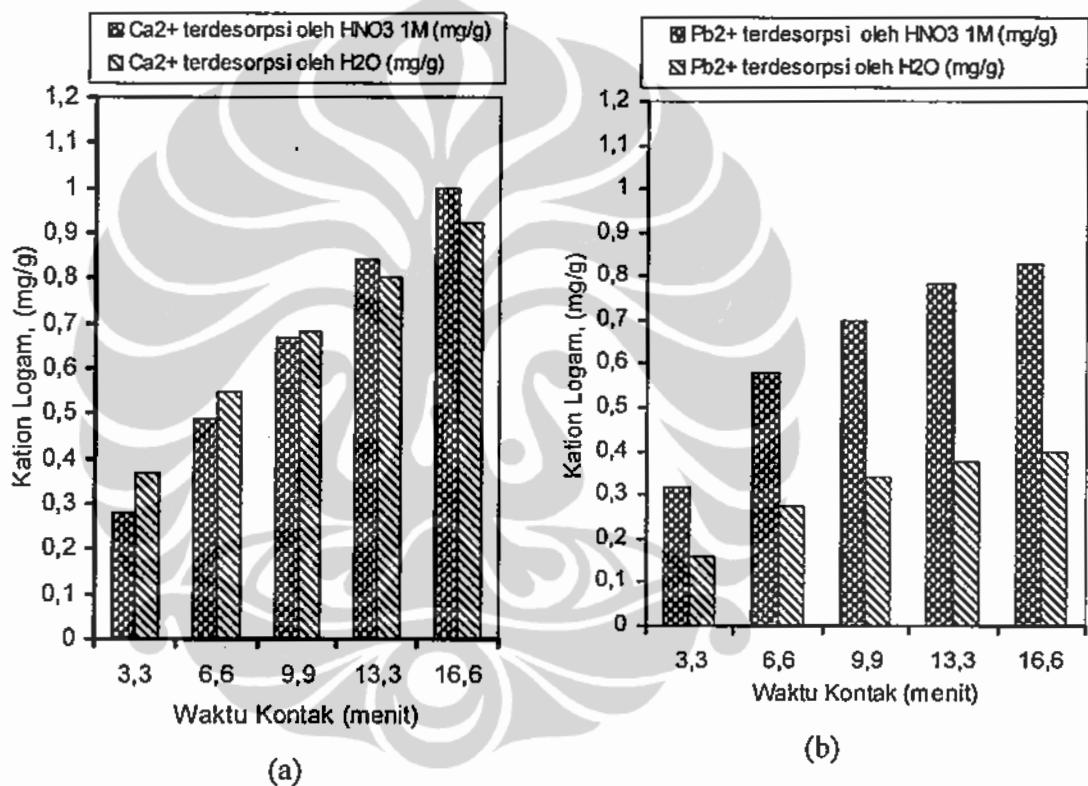
Kation  $Pb^{2+}$  yang bersifat asam *intermediate* diharapkan dapat membentuk ikatan yang lebih kuat dengan gugus fungsi yang berifat basa *intermediate* dalam biomassa seperti gugus amina dan amida, dibanding gugus karboksil dan hidrosil yang bersifat basa keras dan gugus karbonil yang bersifat basa lunak. Sementara kation  $Ca^{2+}$ , yang bersifat asam keras, diharapkan akan berikatan lebih kuat dengan gugus karboksil dan hidrosil yang bersifat basa keras dibandingkan dengan gugus amina dan amida, yang bersifat basa *intermediate*.

#### 4.10.2 Karakterisasi Desorpsi Kation $Ca^{2+}$ dan $Pb^{2+}$ Dengan Larutan $HNO_3$ 0,1 M dan $H_2O$

Karakterisasi desorpsi untuk perolehan kembali kation logam yang telah termuat dalam biomassa alga hijau *S. subsalsa* dengan larutan asam nitrat,  $HNO_3$  0,1 M dan air,  $H_2O$ , sebagai eluen, seperti terlihat pada Gambar 4.13, sedangkan data lengkapnya pada Lampiran 4.12.

Data yang diperoleh memperlihatkan bahwa elusi biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang memuat kation  $Ca^{2+}$  dengan larutan  $HNO_3$  0,1 M, menyebabkan terdesorpsinya kation  $Ca^{2+}$  sekitar 37,91% ( sebesar 0.997 mg dari 2.63 mg kation

$\text{Ca}^{2+}$  yang termuat dalam biomassa). Sementara elusi biomassa alga yang memuat kation  $\text{Pb}^{2+}$  dengan larutan  $\text{HNO}_3$  0,1 M, dapat mendesorpsi kation  $\text{Pb}^{2+}$  sekitar 28,10% (0.830 mg/g dari sekitar 2.955 mg/g kation  $\text{Pb}^{2+}$  yang teradsorpsi dalam biomassa). pH larutan masing-masing eluet naik dari pH 1,1 dan 1,2 menjadi pH 3,6 dan 3,5. Naiknya pH eluet diperkirakan terjadi karena pada pH rendah (konsentrasi  $\text{H}^+$  tinggi) sebagian pusat aktif yang ditinggalkan oleh kation awal menjadi terprotonasi, sehingga konsentrasinya  $\text{H}^+$  dalam larutan menurun.



Gambar 4.13. Pertukaran kation  $\text{Ca}^{2+}$  (pH 4, konsentrasi 150 ppm) dengan  $\text{HNO}_3$  1 M dan  $\text{H}_2\text{O}$  (1 g biomassa / 25 ml larutan, waktu kontak 60 menit, dengan laju alir 1,5 ml/mnt).

Elusi biomassa, masing-masing memuat kation  $\text{Ca}^{2+}$  dan kation  $\text{Pb}^{2+}$ , dengan  $\text{H}_2\text{O}$  menyebabkan terdesorpsinya masing-masing kation sebesar 34,75% untuk kation  $\text{Ca}^{2+}$  (0,914 mg/g dari 2,88 mg/g yang termuat dalam biomassa) dan hanya sekitar 15,56% untuk kation  $\text{Pb}^{2+}$  (sebesar 0,398 mg dari 2,557 mg yang termuat

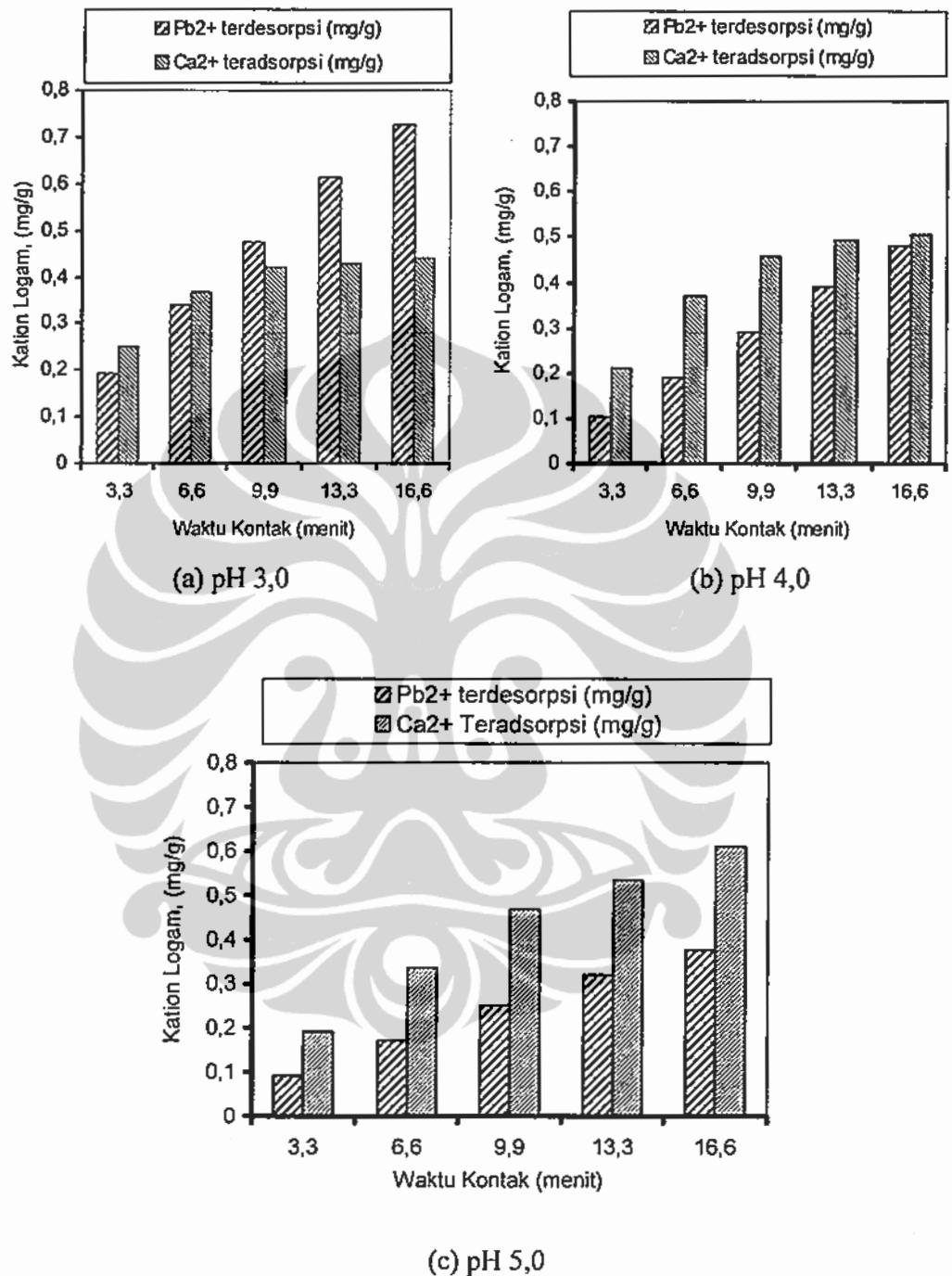
dalam biomassa). pH eluen  $H_2O$ , masing-masing, berubah dari pH 6,7 dan 6,8 menjadi pH 6,3 dan 6,2.

Hasil penelitian ini memperlihatkan bahwa desorpsi kation  $Ca^{2+}$  dengan larutan  $HNO_3$  dan  $H_2O$  relatif tidak berbeda (masing-masing 37,91% dan 34,75%), sedangkan desorpsi kation  $Pb^{2+}$  dengan larutan larutan  $HNO_3$  dan  $H_2O$  memperlihatkan hasil yang relatif berbeda (masing-masing 28,10% dan 15,56%), sehingga larutan  $HNO_3$  sebagai eluen pendesorpsi kation  $Pb^{2+}$  dari biosorben lebih efektif dibandingkan eluen  $H_2O$ . Fakta memperkuat kesimpulan bahwa interaksi antara kation  $Ca^{2+}$  (asam keras) dengan pusat aktif bersifat basa keras seperti gugus karboksilat, membentuk interaksi ionik, sehingga lebih mudah terionisasi, baik dalam pelarut  $H_2O$  atau larutan  $HNO_3$  0,1 M. Sedangkan kation  $Pb^{2+}$  (asam *intermediate*) akan berinteraksi lebih kuat dengan pusat aktif berupa gugus fungsi yang bersifat basa *intermediate*, seperti gugus amina dan amida, disamping dengan gugus fungsi yang bersifat basa keras, seperti gugus karboksil dan hidroksida, maupun gugus yang bersifat basa lemah, seperti gugus karbonil. membentuk komplek, sehingga relatif sulit terdesorpsi dengan eluen  $H_2O$  dibanding eluen larutan  $HNO_3$ .

#### 4.10.3 Pengaruh pH Eluen Terhadap Desorpsi Kation $Pb^{2+}$

Pengaruh pH larutan kation  $Ca^{2+}$ , sebagai eluen, terhadap desorpsi kation  $Pb^{2+}$ , seperti terlihat pada Gambar 4.14 (a-c), sedangkan data lengkap terlihat pada Lampiran 4.13.

Berdasarkan data yang diperoleh terlihat bahwa terdesorpsi kation  $Pb^{2+}$  dalam biosorben dan teradsorpsi kation  $Ca^{2+}$  dipengaruhi oleh pH larutan. Secara umum terlihat bahwa semakin tinggi pH larutan eluen maka kation  $Pb^{2+}$  terdesorpsi semakin berkurang, sebaliknya kation  $Ca^{2+}$  yang teradsorpsi semakin meningkat. Desorpsi kation  $Pb^{2+}$  relatif rendah saat pH eluen sama dengan pH optimum biosorpsi kation  $Pb^{2+}$  (sekitar pH 4,0). Pada pH 5,0 kemungkinan terjadi endapan timbal(II)hidroksida,  $Pb(OH)_2$ . Penyerapan kation  $Ca^{2+}$ , yang terdapat dalam eluen, lebih besar terjadi pada pH yang lebih tinggi (pH 5,0). Data ini memperkuat



Gambar 4.14. Pengaruh pH larutan kation  $\text{Ca}^{2+}$ , sebagai eluen, terhadap karakterisasi desorpsi kation  $\text{Pb}^{2+}$  ( 1g biomssa / 25 ml larutan, waktu kontak 60 menit, dengan laju alir 1,5 ml/mnt).

dugaan bahwa kation  $\text{Ca}^{2+}$  lebih cenderung berikatan ionik, karena pada pH yang lebih tinggi gugus fungsi dalam biomassa yang bersifat asam lemah, seperti gugus karboksilat, akan lebih dominan berbentuk anion, sehingga interaksi ionik antara kation  $\text{Ca}^{2+}$  dengan biomassa semakin meningkat. Berdasarkan data yang diperoleh terlihat bahwa peningkatan jumlah kation  $\text{Ca}^{2+}$  yang terserap, pada pH 4,0 dan 5,0 relatif tidak mempengaruhi jumlah kation  $\text{Pb}^{2+}$  yang terdesorpsi. Hal ini berarti bahwa gugus fungsi dalam biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang terlibat dalam biosorpsi masing-masing kation bersifat spesifik dan selektif. Menurut Chojnacka, (2005), keberadaan pusat aktif anion atau kation menyebabkan dinding sel alga bersifat amfoter, sehingga apakah gugus-gugus tersebut terprotonasi atau terdeprotonasi tergantung pada pH larutan.

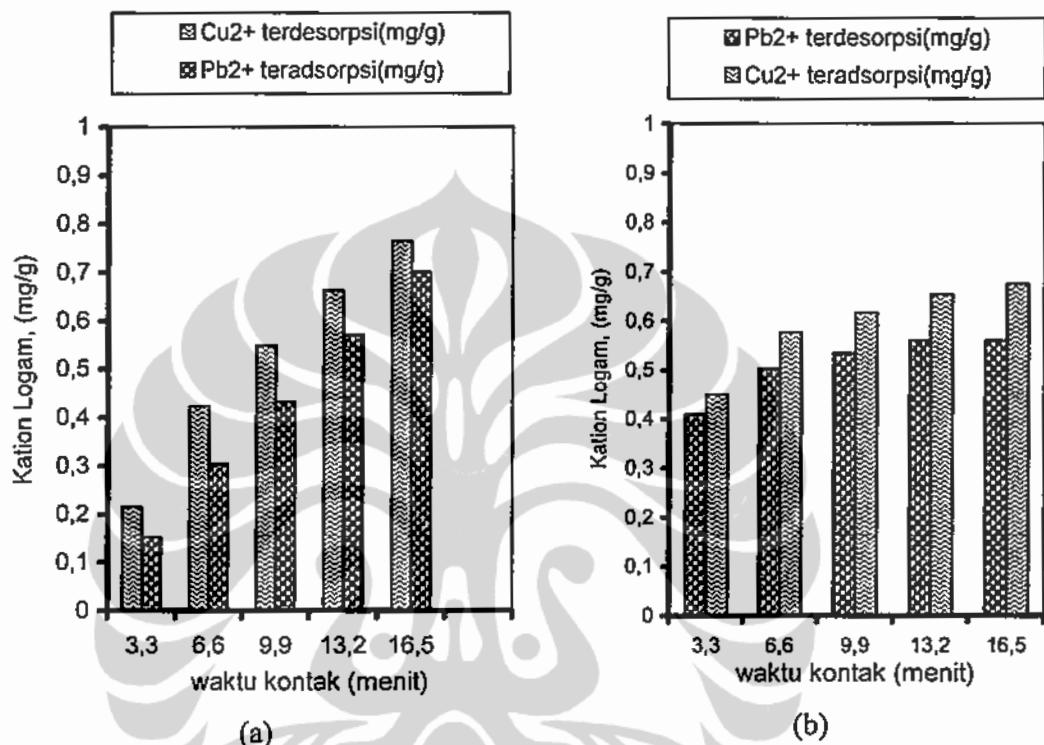
#### 4.10.4 Karakterisasi Pertukaran kation $\text{Pb}^{+2}$ dengan kation $\text{Cu}^{+2}$

Sifat selektifitas dan sifat pertukaran kation dari biomassa alga hijau *Spirogyra subsalsa*, sebagai biosorben, terhadap kation logam, khususnya kation  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  seperti terlihat pada Gambar 4.15, sedangkan data lengkap pada Lampiran 4.14.

Hasil yang diperoleh juga memperlihatkan sifat selektifitas dan kemungkinan terjadinya pertukaran kation dalam biomassa alga hijau *S. Subsalsa*. Berdasarkan data pada Gambar 4.15 (a) terlihat bahwa biomassa alga hijau *S. subsalsa*, yang telah memuat kation  $\text{Cu}^{2+}$  sebesar 0,874 mg (0,0138 mmol), setelah dielusi dengan larutan kation  $\text{Pb}^{2+}$  148 ppm (3,70 mg), menyebabkan kation  $\text{Cu}^{2+}$  terdesorpsi sebesar 0,764 mg (0,0120 mmol) atau sekitar 87,4%, sedangkan kation  $\text{Pb}^{2+}$  teradsorpsi sebesar 0,70 mg (0,0034 mmol). Perlakuan sebaliknya, pada Gambar 4.15 (b), dimana biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang memuat kation  $\text{Pb}^{2+}$  sebesar 0,80 mg dielusi dengan larutan kation  $\text{Cu}^{2+}$  120 ppm (mengandung sekitar 3,03 mg  $\text{Cu}^{2+}$ ), menyebabkan kation  $\text{Pb}^{2+}$  terdesorpsi sebesar 0,56 mg (sekitar 70%) dan pada saat yang sama kation  $\text{Cu}^{2+}$  teradsorpsi 0,68 mg.

Berdasarkan data yang diperoleh pada Gambar 4.15, dapat diambil kesimpulan bahwa kestabilan ikatan antara kation  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  dengan pusat aktif, berupa

gugus fungsi, yang terdapat dalam biomassa relatif hampir sama, yang ditunjukkan dengan persentase masing-masing kation terdesorpsi yang hampir sama (sekitar 87,4% dan 70% untuk masing-masing kation  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$ ).



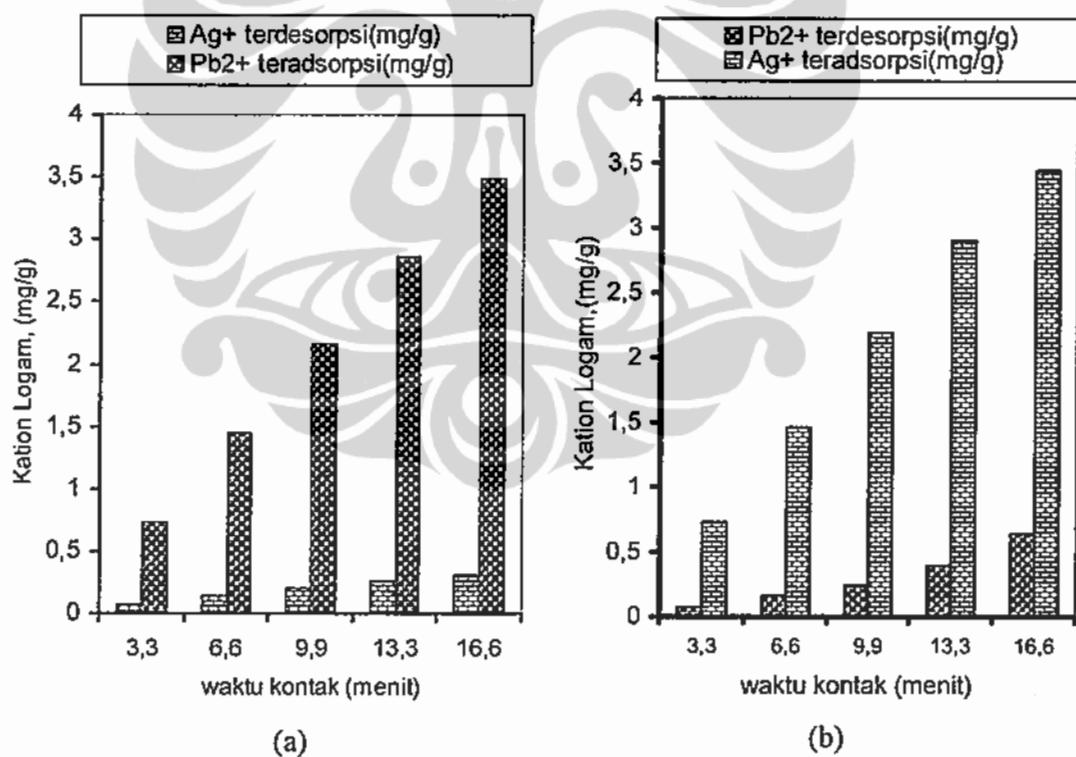
Gambar 4.15 Sifat selektifitas dan pertukaran kation biomassa alga hijau *S. subsalsa* termuat kation  $\text{Pb}^{2+}$ , dielusi dengan laruan  $\text{Cu}^{2+}$  (a) dan sebaliknya (b). (1,0 g biomassa, 25 ml larutan kation dengan konsentrasi 150 ppm, pH 4,0 dengan laju alir 1,5 mL/ menit).

Berdasarkan klasifikasi sifat asam Lewis, masing-masing kation  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  sama-sama bersifat asam *intermediate* akan berkompetisi membentuk ikatan yang stabil dengan gugus fungsi dalam biomassa yang bersifat basa kuat, seperti gugus amina dan amida atau dengan gugus yang bersifat basa keras, seperti gugus karboksil. Perbedaan jari-jari kation antara  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$ , masing-masing  $0,73 \text{ \AA}^{\circ}$  dan  $1,19 \text{ \AA}^{\circ}$ , diduga menyebabkan perbedaan kekuatan ikatan antara pusat aktif dalam biosorben dengan masing-masing kation, sehingga kation  $\text{Cu}^{2+}$  relatif lebih mudah terdesorpsi dibanding kation  $\text{Pb}^{2+}$ .

#### 4.10.5 Karakterisasi Pertukaran kation $Pb^{2+}$ dengan kation $Ag^+$

Sifat selektifitas dan pertukaran kation dari biosorben alga hijau *S. subsalsa* sangat terlihat pada proses biosorpsi dan desorpsi kation  $Pb^{2+}$  yang dibandingkan dengan kation  $Ag^+$ , seperti terlihat pada Gambar 4.16, sedangkan data lengkap pada Lampiran 4.15.

Berdasarkan data pada Gambar 4.16 (a) terlihat bahwa hanya sekitar 12,78% atau 0,317 mg (0,0029 mmol) kation  $Ag^+$  yang terdesorpsi dari 2,48 mg (0,023 mmol) kation  $Ag^+$  yang termuat dalam biosorben alga hijau *S. subsalsa*, ketika dielusi dengan larutan kation  $Pb^{2+}$  146 ppm (3,64 mg), sedangkan pada saat yang sama jumlah kation  $Pb^{2+}$  yang teradsorpsi sebesar 3,48 mg (0,0168 mmol).



Gambar 4.16 Sifat selektifitas dan pertukaran kation biomassa alga *S. subsalsa* termuat kation  $Pb^{2+}$ , dielusi dengan laruan kation  $Ag^+$  (a) dan sebaliknya (b).(1,0 g biomassa, 25 ml larutan kation dengan konsentrasi 150 ppm, pH 4,0 dengan laju alir 1,5 mL/menit

Sebaliknya, seperti pada Gambar 4.16 (b), elusi biosorben yang mengandung kation  $Pb^{2+}$  sebesar 3,34 mg (0,016 mmol) dengan larutan kation  $Ag^+$  145,5 ppm (3,64 mg), menyebabkan kation  $Pb^{2+}$  yang terdesorpsi sebesar 0,64 mg atau sekitar 19,16% dan kation  $Ag^+$  yang terkandung dalam eluen teradsorpsi sebesar 3,44 mg (0,0319 mmol).

Berdasarkan data yang diperoleh, dapat diambil kesimpulan bahwa biomassa alga hijau *S. Subsalsa* yang digunakan sebagai biosorben sangat bersifat selektif terhadap kedua kation  $Pb^{2+}$  dan  $Ag^+$ . Secara umum terlihat kedua kation relatif tidak berkompetisi antara yang satu dengan yang lain. Pada elusi biosorben yang memuat masing-masing kation dengan eluen lawannya, jumlah masing-masing kation  $Ag^+$  dan  $Pb^{2+}$  yang terdesorpsi berturut-turut hanya sebesar 12,78% dan 19,19%. Kuat dugaan, pada proses biosorpsi masing-masing kation  $Ag^+$  dan  $Pb^{2+}$  berinteraksi dengan biomassa melalui gugus fungsi atau pusat aktif yang berbeda. Kation  $Ag^+$ , yang bersifat asam lunak lebih mudah berinteraksi dengan gugus yang bersifat basa lunak, seperti gugus karbonil, tiol, dan tiosinat, sedangkan kation  $Pb^{2+}$  bersifat asam *intermediate*, sehingga dalam membentuk ikatan yang stabil dengan gugus fungsi yang bersifat basa *intermediate*, seperti gugus amina dan amida, sehingga kompetisi antara kedua kation relatif kecil. Faktor lain yang diduga berpengaruh adalah perbedaan bilangan oksidasi antara kedua kation, yang masing-masing berbilok +1 dan +2. Sedangkan jari-jari kation  $Ag^+$  sedikit lebih besar ( $1,26 \text{ \AA}^\circ$ ) dari jari-jari kation  $Pb^{2+}$  ( $1,19 \text{ \AA}^\circ$ ), sehingga ikatan kation  $Ag^+$  relatif lebih stabil dari ikatan kation  $Pb^{2+}$  dengan pusat aktif biosorben.

## 4.11 Kesimpulan dan Saran

### 4.11.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Berdasarkan spektra spektroskopi FTIR, dapat disimpulkan bahwa makromolekul penyusun biomassa alga hijau *S. subsalsa* murni mengandung gugus-gugus karboksilat, amina, amida, amino, karbonil dan hidroksil, disamping adanya senyawa silikon, belerang dan fosfor.

2. Biosorpsi sangat dipengaruhi oleh pH awal larutan, waktu kontak dan konsentrasi awal larutan.
3. Efisiensi biosorpsi logam meningkat dengan tajam pada kisaran pH antara 2,0 dan 3,0 kemudian optimum pada sekitar pH 4,0 untuk kation masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  dan  $Cr^{3+}$ . Sementara  $Cr^{6+}$ , yang terdapat dalam spesies  $Cr_2O_7^{2-}$ , penyerapan berkurang dengan naiknya pH.
4. Biosorpsi logam meningkat secara linier sebagai fungsi dari konsentrasi awal logam sampai konsentrasi sekitar 200 mg/L (0,97 mmol/L) untuk  $Pb^{2+}$ ; 150 mg/L (2,36 mmol/L) untuk  $Cu^{2+}$ , 150 mg/L (1,34 mmol/L) untuk  $Cd^{2+}$ ; 100 mg/L (1,54 mmol/L) untuk  $Zn^{2+}$  dan 50 mg/L (0,96 mmol/L) untuk  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ .
5. Perhitungan dengan persamaan isoterm Langmuir diperoleh kapasitas serapan maksimum biomassa alga *Spirogyra subsalsa* untuk masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  berturut-turut adalah 9,04 mg (0,044 mmol); 6,03 mg (0,095 mmol); 3,56 mg (0,032 mmol); 2,91 mg (0,045 mmol); 1,82 mg (0,035 mmol) dan 1,51 mg (0,029 mmol) per gram biomassa kering.
6. Proses biosorpsi berlangsung relatif cepat, dimana untuk masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  dan  $Zn^{2+}$  sekitar 87,5%; 99%; 94,7% dan 97,2% dari jumlah total logam yang terserap terjadi dalam selang waktu sekitar 5 menit. Sedangkan untuk  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ , selama selang waktu 10 menit, kation terserap hanya sekitar 37,4%; dan 21,9%.
7. Secara umum, untuk masing-masing kation, faktor ukuran partikel, kecepatan pengadukan dan pemanasan biosorben berpengaruh relatif kecil terhadap daya serap biomassa (berkisar antara 3 - 10 %).
8. Keberadaan masing-masing kation  $Cu^{2+}$  dan kation  $Ca^{2+}$  kation  $Pb^{2+}$  menyebabkan turunnya kapasitas serapan biomassa terhadap kation  $Pb^{2+}$ , Keberadaan masing-masing kation  $Pb^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$  masing-masing bersama dengan kation  $Cu^{2+}$  menyebabkan penurunan kapasitas serapan biomassa terhadap kation  $Cu^{2+}$ . Keberadaan masing-masing kation  $Cu^{2+}$  dan kation  $Ca^{2+}$ , masing-masing bersama-sama dengan kation  $Cd^{2+}$  (asam lunak) menyebabkan penurunan kapasitas serapan biomassa terhadap kation  $Cd^{2+}$

9. Hasil yang diperoleh memperlihatkan sifat selektifitas dan terjadinya pertukaran kation dalam biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang digunakan sebagai biosorben.

#### 4.11.2 Saran

Berdasarkan penelitian penelitian yang telah dilakukan, maka dikemukakan saran-saran sebagai berikut :

1. Melakukan studi regenerasi terhadap biomassa algat mat telah digunakan sehingga dapat digunakan kembali sebagai biosorben.
2. Melakukan penelitian lebih lanjut dengan mengamobilisasi biomassa menggunakan polimer tertentu.
3. Melakukan penelitian lebih lanjut yang untuk mempelajari mekanisme reaksi antara kation dengan gugus fungsi tertentu pada proses biosorpsi.
4. Melakukan penelitian lebih lanjut untuk memperoleh model reaktor untuk skala laboratorium dan mengaplikasikan pada sampel riil.

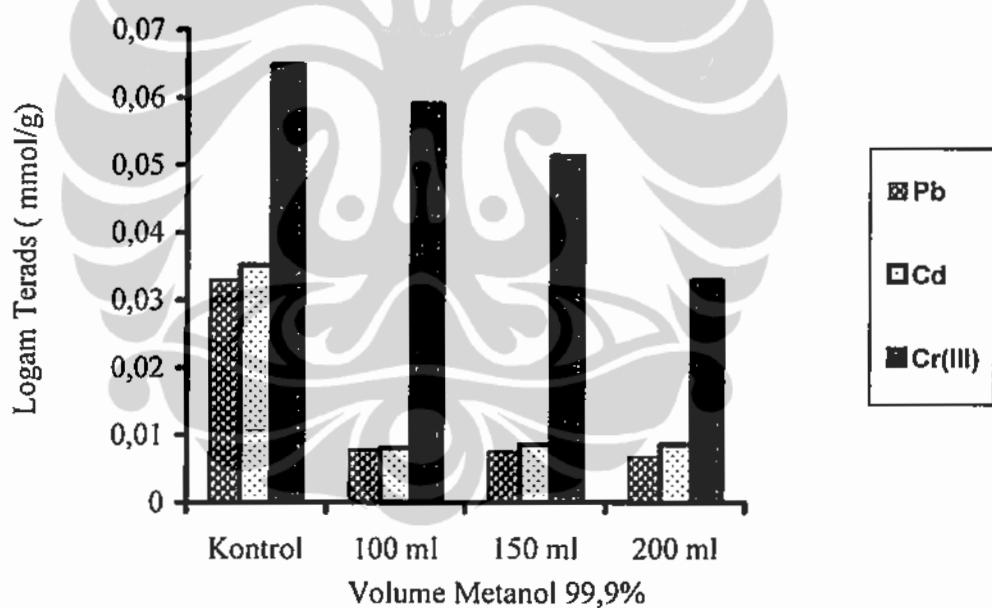
## BAB 5

### KARAKTERISASI DAN OPTIMASI BIOSORPSI LOGAM OLEH BIOMASSA ALGA *Spirogyra subsalsa* YANG DIPERLAKUKAN DENGAN REAGEN PEMODIFIKASI GUGUS FUNGSI

#### 5.1 Optimasi Pemodifikasi Gugus Fungsi

##### 5.1.1 Reagen metanol

Pengaruh perlakuan biomassa alga hijau *S. subsalsa* dengan beragam volume metanol 99,8% terhadap kapasitas serapan biomassa pada masing-masing kation  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cr}^{3+}$  ditampilkan pada Gambar 5.1 dan data selengkapnya pada Lampiran 5.1



Gambar 5.1 Pengaruh pemodifikasi gugus fungsi karboksil terhadap serapan biomassa alga hijau *S. subsalsa*

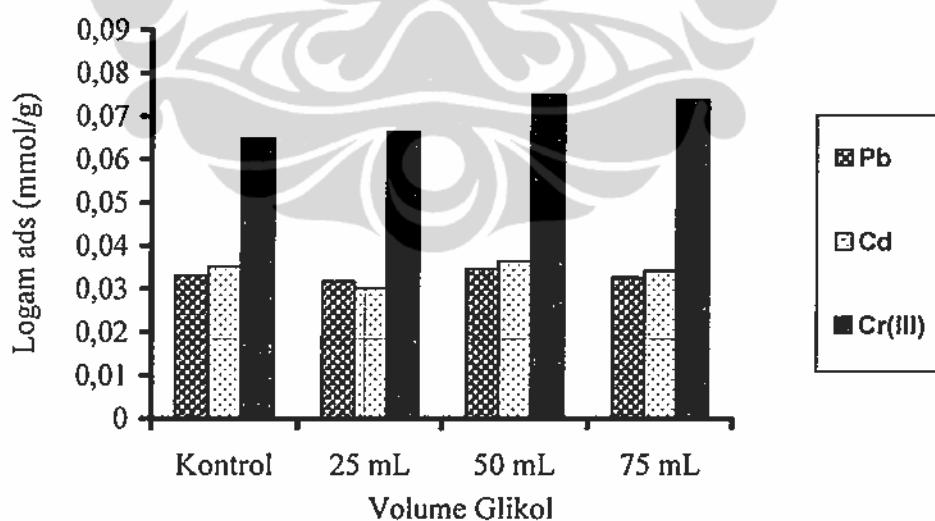
Data yang diperoleh memperlihatkan bahwa perlakuan sejumlah biomassa dengan 100 mL metanol, sebagai pemodifikasi gugus karboksil yang bersifat basa keras, menyebabkan turunnya kapasitas serapan biomassa terhadap kation  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  masing-masing sekitar 76,3% dan 76,9%, sedangkan peningkatan volume metanol berikutnya relatif tidak lagi mempengaruhi kapasitas serapan biomassa. Sementara

daya serap biomassa terhadap kation  $\text{Cr}^{3+}$  berkurang sebanding dengan peningkatan volume metanol yang digunakan, yaitu sekitar 8,9% sampai 49,3%.

Penurunan daya serap biomassa alga hijau *S. subsalsa* terhadap masing-masing kation diduga karena perubahan gugus karboksilat, yang dapat membentuk pusat aktif bermuatan negatif, menjadi gugus ester. Sementara kation  $\text{Cr}^{3+}$ , yang bersifat asam keras akan berinteraksi kuat dengan gugus karboksil yang bersifat basa keras, penyerapannya berkurang sebanding dengan berkurangnya gugus karboksil dalam bimassa. Berdasarkan data ini masing-masing kation  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  lebih dominan berinteraksi elektrostatik dibanding katiobn kation  $\text{Cr}^{3+}$ .

### 5.1.2 Reagen glikol

Pengaruh perlakuan biomassa alga hijau *S. subsalsa* dengan beragam volume glikol (1,2 etanadiol) terhadap kapasitas serapan biomassa pada masing-masing kation  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cr}^{3+}$  seperti pada Gambar 5.2 dan data selengkapnya pada Lampiran 5.2.



Gambar 5.2 Pengaruh pemodifikasi gugus fungsi karbonil terhadap serapan biomassa alga hijau *S. subsalsa*

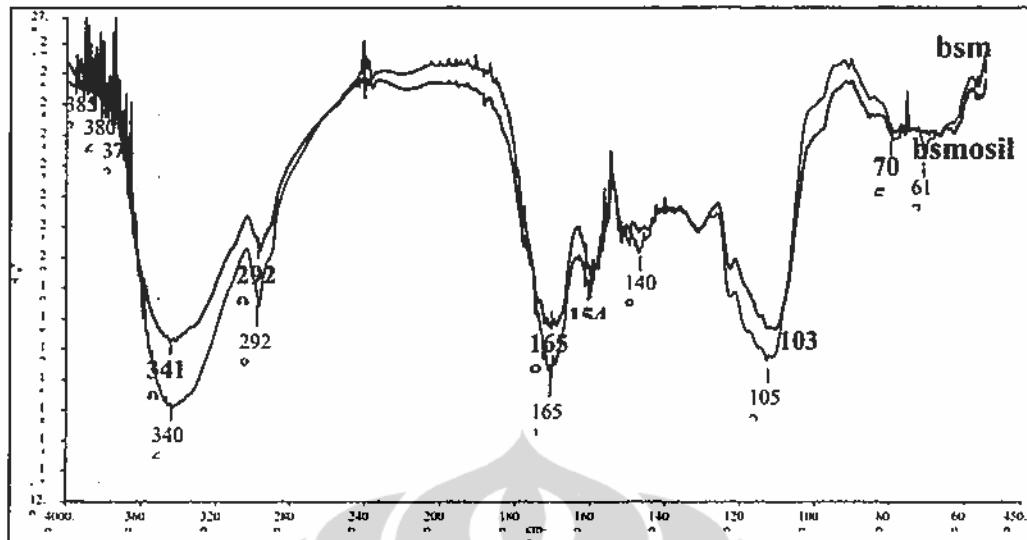
Berdasarkan data yang diperoleh terlihat bahwa kapasitas serapan biomassa yang tidak dimodifikasi terhadap masing-masing kation  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cr}^{3+}$  berturut-turut 0,033 mmol, 0,035 dan 0,073 mmol per gram biomassa. Setelah biomassa

diperlakukan dengan 75 mL glikol, daya serap biomassa terhadap masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  dan  $Cr^{3+}$  relatif tidak berubah, yaitu 0,032 mmol, 0,034 mmol dan 0,074 mmol per gram biomassa. Data tersebut menunjukkan bahwa, pada kondisi perlakuan ini, gugus karbonil dalam biomassa memegang peranan yang tidak terlalu besar pada proses biosorpsi kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  dan  $Cr^{3+}$ . Perlu dipelajari kondisi optimum untuk mempelajari peranan gugus karbonil dalam proses biosorpsi, khususnya untuk kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  dan  $Cr^{3+}$ .

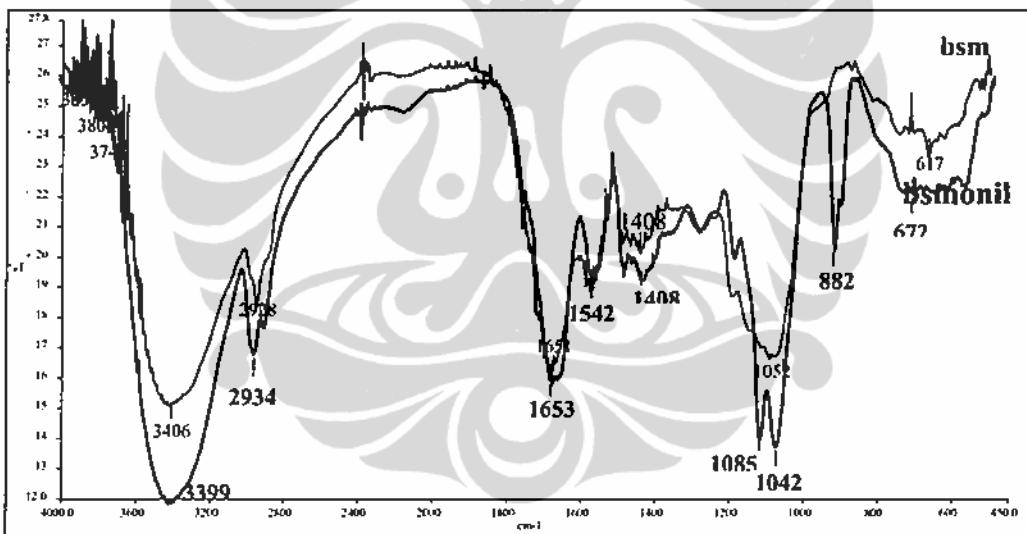
## 5.2 Karakterisasi FTIR Biomassa Alga *Spirogyra subsalsa* yang Diperlakukan Dengan Reagen Pemodifikasi Gugus Fungsi

Karakterisasi FTIR gugus fungsi biomassa alga hijau *Spirogyra subsalsa* yang diperlakukan dengan masing-masing reagen pemodifikasi gugus fungsi, yaitu metanol, glikol dan campuran asam formiat dengan formaldehid, untuk memodifikasi gugus karboksil, karbonil dan amina, yang masing-masing dibandingkan dengan biomassa murni, sebagaimana terlihat pada Gambar 5.3 sampai dengan Gambar 5.5 dan hubungannya dengan frekuensi dan transmitans infrared terangkum dalam Lampiran 5.3.

Secara umum terdapat beberapa perubahan spektra FTIR biomassa alga *S. subsalsa* yang diperlakukan dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi bila dibandingkan dengan spectra FTIR biomassa murni. Perubahan umumnya terjadi pada ketajaman pita serapan dan pergeseran pita frekuensi. Spektra FTIR biomassa alga *S. subsalsa* yang telah diperlakukan dengan methanol 99,8%, yang merupakan reagen pemodifikasi gugus karboksil membentuk suatu ester (Gambar 5.3), memperlihatkan turunnya intensitas serapan di daerah  $1658\text{ cm}^{-1}$ , yang merupakan uluran kelat  $C=O$  gugus ion karboksilat, turunnya secara signifikan intensitas serapan pada daerah  $1408\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan tekukan O-H tekukan C-O-H,  $C=O$  dan C-O gugus karboksilat dan terjadi peningkatan intensitas serapan dan pergeseran serapan di daerah  $1052\text{ cm}^{-1}$  ke daerah  $1035\text{ cm}^{-1}$ , yang mengindikasikan adanya pita uluran -C-O dan pita O-C-C dari gugus ester. Perubahan spektrum FTIR di atas mendukung terjadinya perubahan gugus karboksilat menjadi gugus ester.



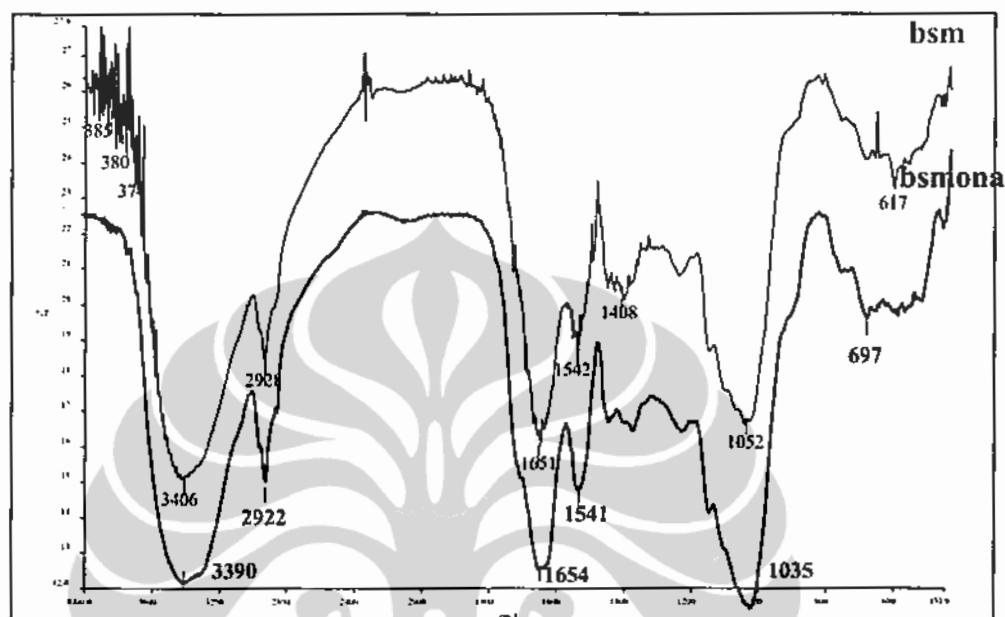
Gambar 5.3 Spektrum FTIR biomassa alga hijau *S. subsalsa* murni (*bsm*) dan biomassa yang diperlakukan dengan metanol (*bsmosil*)



Gambar 5.4 Spektrum FTIR biomassa alga hijau *S. subsalsa* murni (*bsm*) dan biomassa yang diperlakukan dengan glikol (*bsmonil*)

Spektrum FTIR biomassa alga *S. subsalsa* yang telah diperlakukan dengan glikol, yang merupakan reagen pemodifikasi gugus karbonil membentuk dioksolan (Gambar 5.4), memperlihatkan pergeseran dan perubahan intensitas serapan di daerah 1052 cm<sup>-1</sup> menjadi 1085 cm<sup>-1</sup> dan 1042 cm<sup>-1</sup> dan pita di daerah 1160 cm<sup>-1</sup> intensitasnya meningkat, yang merupakan daerah uluran -C-O gugus eter. Terjadi pergeseran pita pada 1651 cm<sup>-1</sup> menjadi 1658 cm<sup>-1</sup>, yang merupakan uluran kelat C=O dari gugus keton. Pita serapan di daerah 2928 cm<sup>-1</sup>, yang merupakan pita

uluran C-H gugus gugus CH, CH<sub>2</sub> dan CH<sub>3</sub>, bergeser ke daerah 2934 cm<sup>-1</sup> dan intensitasnya meningkat. Perubahan spektra FTIR di atas mendukung terjadinya perubahan gugus keton menjadi suatu dioksolan.



Gambar 5.5 Spektrum FTIR biomassa alga hijau *S. subsalsa* murni (*bsm*) dan biomassa yang diperlakukan dengan campuran asam formiat dan formaldehida (*bsmona*)

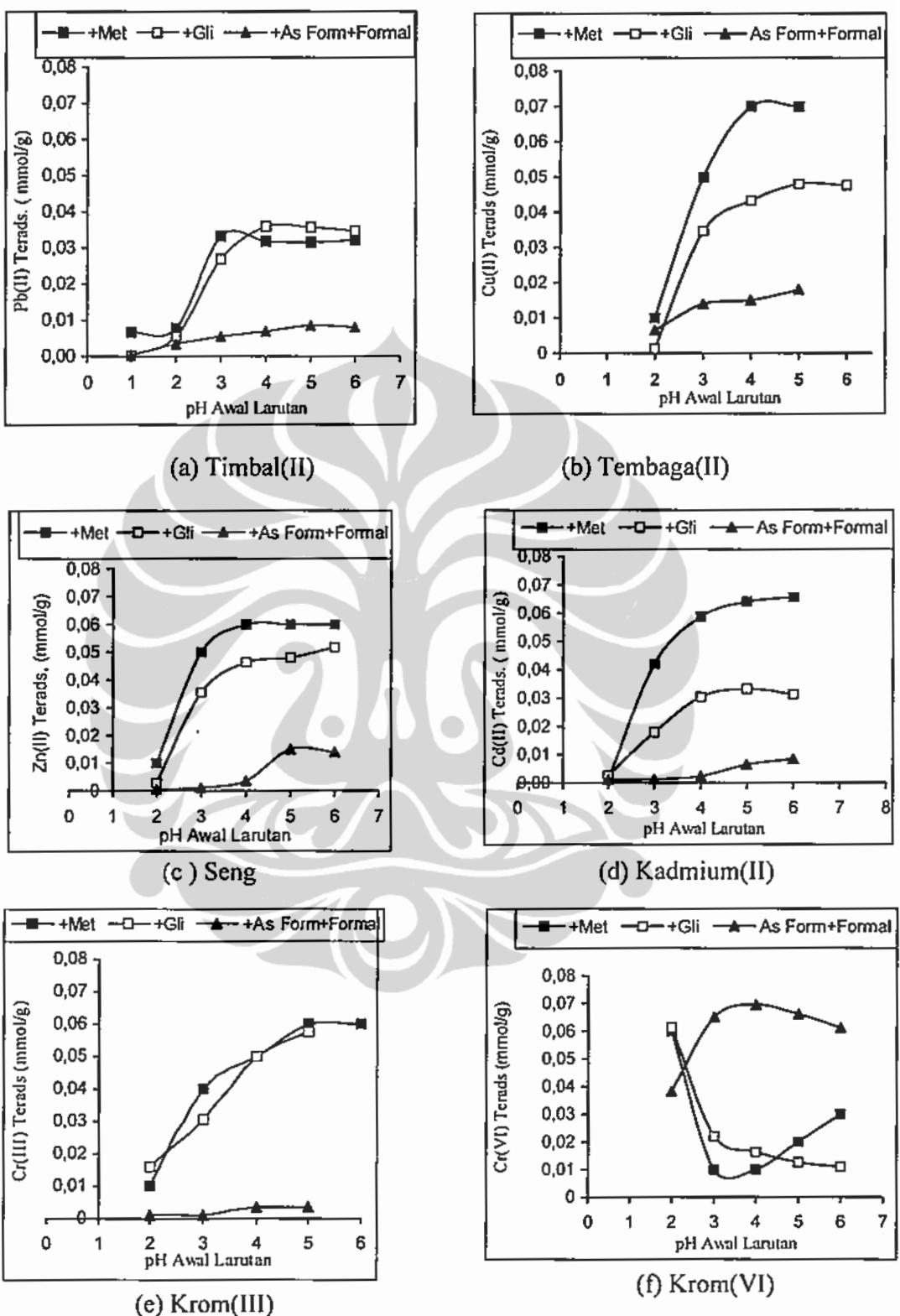
Spektrum FTIR biomassa alga *S. subsalsa* yang telah diperlakukan dengan campuran asam formiat dengan formaldehid, yang merupakan reagen pemodifikasi gugus amina (Gambar 5.5), memperlihatkan terjadinya perubahan intensitas serapan pada daerah 3406 cm<sup>-1</sup> yang bergeser ke 3390 cm<sup>-1</sup>, yang merupakan uluran <sub>as</sub>-NH amida dan uluran C-N amina. Pita serapan pada daerah 2928 cm<sup>-1</sup> bergeser ke 2922 cm<sup>-1</sup>, yang memperlihatkan uluran C-H (gugus CH, CH<sub>2</sub> dan CH<sub>3</sub>), pita serapan pada daerah 1542 cm<sup>-1</sup> bergeser ke 1541 cm<sup>-1</sup> dengan intensitas yang meningkat, mengindikasikan tekukan NH dan NH<sub>2</sub> (pita amida II), pita serapan pada daerah 1408 cm<sup>-1</sup> bergeser ke 1406 cm<sup>-1</sup> N-CO- gugus amida, sedangkan pita serapan pada 1052 cm<sup>-1</sup> bergeser ke 1035 cm<sup>-1</sup> mengindikasikan adanya uluran C-N gugus amina alifatik. Pita serapan pada daerah 697 cm<sup>-1</sup> dapat mengindikasikan kibasan NH keluar-bidang (Pita Amida II). Perubahan spektrum

FTIR di atas mendukung terjadinya perubahan suatu amina primer menjadi amina tersier.

### 5.3 Pengaruh pH Larutan Terhadap Karakteristik Biosorpsi Biomassa yang Diperlakukan Dengan Reagen Pemodifikasi Gugus Fungsi Terhadap Masing-masing Kation $Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Cr^{3+}$ dan $Cr^6$

Pengaruh pH awal larutan terhadap daya serap biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang diperlakukan dengan metanol sebagai pemodifikasi gugus karboksil (*bsmosil*), glikol sebagai pemodifikasi gugus karbonil (*bsmonil*) dan campuran asam formiat dan formaldehid sebagai pemodifikasi gugus amina (*bsmona*) terhadap masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^6$  seperti pada Gambar 5.6 (a-f) dan data lengkapnya pada Lampiran 5.4.

Dari data yang diperoleh terlihat bahwa serapan masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^6$  oleh biomassa yang diperlakukan dengan reagen pemodifikasi sangat dipengaruhi oleh pH awal laruan, sama seperti biomassa murni. Berdasarkan data biosorpsi masing-masing kation oleh biomassa yang dimodifikasi bila dibandingkan dengan biomassa murni, dapat disimpulkan bahwa secara umum daya serap optimum terjadi pada pH yang lebih tinggi, yaitu pada kisaran pH 4-5, kecuali pada biosorpsi kation  $Pb^{2+}$  oleh *bsmosil*, yang terjadi pada pH yang lebih rendah (pH 3). Karakteristik biosorpsi ion  $Cr^{6+}$ , oleh *bsmosil* meningkat kembali pada pH diatas 4, sedang oleh *bsmonil* relatif tidak berubah yaitu pada pH 2,0. Perubahan karakteristik biosorpsi yang signifikan terjadi pada biosorpsi ion  $Cr^{6+}$  oleh *bsmona*, dimana penyerapan meningkat sampai pada pH 4,0 kemudian cenderung turun kembali pada pH yang lebih tinggi. Secara umum, daya serap biomassa yang diperlakukan dengan campuran asam formiat dan formaldehid (*bsmona*) terhadap kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  dan  $Cr^{3+}$  jauh lebih rendah dibanding daya serap biomassa yang lain (*bsmosil* dan *bsmonil*) sedangkan



Gambar 5.6 Pengaruh konsentrasi larutan terhadap karakteristik biosorpsi biomassa alga hijau *S. subsalsa* diperlakukan dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi

daya serap biomassa *bsmosil* terhadap semua logam relatif besar dibanding daya serap biomassa *bsmonil* dan *bsmona*. Karakteristik daya serap biomassa *bsmonil* terhadap masing kation relatif tidak berubah.

Perlakuan biomassa dengan metanol menyebabkan gugus karboksil berubah menjadi ester, dimana gugus –O-H berubah menjadi –O-R, sedangkan pada senyawa yang baru masih terdapat gugus karbonil yang mengandung atom oksigen, sehingga interaksi kation logam dengan biomassa masih relatif 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 berkurang. Semakin naik pH, pusat aktif yang netral atau bermuatan negatif, akan bertambah, sehingga logam yang terserap meningkat. Demikian sebaliknya biosorpsi ion  $Cr^{6+}$ , yang dalam larutan terdapat sebagai anion  $Cr_2O_7^{2-}$ , biosorpsi akan berkurang sejalan dengan berkurangnya pusat aktif yang bermuatan positif. Terjadi perubahan karakteristik yang signifikan pada proses biosorpsi ion  $Cr^{6+}$  oleh biomassa *bsmona*, dimana daya serap meningkat sampai pH 4 kemudian turun pada pH yang lebih tinggi.

Menurut Deng (2005), telah meneliti biosorpsi Cr(VI) menggunakan biomassa *Penicillium chrysogenum* yang dimodifikasi dengan polietilenimina (PEI), untuk meningkatkan muatan positif pada permukaan biomassa. Hasil XPS memperifikasi adanya Cr(III) pada permukaan biomassa yang diperlakukan pada pH 2,5-10,5. Hal ini diduga sebagian anion Cr(VI) telah direduksi menjadi Cr(III) selama proses biosorpsi. Mekanisme reaksi, yang meliputi interaksi elektrostatik, pembentukan kelat dan pengendapan ditemukan terjadi selama penyerapan krom pada biomassa yang dimodifikasi dengan PEI.

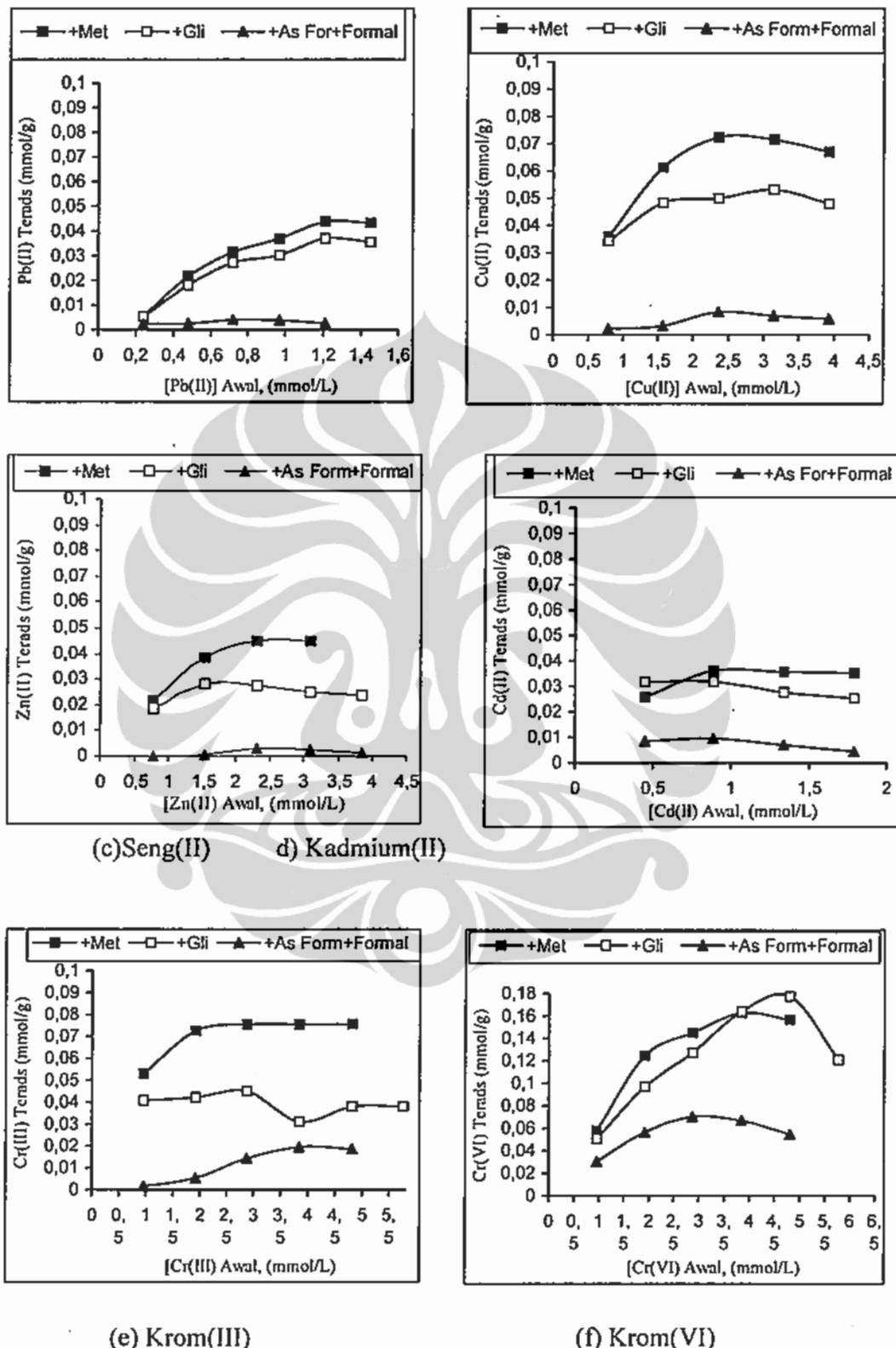
#### 5.4 Pengaruh Konsentrasi Larutan Terhadap Serapan Biomassa yang Diperlakukan Dengan Reagen Pemodifikasi Gugus Fungsi

Pengaruh konsentrasi kation logam dalam larutan terhadap daya serap biomassa alga *S. subsalsa* yang diperlakukan dengan reagen metanol (*bsmosil*), reagen glikol (*bsmonil*), dan campuran asam formiat dengan formaldehid (*bsmona*) masing-masing untuk memodifikasi gugus karboksil, karbonil dan amina, seperti terlihat Gambar 5.7 (a-f), sedangkan data selengkapnya pada Lampiran 5.5.

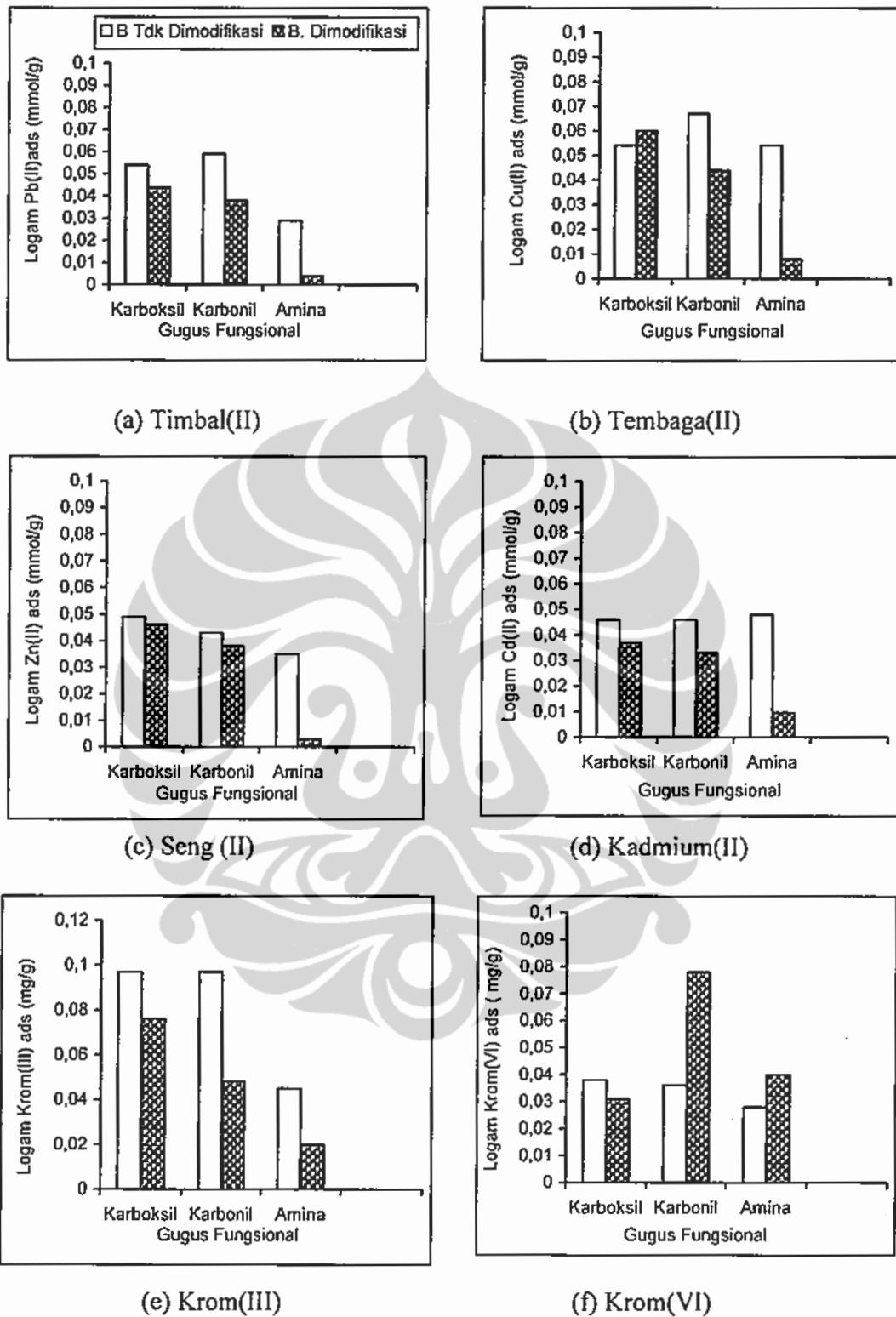
Dari data yang diperoleh terlihat bahwa daya serap biomassa alga *S. subsalsa* yang diperlakukan dengan reagen metanol (*bsmosil*), reagen glikol (*bsmonil*), dan campuran asam formiat dengan formaldehid (*bsmona*) masing-masing untuk memodifikasi gugus karboksil, karbonil dan amina, sangat dipengaruhi oleh konsentrasi kation logam dalam larutan. Secara umum, jumlah masing-masing kation logam  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  yang terserap meningkat relatif tajam dengan bertambahnya konsentrasi kation dalam larutan. Setelah masing-masing kation logam yang terserap mencapai optimum, maka peningkatan konsentrasi kation lebih lanjut relatif tidak lagi meningkatkan kapasitas serapan biomassa karena telah tercapai kesetimbangan dalam sistem.

Kapasitas serapan optimum (dalam mmol/L) biomassa yang diperlakukan dengan reagen pemodifikasi terhadap masing-masing kation tercapai pada konsentrasi larutan yang hampir sama dengan konsentrasi larutan pada biomassa murni, kecuali untuk kation  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$ , yang daya serap optimum terjadi pada konsentrasi larutan yang lebih tinggi. Pengaruh konsentrasi kation terhadap peningkatan daya serap biomassa lebih terlihat pada biosorpsi kation  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  oleh biomassa *bsmosil* dan *bsmonil*, sedangkan pada biosorpsi kation  $\text{Cd}^{2+}$  kesetimbangan telah tercapai pada konsentrasi yang relatif lebih rendah. Pelakuan biomassa dengan campuran asam formiat dan formaldehid, sebagai reagen pemodifikasi gugus amina, memperlihat penurunan daya serap yang lebih besar dibanding biomassa *bsmosil* dan *bsmonil*.

Perubahan daya serap biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang diperlakukan dengan reagen metanol, glikol, dan campuran asam formiat dengan formaldehid terhadap



Gambar 5.7 Pengaruh konsentrasi larutan terhadap biosorpsi biomassa alga hijau *S. subsalsa* diperlakukan dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi



Gambar 5.8 Perubahan daya serap biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang diperlakukan dengan reagen pembedakan gugus fungsi bila dibandingkan dengan daya serap biomassa murni.

masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  dan dibandingkan dengan daya serap biomassa murni disajikan pada Gambar 5.8 dan rangkumannya dalam Tabel 5.1. Berdasarkan data yang diperoleh dapat dambil beberapa kesimpulan sebagai berikut: (1) secara umum, perlakuan biomassa dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi menyebabkan turunnya kapasitas serapan biomassa,

Tabel 5.1. Rangkuman perubahan daya serap biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang diperlakukan dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi jika dibandingkan dengan daya serap bimassa murni.

Biomassa	Perubahan daya serap kation logam (%)					
	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Cd^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cr^{3+}$	$Cr^{6+}$
<i>bsmosil</i>	turun 19,33	naik 10,46	turun 20,58	turun 6,87	turun 22,02	turun 16,84
<i>bsmonil</i>	turun 37,45	turun 34,89	turun 27,18	turun 11,79	turun 50,40	naik 116,5
<i>bsmona</i>	turun 91,27	turun 85,39	turun 79,96	turun 91,30	turun 55,91	naik 41,78

Keterangan:

*bsmosil* : biomassa yang diperlakukan dengan metanol, pemodifikasi gugus karboksil  
*bsmonil* : biomassa yang diperlakukan dengan glikol, pemodifikasi gugus karbonil  
*bsmona* : biomassa yang diperlakukan dengan campuran asam formiat dan formaldehid.

kecuali perlakuan biomassa dengan metanol menyebabkan naiknya daya serap biomassa terhadap kation  $Cu^{2+}$  dan perlakuan biomassa masing-masing dengan glikol dan campuran asam formiat dan formaldehid menyebabkan naiknya daya serap biomassa terhadap ion  $Cr^{6+}$ , yang dalam larutan terdapat dalam bentuk anion  $Cr_2O_7^{2-}$ . Hasil ini membuktikan bahwa masing-masing gugus fungsi karboksil, karbonil dan amina sangat berperan dalam proses biosorpsi masing-masing kation; (2) perlakuan biomassa dengan metanol, sebagai pemodifikasi gugus karboksil, menyebabkan penurunan daya serap biomassa yang relatif lebih kecil dibandingkan penurunan daya serap biomassa yang diperlakukan dengan glikol dan campuran asam formiat dan formaldehid, malahan daya serap terhadap kation  $Cu^{2+}$  justru meningkat. Berdasarkan hasil ini dapat disimpulkan bahwa interaksi polar dan pembentukan kompleks lebih dominan dibandingkan interaksi

elektrostatik, sehingga perubahan gugus karboksilat menjadi gugus pengaruhnya relatif tidak besar. Peningkatan daya serap biomassa *bsmosil* terhadap kation Cu<sup>2+</sup> diduga karena ukuran ion yang relatif kecil dibanding kation lain, menyebabkan interaksi polar yang lebih kuat dibanding kation lain. Menurut Schiewer (2000), kation-kation logam yang terikat kuat pada biomassa seperti kation Cu<sup>2+</sup> kurang dipengaruhi oleh kekuatan ion.

Peningkatan daya serap biomassa yang diperlakukan masing-masing dengan glikol dan campuran asam formiat dan formaldehid, sebagai pemodifikasi gugus karbonil dan amina, terhadap ion Cr<sup>6+</sup> diduga karena pada pH optimum (pH = 2) terjadi protonasi gugus fungsi dipermukaan sel biomassa, karena biomassa masih mengandung gugus karboksilat, atom oksigen pada dioksolan dan atom nitrogen pada amina tersier. Park (2005), mengajukan dua kemungkinan mekanisme biosorpsi ion Cr<sup>6+</sup> dalam larutan oleh biomassa mati, yaitu mekanisme I (reduksi langsung), dimana ion Cr<sup>6+</sup> direduksi langsung menjadi ion Cr<sup>3+</sup> dalam fasa cair akibat kontak dengan gugus biomassa yang bersifat elektron donor, yaitu gugus yang mempunyai nilai potensial reduksi lebih rendah dari ion Cr<sup>6+</sup> (+1,3 V). Mekanisme II (reduksi tidak langsung), yang terjadi melalui 3 tahap, yaitu (1) terikatnya ion Cr<sup>6+</sup> (dalam bentuk anion) pada gugus yang bermuatan positif pada permukaan dinding sel biomassa; (2) reduksi Cr<sup>6+</sup> menjadi ion Cr<sup>3+</sup> oleh gugus fungsi elektron donor dan (3) pelepasan ion Cr<sup>3+</sup> ke dalam fase cair akibat gaya tolak elektrostatis gugus yang bermuatan positif dan ion Cr<sup>3+</sup> dapat terikat melalui kompleksasi dengan gugus terdekat yang cocok.

## 5.5 Kesimpulan dan Saran

### 5.5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Perlakuan biomassa alga *S. subsalsa* dengan methanol, glikol dan campuran asam formiat dengan formaldehid, yang masing-masing sebagai reagen pemodifikasi gugus karboksilat, karbonil dan amina, secara umum menyebabkan turunnya kapasitas serapan biomassa untuk masing-masing

kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ , dan terjadi pengecualian untuk  $Cu^{2+}$ , pada biomassa yang diperlakukan dengan methanol (modifikasi gugus karboksil) dan ion  $Cr^{6+}$ , pada biomassa yang diperlakukan dengan glikol dan campuran asam formiat dengan formaldehid (masing-masing modifikasi gugus karbonil dan gugus amina), terjadi peningkatan kapasitas serapan masing-masing 10,46%; 116,6,50% dan 41,78%;

2. Biomassa yang diperlakukan dengan campuran asam formiat dan formaldehid, untuk memodifikasi gugus amina, memperlihatkan penurunan kapasitas serapan yang sangat tajam untuk masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  dan  $Cr^{3+}$ , yaitu masing-masing 91,27; 85,39; 79,96; 91,30 dan 55,91%. kecuali terhadap ion  $Cr^{6+}$ , yang dalam larutan terdapat dalam bantuk  $Cr_2O_7^{2-}$ , justru terjadi kenaikan kapasitas serapan, yaitu 41,78%.

### 5.5.2 Saran

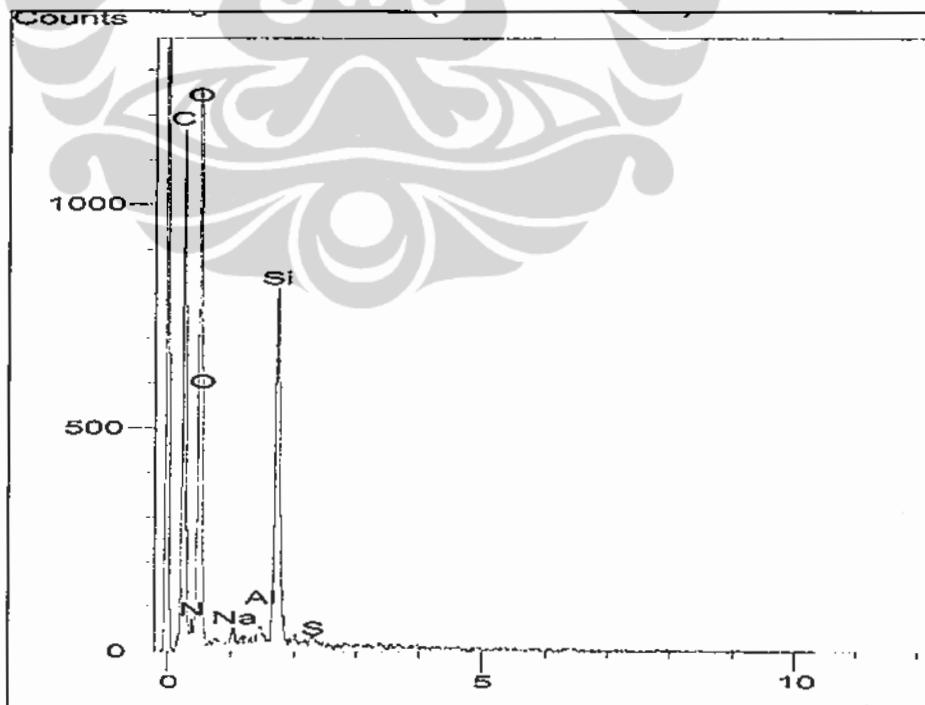
1. Perlu dipelajari peranan gugus fungsi lain seperti sulfohidril, tiol dan gugus lain yang diperkirakan terlibat dalam proses biosorpsi.
2. Perlu diteliti mekanisme reaksi antara masing-masing kation dengan masing-masing gugus fungsi menggunakan makromolekul murni yang mengandung gugus fungsi yang diteliti, sebagai model.

## BAB 6

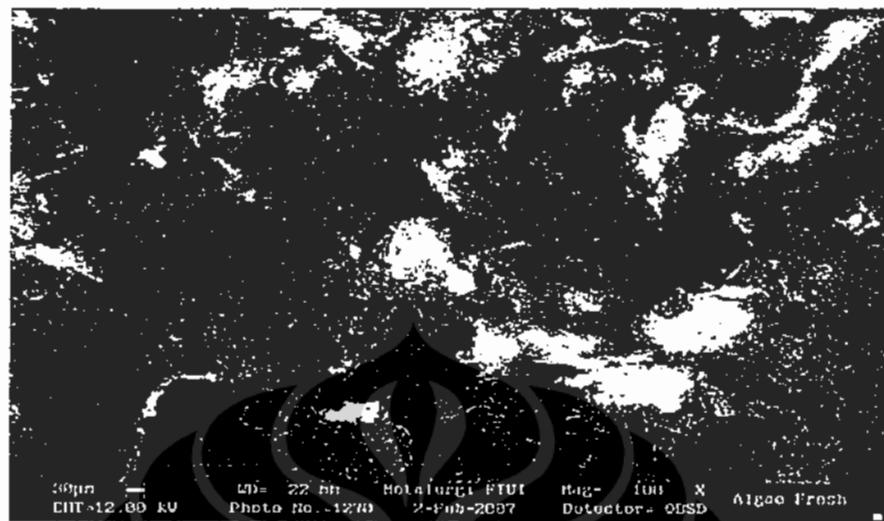
### KARAKTERISASI DAN OPTIMASI BIOSORPSI ION LOGAM OLEH BIOMASSA ALGA *Spirogyra subsalsa* YANG DIAMOBILISASI

#### 6.1 Karakterisasi SEM dan EDX Biomassa ALGA *Spirogyra subsalsa* Teramobilisasi

Analisis semi-kuantitatif (EDX) unsur utama penyusun biosorben, yang merupakan sel biomassa kering alga hijau *S. subsalsa* yang diamobilisasi dengan natrium silikat (*bsamob*), seperti pada Gambar 6.1, sedangkan data lengkap pada Tabel 6.1. Morfologi permukaan biomassa murni (*bsm*) dibandingkan dengan *bsamob*, yang diamati dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) seperti terlihat masing-masing pada Gambar 6.2 dan Gambar 6.3



Gambar 6.1 Analisis semi-kuantitatif (EDX) unsur utama penyusun biosorben, yang merupakan sel biomassa kering alga hijau *S. subsalsa* yang diamobilisasi dengan natrium silikat (*bsamob*).



Gambar 6.2 Gambar SEM yang memperlihatkan morfologi permukaan biomassa kering alga hijau *S. subsalsa* murni (bsm).



Gambar 6.3 Gambar SEM yang memperlihatkan morfologi permukaan biosorben, yang merupakan sel biomassa kering alga hijau *S. subsalsa* yang diamobilisasi dengan natrium silikat (bsamob).

Dari foto SEM terlihat bahwa, amobilisasi dengan natrium silikat menyebabkan perubahan morfologi pada permukaan dan partikel biomassa berubah menjadi kepingan-kepingan yang lebih padat dibanding biomassa murni.

Data analisis semi-kuantitatif EDX unsur utama penyusun biosorben teramobilisasi, yang merupakan sel biomassa kering alga hijau *S. subsalsa* yang diamobilisasi dengan natrium silikat apabila dibandingkan dengan biomassa murni, sebagaimana terangkum dalam Tabel 6.1.

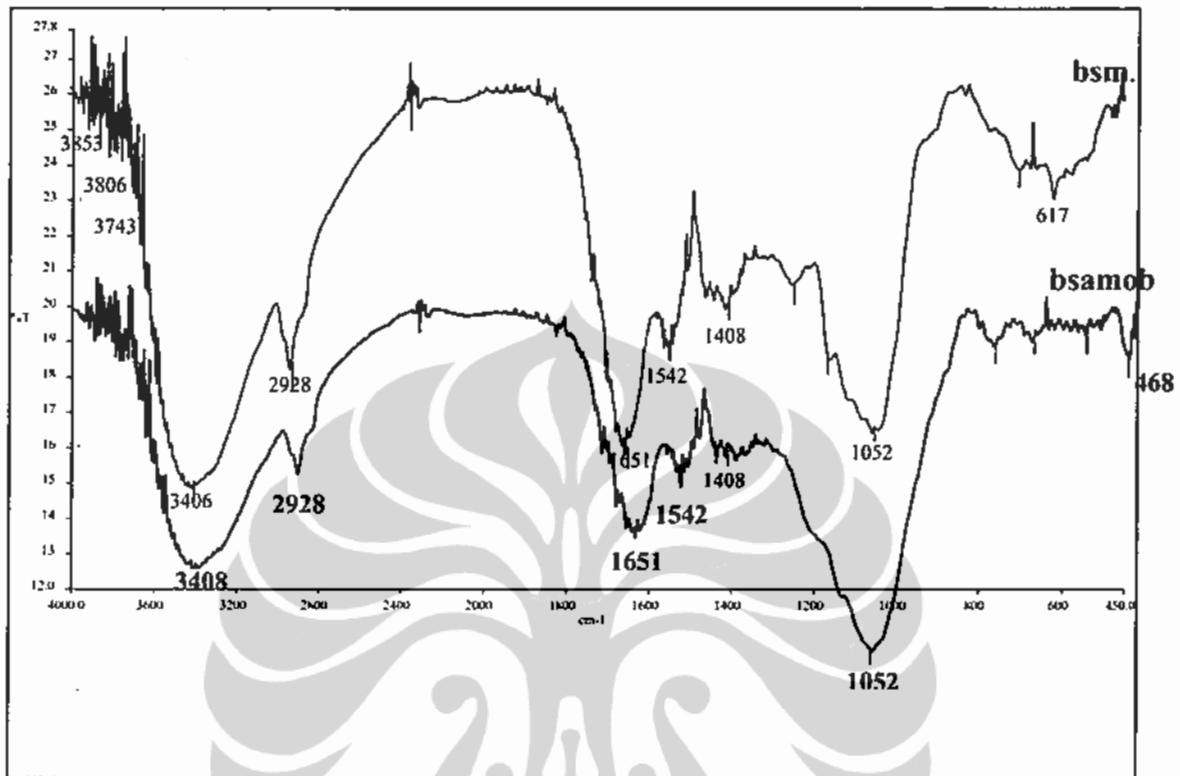
Tabel 6.1 Data analisis unsur penyusun biomassa *bsamob* dibanding *bsm*

Unsur	Biomassa Segar (%)	Biomassa Terimmobilisasi (%)
C	8,25	6,25
N	30,87	25,50
O	55,64	56,10
Al	0,41	0,57
Si	0,58	9,97
P	1,13	-
S	1,32	0,57
K	1,80	-
Na	-	1,04

Dari data Tabel 6.1 terlihat bahwa biosorben, yang merupakan biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang tejerap pada polimer natrium silikat, menyebabkan terjadinya perubahan beberapa unsur secara kuantitatif, terutama unsur silikon dari 0,58% pada biomassa murni berubah menjadi 9,97% pada *bsamob*. Demikian juga terlihat kation kalium (sekitar 1,80%) tidak terdeteksi pada *bsamob* dan berganti dengan natrium (sekitar 1,04%).

## 6.2 Karakterisasi FTIR Biomassa Alga Hijau *Spirogyra subsalsa* yang Diamobilisasi dengan Natrium Silikat

Karakterisasi spektra FTIR untuk biomassa alga *S. subsalsa* yang diamobilisasi dengan natrium silikat (*bsamob*) seperti terlihat pada Gambar 6.4. Secara umum spektra FTIR *bsamob* relatif tidak berubah bila dibandingkan dengan biomassa murni (*bsm*) dan hubungannya dengan frekuensi dan transmitans infrared seperti terangkum dalam Tabel 6.2 (Lampiran 6.1)

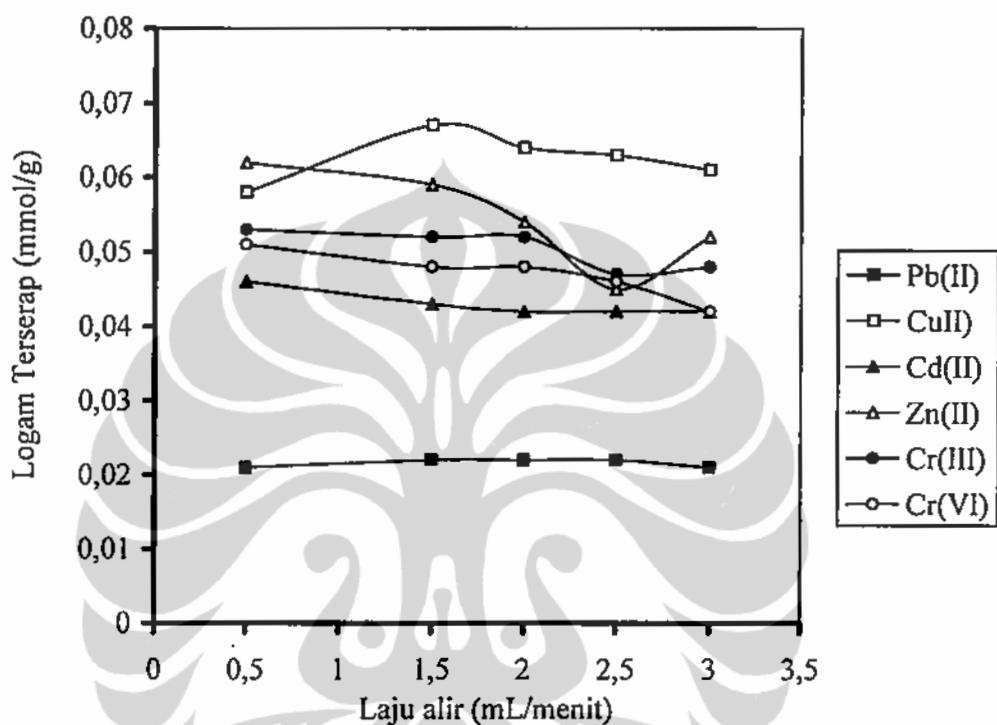


Gambar 6.4 Spektrum FTIR biomassa alga hijau *S. subsalsa* murni (*bsm*) dan biosorben, yang merupakan sel biomassa murni yang diamobilisasi dengan natrium silikat

### 6.3 Pengaruh Laju Alir Larutan Terhadap Daya Serap Biosorben

Pada saat larutan kation logam dielusikan ke dalam kolom kerja yang dikemas dengan *bsamob*, akan terjadi interaksi antara kation logam dengan gugus-gugus fungsi yang terdapat pada *bsamob*. Lamanya waktu kontak akan mempengaruhi kuantitatif interaksi, sehingga akan mempengaruhi jumlah ion logam yang teradsorpsi pada permukaan *bsamob* tersebut. Gambar 6.5 memperlihatkan pengaruh laju alir larutan yang dielusikan untuk masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  terhadap daya serap *bsamob*. Dari data yang diperoleh

terlihat bahwa laju alir optimum untuk masing-masing kation relatif cepat, yaitu sekitar 1 mL/menit, sedangkan data lengkap terdapat pada Lampiran 6.2.

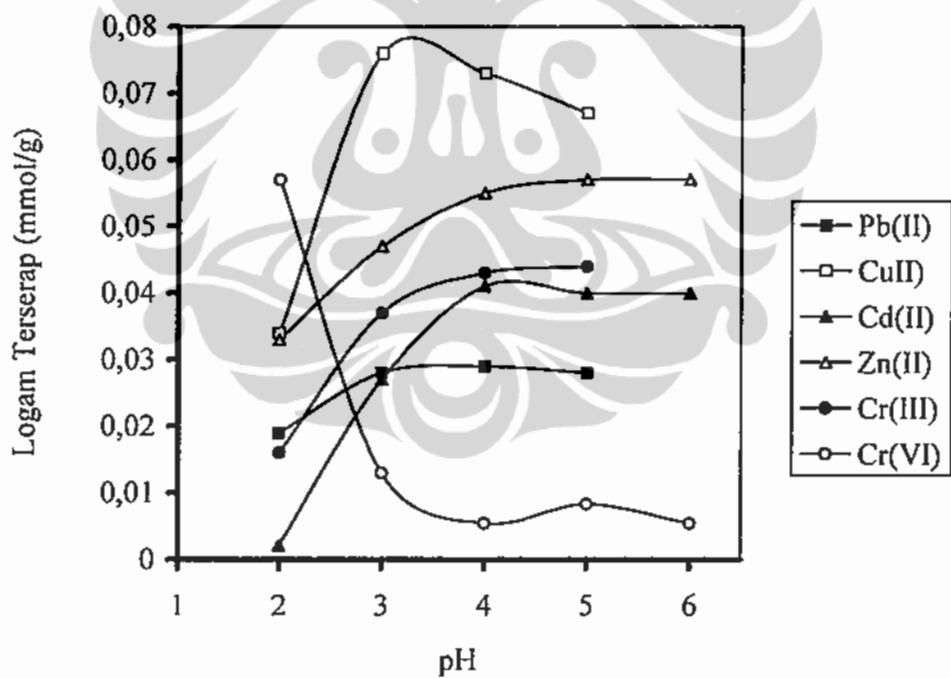


Gambar 6.5 Pengaruh laju alir larutan terhadap daya serap biosorben, yang merupakan sel biomassa kering alga hijau *S. subsalsa* yang diamobilisasi dengan natrium silikat (berat biosorben 1,0 g, 25 mL larutan )

#### 6.4 Pengaruh pH Awal Larutan Logam Terhadap Serapan

Pengaruh pH awal larutan terhadap daya serap biosorben, yang merupakan sel biomassa kering alga hijau *S. subsalsa* yang diamobilisasi dengan natrium silikat, terhadap masing-masing kation  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  seperti terangkum dalam Gambar 6.6 dan data lengkap dalam Lampiran 6.3.

Dari data yang diperoleh terlihat bahwa daya serap *bsamob* terhadap masing-masing kation logam sangat dipengaruhi oleh pH awal larutan. Karakteristik pengaruh pH optimum pada biosorpsi oleh *bsamob* sedikit berubah untuk kation  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ , bila dibandingkan dengan karakteristik pH optimum pada biosorpsi oleh biomassa murni (*bsm*). Hasil penelitian memperlihatkan bahwa daya serap biosorben terhadap masing-masing kation  $Pb^{2+}$  dan  $Cu^{2+}$  telah mencapai optimum pada pH 3, untuk masing-masing kation  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  dan  $Cr^{3+}$  optimum pada pH 4, sementara ion  $Cr^{6+}$  optimum pada pH 2.



Gambar 6.6 Pengaruh pH awal larutan terhadap penyerapan kation logam oleh biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang diamobilisasi dengan natrium silikat (berat biomassa 1,0 g, 25 mL larutan )

Berdasarkan karakteristik biosorpsi oleh biomassa *bsamob* yang dikemas

dalam kolom kerja, bila dikaitkan dengan dengan sifat logam dan gugus fungsi yang terdapat dalam biosorben, maka diperkirakan interaksi antara kation-kation logam dengan biosorben melibatkan mekanisme, pertukaran ion, kompleksasi, dan interaksi elektrostatik. Gugus fungsi amina, amida, karboksil dan karbonil serta atom nitrogen dan oksigen pada ikatan peptida (amino), bersifat sebagai basa Lewis dapat membentuk ikatan kovalen koordinasi dengan ion logam yang bersifat sebagai asam Lewis, sementara gugus karboksilat pada pH lebih tinggi membentuk ion karboksilat, sehingga dapat berinteraksi secara elektrostatika dan pertukaran ion. Terjadinya perbedaan serapan yang besar antara pH 2 dan pH 3, terutama untuk kation  $Cu^{2+}$  demikian juga kation  $Zn^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$  memperlihatkan bahwa interaksi elektrostatik pada proses biosorpsi kation  $Cu^{2+}$  lebih dominan dibanding interaksi elektrostatik pada proses biosorpsi kation  $Pb^{2+}$  dan  $Cr^{3+}$ .

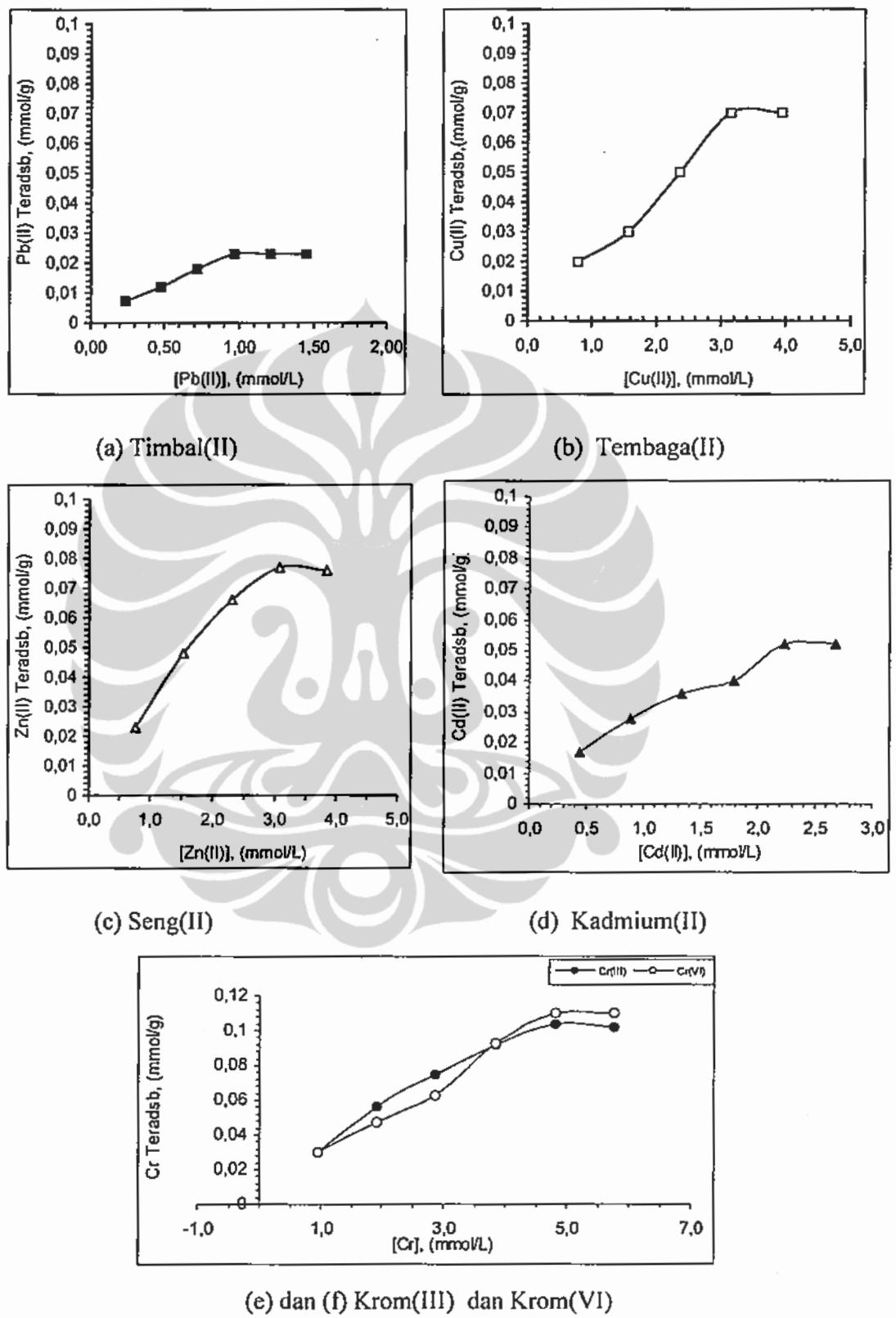
Pada pH rendah permukaan biomassa secara keseluruhan menjadi bermuatan positif atau kurang muatan negatif jadi berkuran, karena terjadinya protonasi gugus-gugus fungsi, melalui pasangan elektron bebasnya, sehingga kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  dan  $Cr^{3+}$  relatif sulit berinteraksi dengan biomassa, berakibat daya serap biomassa rendah. Hal sebaliknya pada pH rendah, gugus-gugus terprotonasi dapat berinteraksi elektrostatika dengan ion  $Cr^{6+}$ , yang dalam larutan terdapat dalam bentuk spesies anion  $HCrO_4^-$ ,  $CrO_4^{2-}$  dan  $Cr_2O_7^{2-}$ , sehingga  $Cr^{6+}$  yang teradsorpsi relatif besar. Semakin tinggi pH, pusat aktif berupa gugus amina, amida, karbonil akan cenderung netral, sementara gugus karboksil akan cenderung bermuatan negatif (membentuk ion karboksilat), sehingga kation logam yang terserap semakin meningkat, kemudian relatif konstan saat tercapai

kesetimbangan, dimana pusat aktif telah jenuh dengan logam yang terserap. Demikian sebaliknya dengan ion Cr<sup>6+</sup>, penyerapan akan berkurang sejalan dengan berkurangnya pusat aktif yang bermuatan positif. Pada pH larutan yang jauh lebih tinggi akan menyebabkan konsentrasi ion OH<sup>-</sup> akan meningkat, sehingga dapat menyebabkan mengendapnya kation Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, dan Cr<sup>3+</sup>.

### 6.5 Pengaruh Konsentrasi Larutan Logam Terhadap Serapan

Pengaruh konsentrasi kation logam terhadap daya serap biomassa alga hijau *S. subsalsa* yang diamobilisasi dengan natrium silikat (*bsamob*) dan dikemas di dalam kolom kerja, terhadap masing-masing kation Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> dan Cr<sup>6+</sup>, seperti pada Gambar 6.7, dan data lengkap pada Lampiran 6.4.

Dari data yang diperoleh terlihat bahwa jumlah masing-masing kation Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup> dan Cr<sup>6+</sup>, dalam bentuk Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, yang terserap meningkat relatif tajam sebanding dengan bertambahnya konsentrasi larutan yang dielusikan melewati kolom. Biosorpsi maksimum untuk masing-masing kation Pb<sup>2+</sup> dan Cu<sup>2+</sup> terjadi pada konsentrasi sekitar 200 mg/L (0,97 mmol/L Pb<sup>2+</sup> dan 3,15 mmol/L Cu<sup>2+</sup>), dengan kapasitas serapan masing-masing 4,78 mg (0,023 mmol) dan 4,37 mg (0,069 mmol) per gram biomassa. Untuk masing-masing kation Cd<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup>, biosorpsi maksimum terjadi pada konsentrasi sekitar 250 mg/L (2,23 mmol/L Cd<sup>2+</sup>) dan 200 mg/L (3,08 mmol/L Zn<sup>2+</sup>) dengan kapasitas serapan masing-masing 5,90 mg (0,053 mmol) dan 5,0 mg (0,077 mmol) per gram biomassa. Untuk masing-masing kation Cr<sup>3+</sup> dan Cr<sup>6+</sup> biosorpsi maksimum terjadi



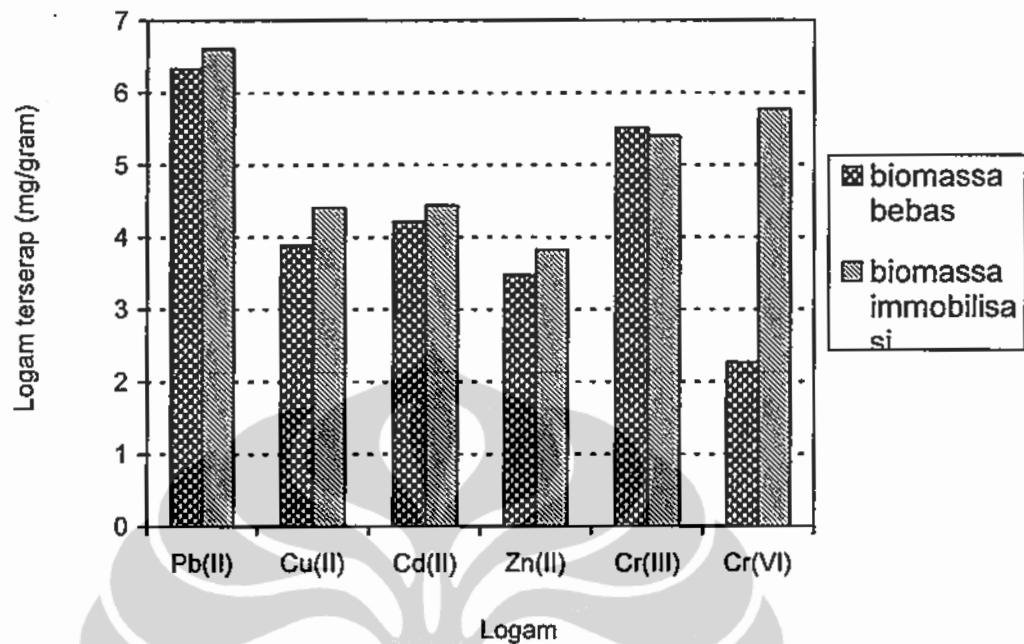
Gambar 6.7 Pengaruh konsentrasi larutan logam terhadap penyerapan biomassa alga *S. subsalsa* terimobilisasi pada natrium silikat.

pada konsentrasi sekitar 250 mg/L (4,81 mmol/L) dengan kapasitas serapan maksimum masing-masing 5,42 mg (0,104 mmol) dan 5,77 mg (0,111 mmol) per gram biomassa. Daya serap biomassa *bsamob*, dalam besaran mmol/g, sesuai dengan urutan  $\text{Cr}^{6+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Pb}^{2+}$ .

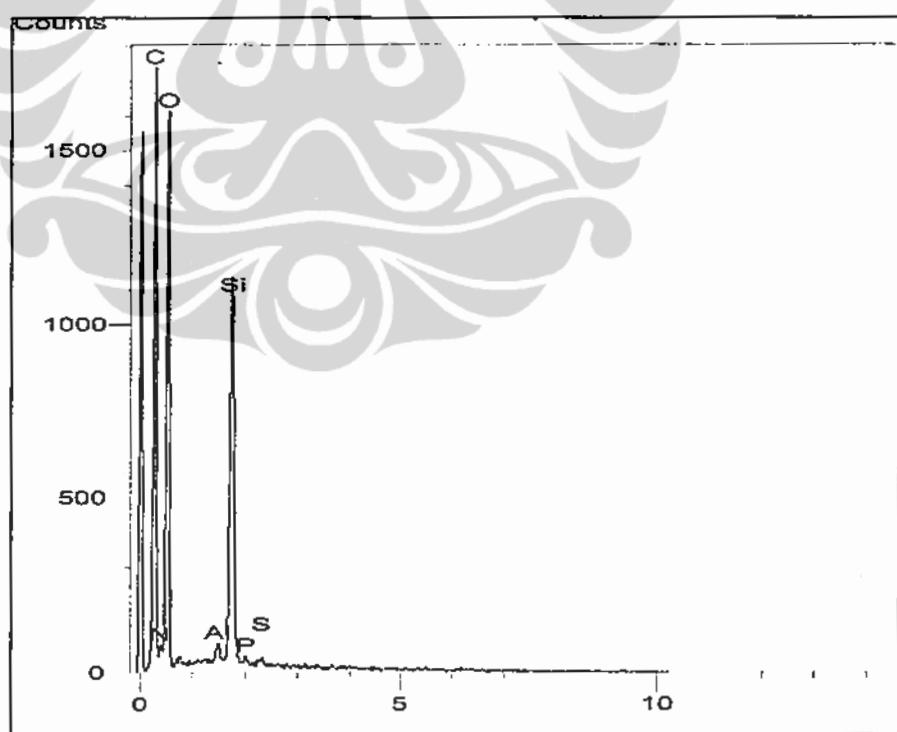
#### **6.6 Pengaruh Amobilisasi Biomassa Alga *S. subsalsa* pada Natrium Silikat Terhadap Daya Serap Biomassa.**

Pengaruh amobilisasi biomassa alga *S. subsalsa* terhadap kapasitas serapannya pada masing-masing kation  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  seperti ditampilkan pada Gambar 6.8, dan data lengkap disertakan dalam Lampiran 6.5, sedangkan pada Gambar 6.9 dikemukakan perubahan komposisi biosorben setelah dikontak dengan kation  $\text{Pb}^{2+}$ .

Secara umum amobilisasi menyebabkan naiknya daya serap biomassa, khusus untuk ion  $\text{Cr}^{6+}$ , peningkatan penyerapan lebih dari 100%, yaitu 2,27 mg/g untuk biomassa segardan 5,77 mg/g untuk biomassa yang diamobilisasi. Peningkatan kapasitas penyerapan biomassa alga *S. subsalsa* teramobilisasi pada natrium silikat untuk masing-masing kation  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Zn}^{2+}$  masing-masing sebesar 4,25; 15,95; 8,84 dan 3,49%. Sementara untuk  $\text{Cr}^{3+}$  relatif tidak berpengaruh sedangkan untuk ion  $\text{Cr}^{6+}$  daya serap meningkat sebesar 153,74 %. Dari perubahan komposisi biomassa amobilisasi setelah dikontak dengan kation  $\text{Pb}^{2+}$ , ion natrium tidak terdeteksi lagi, maka dapat disimpulkan kemungkinan terjadinya pertukaran kation.



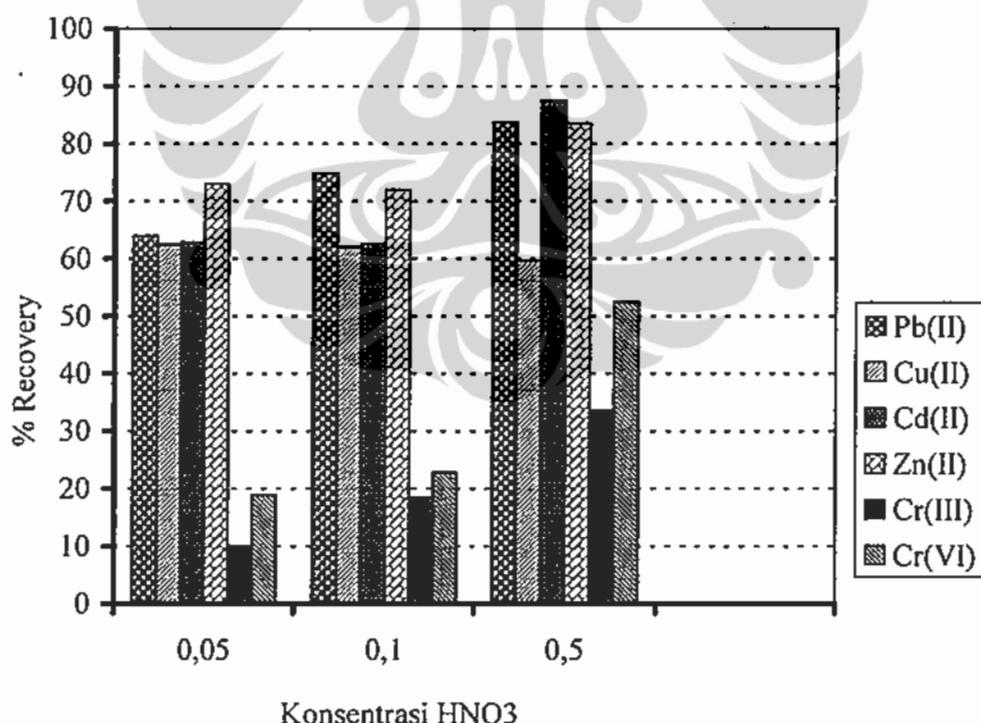
Gambar 6.8 Pengaruh amobilisasi biomassa pada natrium silikat terhadap daya serap biomassa alga hijau *S. subsalsa*.



Gambar 6.9 Analisis semi-kuantitatif (EDX) unsur utama penyusun biomassa alga hijau *S. subsalsa* teramobilisasi yang dikontak dikontak dengan larutan kation  $\text{Pb}^{2+}$ .

### 6.7 Pengaruh Konsentrasi Asam Pengelusi Terhadap Regenerasi Kolom Yang Dikemas Dengan Biomassa Terimobilisasi

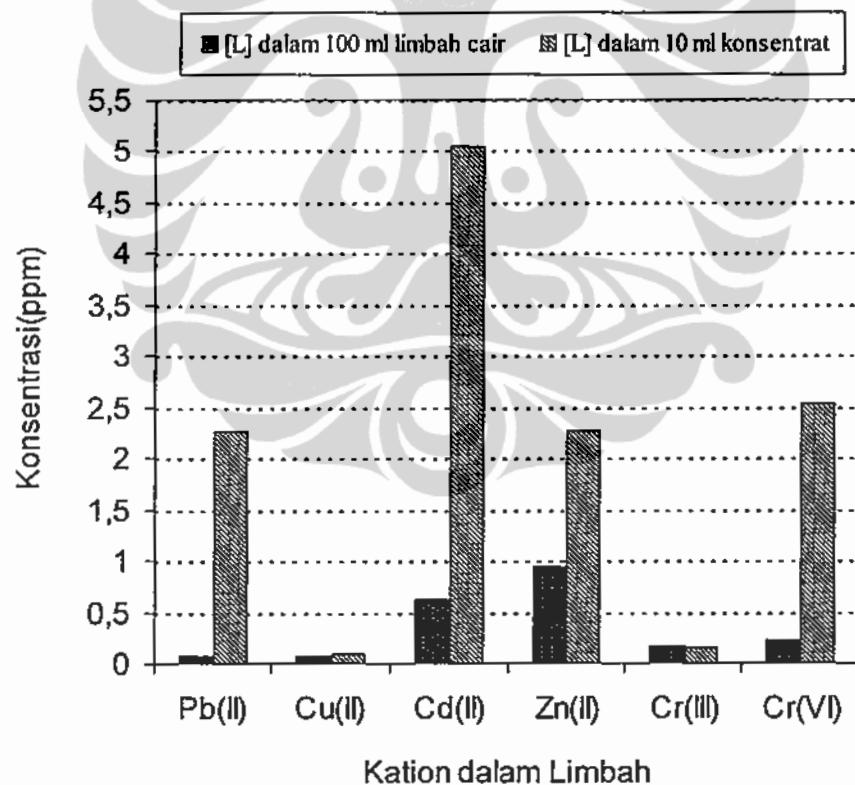
Kondisi optimum larutan  $\text{HNO}_3$  sebagai pengelusi terhadap perolehan kembali masing-masing kation  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  yang terserap dapat dilihat pada Gambar 6.10, sedangkan data lengkap pada Lampiran 6.6. Dari gambar dapat disimpulkan bahwa perolehan kembali masing-masing kation berbanding lurus dengan konsentrasi asam nitrat pengelusi. Untuk masing-masing kation  $\text{Pb}^{2+}$  jumlah yang terdesorpsi sebanding dengan konsentrasi asam yang digunakan, yaitu lebih 89% pada konsentrasi 0,5 M, sedangkan untuk kation  $\text{Cu}^{2+}$  pada konsentrasi 0,05 M telah terdesorpsi sekitar 60% dan relatif tidak terjadi



Gambar 6.10 Pengaruh konsentrasi asam pengelusi terhadap regenerasi kolom yang dikemas dengan biomassa terimobilisasi

lagi peningkatan pada konsentrasi yang lebih tinggi, sedangkan untuk kation  $Cd^{2+}$ , dan  $Zn^{2+}$  elusi kolom dengan larutan  $HNO_3$  0,5 M hasil perolehan kembali diatas 80%. Untuk masing-masing kation  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  terjadi peningkatan perolehan kembali yang relatif besar. Hal ini kemungkinan terjadi reduksi  $Cr^{6+}$  menjadi  $Cr^{3+}$  pada pH rendah, sehingga total krom lebih mudah terelusi dengan pelarut yang lebih bersifat asam.

### 6.8 Aplikasi pada Sample Limbah dan Faktor Pemekatan



Gambar 6.10 Pemekatan kation logam dalam limbah cair oleh biomassa yang diamobilisasi

Aplikasi penggunaan biomassa alga hijau *S. subsalsa* teramobilisasi, sebagai biosorben, yang dikontak dengan sampel nyata berupa limbah cair laboratorium yang mengandung masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  dalam jumlah runut, diperoleh data seperti ditampilkan pada Gambar 6.10, sedangkan data lengkapnya terangkum dalam Tabel 6.3.

**Tabel 6.2 Data Aplikasi Sistem Kontinu Terhadap Sampel Limbah Cair Pada Kondisi Optimum Untuk Tujuan Pemekatan (Prekonsentrasi) (Volume sampel limbah 100 ml, volume efluen 10 ml)**

<b>Kation Logam</b>	<b>[L]<sub>sampel</sub></b>		<b>[L]<sub>eq</sub></b>	<b>[L]<sub>concentrat</sub></b>		<b>Recovery (%)</b>
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(ppm)	mg	
Pb(II)	0.085	0,0085	0.003	2.265	0,02265	266,47
Cu(II)	0.08	0,008	0.01	0.1	0,001	12,50
Cd(II)	0.68	0,068	0.06	5.05	0,0505	74,26
Zn(II)	0.95	0,095	0.003	2.265	0,02265	23,84
Cr(III)	0.175	0,0175	0	0.15	0,0015	8,57
Cr(VI)	0.295	0,0295	0.065	2.54	0,0254	86,10

Secara umum terlihat bahwa penggunaan biomassa alga hijau *S. subsalsa* teramobilisasi pada natrium silikat, sebagai biosorben, dapat memekatkan unsur unsur kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  yang berada dalam konsentrasi runut, dengan recovery masing-masing 266,47; 12,50; 74,26; 23,84; 8,57 dan 86,10%. Berdasarkan data ini maka dapat disimpulkan bahwa biomassa alga hijau *S. subsalsa* layak digunakan sebagai biosorben dalam pemisahan kation logam berat yang terkandung dalam limbah cair.

## 6.9 Kesimpulan dan Saran

### 6.9.1 Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan yaitu :

1. Secara umum immobilisasi biomassa menyebabkan naiknya daya serap biomassa, khusus untuk ion Cr<sup>6+</sup>, peningkatan penyerapan lebih dari 100%, yaitu 2,27 mg/g untuk biomassa segardan 5,77 mg/g untuk biomassa yang diamobilisasi. Peningkatan kapasitas penyerapan biomassa alga *S. subsalsa* terimobilisasi pada natrium silikat untuk masing-masing kation Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> dan Zn<sup>2+</sup> masing-masing sebesar 4,25; 15,95; 8,84 dan 3,49%. Sementara untuk Cr<sup>3+</sup> relative tidak berpengaruh sedangkan untuk logam Cr<sup>6+</sup> penyerapan meningkat sebesar 153,74 %.
2. Secara umum perolehan kembali (recovery) masing-masing kation berbanding lurus dengan konsentrasi asam nitrat pengelusi. Untuk kation Pb<sup>2+</sup> jumlah yang terdesorpsi sebanding dengan konsentrasi asam yang digunakan, yaitu lebih 89% pada konsentrasi 0,5 M, sedangkan untuk kation Cu<sup>2+</sup> pada konsentrasi 0,05 M telah terdesorpsi sekitar 60% dan relative tidak terjadi lagi peningkatan pada konsentrasi yang lebih tinggi, sedangkan untuk kation Cd<sup>2+</sup>, dan Zn<sup>2+</sup> elusi kolom dengan larutan HNO<sub>3</sub> 0,5 M hasil perolehan kembali diatas 80%. Untuk masing-masing kation Cr<sup>3+</sup> dan Cr<sup>6+</sup> terjadi peningkatan perolehan kembali yang relatif besar.

### 6.9.2 Saran

1. Kajian lebih lanjut pada amobilisasi biomassa, terutama menggunakan pengimobilisasi dan pengelusi lain.

3. Kajian yang lebih mendalam tentang teknik amobilisasi, peningkatan kinerja biosorben, regenerasi dan pengkajian recovery kolom.
2. Kajian lebih lanjut pada teknik kontak dan desain reaktor secara teknis untuk skala yang lebih besar.



## BAB 7

### KESIMPULAN SECARA UMUM DAN SARAN

#### 7.1 Kesimpulan Umum

Berdasarkan hasil penelitian secara keseluruhan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Biomassa alga hijau, khususnya biomassa alga *Spirogyra subsalsa* dapat dimanfaatkan sebagai biosorben logam berat dalam cairan secara umum. khususnya logam  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  dan kromuim total.
2. Proses biosorpsi dipengaruhi oleh faktor-faktor, antara lain parameter pH awal larutan, ukuran partikel biosorben, kecepatan pengadukan, pengaruh pemanasan biosorben, waktu kontak (laju penyerapan) dan pengaruh konsentrasi awal larutan logam.
3. Efisiensi biosorpsi logam meningkat dengan tajam pada kisaran pH antara 2,0 dan 3,0 kemudian optimum pada sekitar pH 4,0 untuk kation masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  dan  $Cr^{3+}$ . Sementara  $Cr^{6+}$ , yang terdapat dalam spesies  $Cr_2O_7^{2-}$ , penyerapan berkurang dengan naiknya pH.
4. Parameter pH awal larutan, ukuran partikel biosorben, kecepatan pengadukan, pengaruh pemanasan biosorben, waktu kontak (laju penyerapan) dan pengaruh konsentrasi awal larutan logam. Biosorpsi logam meningkat secara linier sebagai fungsi dari konsentrasi awal logam sampai konsentrasi sekitar 200 mg/L (0,97 mmol/L) untuk kation  $Pb^{2+}$ ; 150 mg/L (2,36 mmol/L) untuk kation  $Cu^{2+}$ , 150 mg/L (1,34 mmol/L) untuk kation  $Cd^{2+}$ ; 100 mg/L (1,54 mmol/L) untuk kation  $Zn^{2+}$  dan 50 mg/L (0,96 mmol/L) untuk kation  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ .

5. Perhitungan dengan Persamaan Isoterm Langmuir diperoleh kapasitas serapan maksimum biomassa alga *Spirogyra subsalsa sp* untuk masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  berturut-turut adalah 9,04 mg (0,044 mmol); 6,03 mg (0,095 mmol); 3,56 mg (0,032 mmol); 2,91 mg (0,045 mmol); 1,82 mg (0,035 mmol) dan 1,51 mg (0,029 mmol) per gram biomassa kering.
6. Proses biosorpsi berlangsung relatif cepat, dimana untuk masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  dan  $Zn^{2+}$  sekitar 87,5%; 99%; 94,7% dan 97,2% dari jumlah total logam yang terserap terjadi dalam selang waktu sekitar 5 menit. Sedangkan untuk  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ , selama selang waktu 10 menit, kation terserap hanya sekitar 37,4%; dan 21,9%.
7. Secara umum, untuk masing-masing kation, faktor ukuran partikel, kecepatan pengadukan dan pemanasan biosorben berpengaruh relatif kecil terhadap daya serap biomassa (berkisar antara 3 - 10 %).
8. Keberadaan masing-masing kation  $Cu^{2+}$  dan kation  $Ca^{2+}$  kation  $Pb^{2+}$  menyebabkan turunnya kapasitas serapan biomassa terhadap kation  $Pb^{2+}$ . Keberadaan masing-masing kation  $Pb^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$  masing-masing bersama dengan kation  $Cu^{2+}$  menyebabkan penurunan kapasitas serapan biomassa terhadap kation  $Cu^{2+}$ . Keberadaan masing-masing kation  $Cu^{2+}$  dan kation  $Ca^{2+}$ , masing-masing, bersama-sama dengan kation  $Cd^{2+}$  (asam lunak) menyebabkan penurunan kapasitas serapan biomassa terhadap kation  $Cd^{2+}$ .
9. Secara umum immobilisasi biomassa menyebabkan naiknya daya serap biomassa, khusus untuk ion  $Cr^{6+}$ , peningkatan penyerapan lebih dari 100%,

yaitu 2,27 mg/g untuk biomassa segardan 5,77 mg/g untuk biomassa yang diimmobilisasi. Peningkatan kapasitas penyerapan biomassa alga *S. Subsalsa* terimobilisasi pada natrium silikat untuk masing-masing kation  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  dan  $Zn^{2+}$  masing-masing sebesar 4,25; 15,95; 8,84 dan 3,49%. Sementara untuk  $Cr^{3+}$  relatif tidak berpengaruh sedangkan untuk logam  $Cr^{6+}$  penyerapan meningkat sebesar 153,74 %.

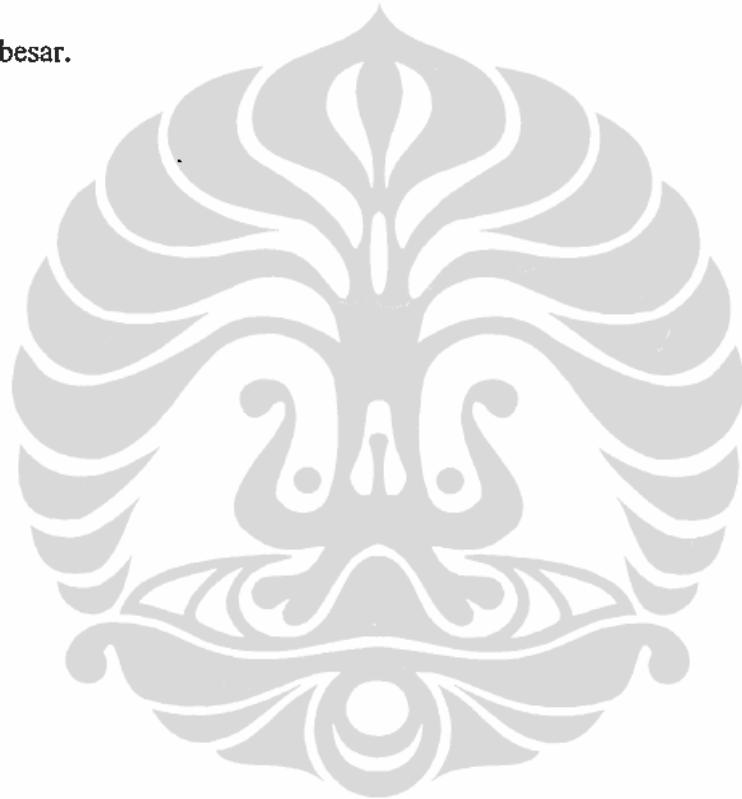
10. Secara umum perolehan kembali (recovery) masing-masing kation berbanding lurus dengan konsentrasi asam nitrat pengelusi. Untuk kation  $Pb^{2+}$  jumlah yang terdesorpsi sebanding dengan konsentrasi asam yang digunakan, yaitu lebih 89% pada konsentrasi 0,5 M, sedangkan untuk kation  $Cu^{2+}$  pada konsentrasi 0,05 M telah terdesorpsi sekitar 60% dan relative tidak terjadi lagi peningkatan pada konsentrasi yang lebih tinggi, sedangkan untuk kation  $Cd^{2+}$ , dan  $Zn^{2+}$  elusi kolom dengan larutan  $HNO_3$  0,5 M hasil perolehan kembali diatas 80%. Untuk masing-masing kation  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  terjadi peningkatan perolehan kembali yang relatif besar.
11. Biomassa alga hijau *Spirogyra. subsalsa sp* berpotensi besar untuk dimanfaatkan sebagai biosorben untuk memisahkan zat-zat pencemar dalam limbah cair, terutama limbah cair yang mengandung logam-logam berat.

## 7.2 Saran Umum

1. Ditinjau dari kajian ilmu dasar, perlu dipelajari lebih jauh tentang peranan gugus fungsi dalam biomassa, faktor sifat kimia atau sifat fisik yang mempengaruhi biosorpsi, ditinjau dari biomassanya sebagai biosorben, dari

logamnya atau zat lain dalam larutan, sebagai biosorbat dan faktor matriks yang terdapat dalam sistem larutannya.

2. Berdasarkan kajian teknis dan aplikasi, perlu kajian lebih lanjut tentang teknik immobilisasi biomassa, peningkatan kinerja biosorben, regenerasi dan pengkajian recovery kolom dan desain reaktor secara teknis untuk skala yang lebih besar.



## DAFTAR PUSTAKA

- Afrizal S., Chairul dan Suwirmen. 1999, Alga Mat dan Beberapa Aspek Ekologinya Pada Beberapa Sungai *Dalam Kodya Padang*, Laporan Penelitian, FPMIPA UNAND, Padang.
- Al-Garni, S.M., 2005, Biosorption of lead by *Gram-ve* capsulated and non-capsulated bacteria, *Water SA*, 31, 345-349
- Antunes, W.M.,Luna, A.S., Henriques, C.A., dan da Costa,A.C., 2003, An Evaluation of Copper Biosorption by A Brown Seaweed Under Optimized Conditions, *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol 6, No.3: Dari : <http://www.Ejbiotechnology.info/content/vol6/issue3/full/5/index.html> ISSN: 0717-3458
- Anwar, C., dkk., 1996, *Pengantar Praktikum Kimia Organik*, Depdikbud Dikti, Jakarta
- Apiratikul, R. and Pravasant, P., 2006, Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium and lead ions using dried green macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Chemical Engineering Journal*, 119, 135-145.
- Boeckx, R.L., 1989 , Lead Poisoning in Children, *Analytical Chemistry*, 58, 274A-287A
- Barros, L.M., Macedo, G.R., Duarte, M.M., Silva, E.P., dan Lobato, A.K.C.L., 2003, Biosorption of Cadmium Using The Fungus *Aspergillus niger*, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol 20, No. 3:
- Chen, J.P., dan Wang, L., 2004, Characterization of Metal Adsorption Kinetic properties in Batch and Fixed-Bed Reactors, *Chemosphere*, 54 :397-404
- Chen, J.P. dan Yang, lei, 2005, Chemical Modification of *Sargassum sp.* for Enhancement of Heavy Metal Biosorption, Meeting " *Advances in Environmental Technology*" Monday, 31 October 2005.
- Chergui, A., Bakhti M.Z., Chahboub, A., Haddoum, S., Selatnia, A. and Junter, G.A, 2007, Simultaneous biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  from aqueous solution by *Streptomyces rimosus*, *Desalination*, 206, 179-184
- Chojnacka, K., Chojnacki, A., and Gorecka, H., 2005, Biosorption of  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  ions by blue-green algae *Spirulina sp.*: kinetics, equilibrium and the mechanism of process, *Chemosphere*, 59, 75-84

- Cossich, E.S., Tavares, C.R.G., and Ravagnani, T.M.K., 2002, Biosorption of Chromium(III) by *Sargassum sp* biomass, *Electronic Journal of Biotechnology*, 5, 133-140.
- Crist, R.H., Oberhorsel,K.dan McGarrity,J., 1992, Interaction of Metals and Protons with Algae.3. Marine Algae, with Emphasis on Lead and Aluminium, *Environ. Sci Technol*, 26: 496-502.
- Davis, T.A., Volesky, B. and Mucci., A, 2003, A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, 37, 4311-4330
- Deng, L., Su, Y., Su, H., Wang, X. and Zhu, X., 2006, Sorption and desorption of lead(II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*, *Journal Hazardou Materials*, xxx (2006) xxx-xxx
- Deng, S. and Ting YP., 2005, Polyethylenimine-modified fungal biomass as a high-capacity biosorbent for Cr(VI) anions: sorption capacity and uptake mechanisms, *Environ Sci Technol*, 39 (21), 8490-8496
- Drake, L. R., dan Rayson, G. R, 1996, Plant-Derivat Materials for Metal Ion-Selective Bonding and Preconcentration, *Analytical Chemistry News & Features*, 22A – 27A.
- El-Sikaily, A., El Nemr, A., Khaled, A. and Abdekwehab, O., 2007, Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactura* and its activated carbon, *Journal Hazardous Materials*, xxx, xxx-xxx.
- Gadd, G. M., 1990a, Biosorption, *Chemistry & Industry*, 13: 421-426.
- Gadd, G. M., 1990b, Metal Tolerance, in Edwards, C. *Microbial of Extremem Environments*, (eds), pp. 178-210. Milton Keynes, Open University Press,
- Gadd, G. M. and White, C. 1993, Microbial Treatment of Metal Pollution a Working Biotechnology ?, *Tibtech*, 11: 353-359.
- Gardea-Torresdey, J. L, Becker-Hapak, M. K., Hosea, J. M., dan Darnall, D. W., 1990, Effect of Chemical Modification of Algal Carboxyl Group on Metal Ion Binding, *Environ. Sci.Techol.*, 24 (9): 1372 – 1379.
- Gardea-Torresdey,J.L., Gonzales, J.H., Tiemann, K.J.; and Rodriguez, O. 1996, *Biosorption of Cadmium, Chromium, Lead and Zinc by Biomass of Medicago Sativa (alfalfa)*, University of Texas at El Paso, Dari <http://www@engg.ksu.edu>.
- Golab, Z., Breitenbach, M., dan Jezierski, A., 1994, *Water, Air, and Soil Pollution* 82: 713 – 721.

- Hadi, B., Margaritis, A., Berruti, F., and Bergongnon, M., 2003, Kinetics and Equilibrium of Cadmium Biosorption by Yeast Cells *S. cerevisiae* and *K. fragilis*, International Journal og Chemical Reactor Engineering, 1, 1-16.
- Horsfall, M. and 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
- Hancock , J.C, 1996a, Novel Concepts in Bioremediation of Metal Pollution and in Biotreatment of Industrial Waste, in *Symposium and Workshop on Heavy Metal Bioaccumulation*, IUC Biotechnology Gadjah Mada University, Yogyakarta, September 18-20 , 1996
- Hancock , J.C, 1996b, Mechanisms of Passive Sorption of Heavy Metal by Biomassa and Biological Products, in *Symposium and Workshop on Heavy Metal Bioaccumulation*, IUC Biotechnology Gadjah Mada University, Yogyakarta, September 18-20 , 1996.
- Hughes,M. N. and Poole, R. K., 1990, *Metals and Microorganism*, Chapman and Hill, London.
- Ilhan, S., Nourbakhsh, M.N., Kulicarslan, S.K., and Ozdag, H., 2004, Removal of Chromium, Lead and Copper Ions From Industriaql Waste Waters By *Staphylococcus saprophyticus*, *Turkish Electronic Journal of Biotechnology*, 2, 0-57
- Kapoor, A. dan Viraraghavan, T., 1998, Biosorption of Heavy Metals on *Aspergillus niger*: Effect of Pretreatment, *Bioresource Technology* 63 : 109 – 113.
- Kogej, A. dan Pavko, A., 2001, Laboratory Experiment of Lead Biosorption by Self-Immobilized *Rhizopus nigricans* Pellets in The Batch Stirred Tank Reactor and The Packed Bed Column, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 15 (2): 75-79
- Kratochvil, D. and Volesky, B. 1998, Advances in the biosorption of heavy metals, *Tibtech*, 16, 291-299
- Lo, W., Ng, L.M., Chua, H., Yu, P.H.F., Sin, S.N., and Wong, P.K., 2003, Biosorption and Desorption of Copper(II) Ions by *Bacillus sp.*. *Applied Biochemistry and Biotechnoloy*, 107, 1-3
- Lee, H.K., and Volesky, B., 1999, Interference of Aluminium in Copper Biosorption by an Algal Biosorbent, *Water Quality Research Journal of Canada*, 34(3): 519-531

- Mahan, C. A, Majidi, V. and Holcombe, J. A, 1989, Evaluation of Metal Uptake of Several Algae Strain in A Multicomponent Matrix Utilizing Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, *Anal. Chem* , 61, 624-627.
- Mahan, C. A, and Holcombe, J. A., 1992, Immobilization of Algae Cells on Silica Gel and Their Characterization for Trace Metal Preconcentration, *Anal. Chem*, 64, 1933-1939.
- Mawardi, Sugiharto, E.Mudjiran dan Prijambada, Irfan D., 1997, Biosorpsi Timbal(II) Oleh Biomassa *Saccharomyces cerevisiae*, *BPPS-UGM*, 10 (2C), 203-213.
- Mawardi, 2000, Studi Biosorpsi Logam Timbal Oleh Biomassa Alga Mat, Laporan Penelitian , Due-Like, Lemlit UNP Padang
- Mawardi, 2001, Pengaruh Modifikasi Gugus Fungsi Terhadap Biosorpsi Ion Kadmium Oleh Alga Mat, Laporan Penelitian , PPD-Heds, Lemlit UNP Padang
- Miretzky, P., Saralegui, A. And Cirelli, A.F., 2006, Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes, *Chemosphere*, 62, 247-254
- Miesseler, G.L. and Tarr, D.A, 1999, *Inorganic Chemistry*, Second Edition, Prentice-Hall, Inc, New Jersey
- Ocsick, J., 1982, *Adsorption*, John Willey & Son, New York.
- Park, D., Yun., and Park, J.M, 2005, Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia sp.* , *Chemosphere*, 60, 1356-1364.
- Park, D., Yun, YS, Jo, J.H. and Park, J.M, 2005, Mecanism of hexavalent chromium removal dead fungal biomass of *Aspergillus niger*, *Water Research*, 39, 533-540
- Parmentier, J., 1999, Miscape-Spirogyra (<http://www.microscopy-uk.org.uk/mag/artjan99/gyra.html>)
- Pravasant, P , Apiratikul, R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., and Marhaba, T.F, 2006, *Biosorption of Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> using dried marine green macroalga Caulerpa lentillifera*, *Bioresource Technology*, 97, 2321 – 2329.
- Preetha, B., and Viruthagiri, T., 2005, Biosorption of Zinc(II) by Rhizopus arrhizus: equilibrium and kinetic modeling, *African Journal of Biotechnology*, 4, 506-508.

- Pritchard, H. N and Bradt, P.T., 1984, *Nonvascular Plants*, Times Mirror Mosby College Publishing, Toronto.
- Ramelow, U. J., Neil Guidry, C. and Fisk, S. D., 1996, A Kinetics Study og Metal Ion Binding by Biomass Immobilized in Polymers, *Journal of Hazardous Materials*, 46, 37-55.
- Sudha Bai, R. dan Abraham, T. E., 2001, Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solution by *Rhizopus nigricans*, *Bioresource Technology* 79 : 73 – 81
- Sing, C. dan Yu, H., 1998, Copper Adsorption and Removal From Water by Living Mycelium of White-Rot Fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Wat. Res.* 32 (9) : 2746 – 2752
- Strandberg, G. W., Shumate II, S. E. and Parrott,Jr,J.R., 1981, Microbial Cells as Biosorbents for Heavy Metals : Accumulation of Uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*, *Applied and Environmental Microbiology*, 41, 237-245.
- Saitoh, T., Nakagaki, N., Uchida, Y., dan Hiraide, M., 2001, Spectrophotometric Determination of Some Functional Groups on *Chlorella* for the Evaluation of Their Contribution to Metal Uptake, *Analytical Sciences*, 17 : 793-795.
- Schneider, I.A. dan Rubio, J., 1999, Sorption of Heavy Metal Ions by The Nonliving Biomass of Freshwater Macrophytes, *Environ. Sci. Technol*, 33 : 2213 -217
- Silverstein, Bassler and Morrill, 1981, *Penyidikan Spektrometrik Senyawa Organik*, Edisi Keempat, (Terjemahan), Penerbit Erlangga, Jakarta
- Tong, C, Ramelow, U. S., Ramelow, G.J, 1994, Evaluation of Polymeric Supports For Immobilizing Biomass Prepare Sorbent Materials For Metals, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* Vol. 56, 175-191
- Volesky, B., 1994, Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types, *FEMS Microbiology Review*, 14, 291-302
- Volesky, B. and May Phillips, H. A., 1995, Biosorption of Heavy Metals by *S. cerevisiae*, *Appl Microbiol. Biotechnol*, 42, 797-806.
- Volesky, B. and Hollan, Z. R., 1995, Biosorption of Heavy Metals, *Biotechnol. Prog.*, 11, 253-250.
- Wang, J. and Chen, C., 2006, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnology Advances*, 24, 427-451

Wisjnuprapto (1996), Penyisihan Logam Berat Dalam Buangan Yang Diaplikasikan di Indonesia, dalam *Symposium and Workshop on Heavy Metal Bioaccumulation*, IUC Biotechnology Gadjah Mada University, Yogyakarta, September 18-20 , 1996.

Wood, J.M dan Kang Wang, H., (1983), Microbial Resistance to Heavy Metals, *Environ. Sci. Technol.*, 17: 582A - 590A

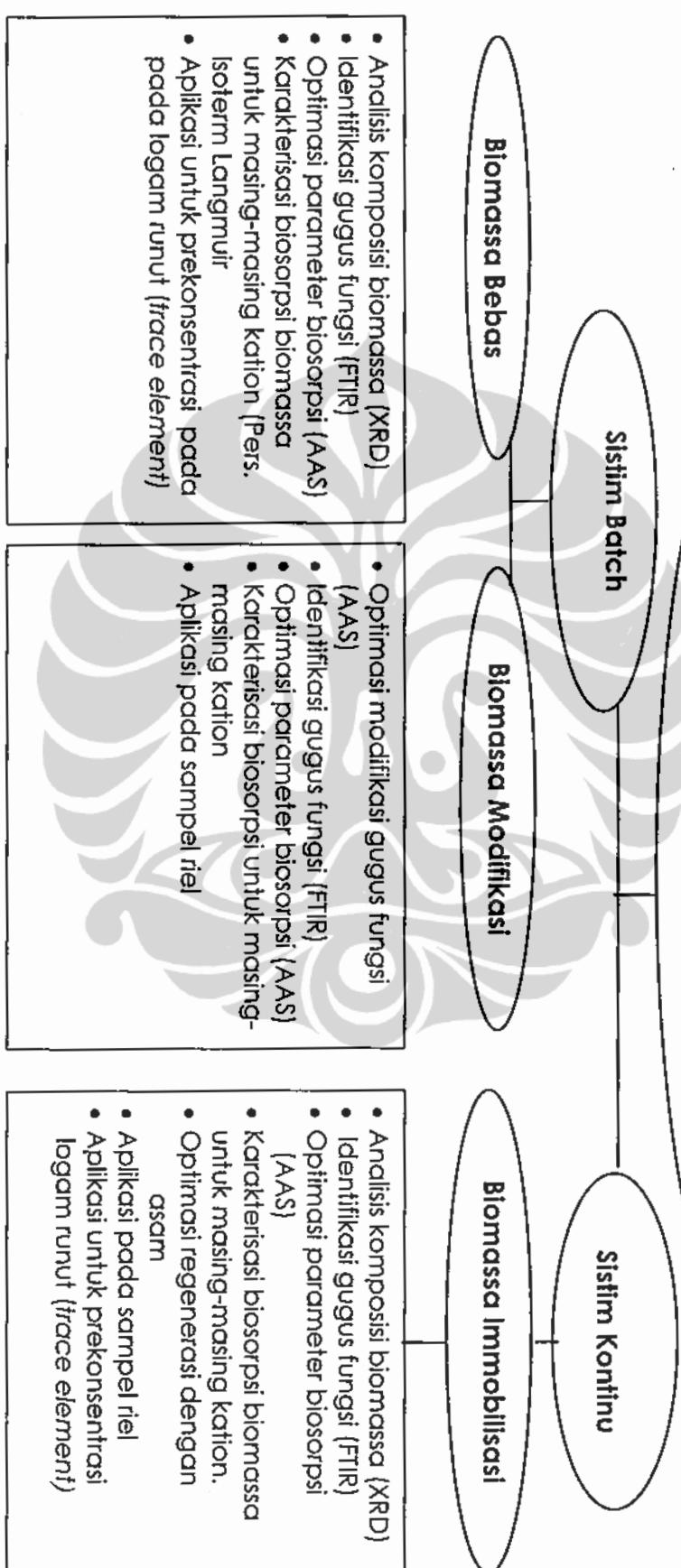
Yin, P., Yu, Q., Lin, Z. dan Kaewsarn, P., 2001, Biosorption and Desorption of Cadmium(II) by Biomass of *Laminaria japonica*, *Environmental Technology* 22: 509 – 514.

Zhao, Y., Hao, Y and Ramelow, G.J., 1994, Evaluation of Treatment Techniques for Increasing the Uptake of Metal Ion From Solution by Non-living seaweed Algal biomass, *Environmental monitoring and Assessment*, 33, 61-70.

Zolotov, Y.A and Kuz'min, 1990, *Preconcentration of Trace Elements*, Elsevier, New York

**Lampiran 3.1: Bagan Alir Penelitian :**

Biomassa : Alga Hijau  
 Logam :  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$



Analisis konsentrasi logam dengan Spektrometri Serapan Atom

Data : mg logam terserap dalam 1 gram biomassa

Lamp. 4.1 Data analisis unsur penyusun biomassa alga *S. subsalsa sp.* yang diimmobilisasi dengan natrium silikat dibanding biomassa murni.

Unsur	Biomassa Segar (%)	Biomassa Terimmobilisasi (%)
C	8,25	6,25
N	30,87	25,50
O	55,64	56,10
Al	0,41	0,57
Si	0,58	9,97
P	1,13	-
S	1,32	0,57
K	1,80	-
Na	-	1,04

Lamp. 4.2 Gugus Fungsional biomassa alga hijau *S. Subsalsa* murni dan hubungannya dengan frekuensi dan transmitans infrared.

	Frekuensi ( $\text{cm}^{-1}$ )	Perkiraan Gugus Fungsional
	3743	Getaran uluran O-H (dari SiOH)
	3500	Getaran uluran $\text{as-NH}$ (Amina primer)
	3406	Gugus hidroksil terikat
	2928	Getaran uluran -NH (Amina primer)
	1651	Getaran uluran C-H
		Getaran uluran kelat C=O (keton,
		Getaran ulur C=O amida primer (Pita amida I)
		C=O dan C-O (Ion karboksilat)
		Tekukan N-H amina primer
	1542	Tekukan $\text{NH}_2$ dan NH (Pita amida II)
		Getaran ulur C=O (keton, asam karboksilat,
		ester)
	1408	Getaran tekukan O-H
		Getaran tekukan C-O-H (karboksilat)
		C=O dan C-O (Ion karboksilat)
		$\text{CH}_3\text{-N-CO-}$ (amida)
		$\text{CH}_3\text{-S}$
		$\text{CH}_3\text{-Si}$
	1052	Getaran uluran -C-N (amina alifatik)
		Getaran uluran -C-O (alcohol primer, eter)
		Pita O-C-C (ester)
		Getaran Si-O-R
		ulur P-OH
		ulur P-O-C
		Getaran uluran -C-O (ester)
	617	Kibasan NH keluar-bidang (Pita Amida II)
		Getaran uluran C-S

Lamp. 4.3 Pengaruh pH awal larutan terhadap biosorpsi kation logam:

Lamp. 4..3. a Pengaruh pH awal larutan terhadap biosorpsi Timbal(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Pb^{2+}$  60 mg/L, waktu kontak 60 menit)

	pHawal larutan					
	1	2	3	4	5	6
$[Pb^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	39,60	40,09	18,31	7,25	6,28	6,95
$[Pb^{2+}]$ abs (mg/L)	20,4	19,91	41,69	52,75	53,72	53,05
$Pb^{2+}$ abs (mg/g)	0,82	1,00	2,08	2,64	2,69	2,65
$Pb^{2+}$ abs (mmol/g)	0,0039	0,0048	0,01	0,012	0,013	0,0013

Lamp. 4..3. b Pengaruh pH awal larutan terhadap biosorpsi tembaga(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cu^{2+}$  60 mg/L, waktu kontak 60 menit)

	pHawal larutan					
	1	2	3	4	5	6
$[Cu^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	57,03	56,97	17,52	15,83	14,80	
$[Cu^{2+}]$ abs (mg/L)	2,97	3,03	42,48	44,62	45,2	
$Cu^{2+}$ abs (mg/g)	0,15	0,15	2,14	2,23	2,26	
$Cu^{2+}$ abs (mmol/g)	0,0023	0,0023	0,0337	0,0351	0,0356	

Lamp. 4..3. c.Pengaruh pH awal larutan terhadap biosorpsi kadmium(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cd^{2+}$  50 mg/L, waktu kontak 60 menit)

	pHawal larutan					
	1	2	3	4	5	6
$[Cd^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)		42,88	14,92	9,96	9,20	10,44
$[Cd^{2+}]$ abs (mg/L)		7,12	35,08	40,04	40,80	39,56
$Cd^{2+}$ abs (mg/g)		0,36	1,76	2,00	2,04	1,98
$Cd^{2+}$ abs (mmol/g)		0,0032	0,0156	0,0178	0,0181	0,0176

Lamp. 4..3. d Pengaruh pH awal larutan terhadap biosorpsi seng(II)  
 (0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Zn^{2+}$  50 mg/L, waktu kontak 60 menit)

	pHawal larutan					
	1	2	3	4	5	6
$[Zn^{2+}]_{eq}$ rerata		47,72	27,28	25,62	25,48	26,42
$[Zn^{2+}]$ abs (mg/L)		2,28	22,72	24,38	24,52	23,58
$Zn^{2+}$ abs (mg/g)		0,11	1,14	1,22	1,23	1,18
$Zn^{2+}$ abs (mmol/g)		0,0017	0,0174	0,0187	0,0188	0,0180

Lamp. 43.e Pengaruh pH awal larutan terhadap biosorpsi krom(III)  
 (0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cr^{3+}$  40 mg/L, waktu kontak 60 menit)

	pHawal larutan					
	1	2	3	4	5	6
$[Cr^{3+}]_{eq}$ rerata		36,7	30,99	26,74	23,00	23,30
$[Cr^{3+}]$ abs (mg/L)		3,3	9,11	14,04	17,00	17,80
$Cr^{3+}$ abs (mg/g)		0,17	0,46	0,702	0,85	0,89
$Cr^{3+}$ abs (mmol/g)		0,0033	0,0088	0,0126	0,016	0,017

Lamp. 4.3.f. Pengaruh pH awal larutan terhadap biosorpsi krom(VI)  
 (0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cr^{6+}$  40mg/L, waktu kontak 60 menit)

	pHawal larutan					
	1	2	3	4	5	6
$[Cr^{6+}]_{eq}$ rerata		24,8	28,23	28,73	31,41	32,58
$[Cr^{6+}]$ abs (mg/L),		15,2	11,77	11,27	8,59	7,42
$Cr^{6+}$ abs (mg/g)		0,76	0,47	0,45	0,34	0,30
$Cr^{6+}$ abs (mmol/g)		0,0146	0,0090	0,0087	0,0065	0,0058

Lamp. 4.4 Pengaruh ukuran partikel biosorben terhadap biosorpsi

Lamp. 4.4.a Pengaruh ukuran partikel biosorben terhadap biosorpsi timbal(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Pb^{2+}$  60 mg/L, pH 4,0; waktu kontak 60 menit)

	Ukuran Partikel ( $\mu\text{m}$ )			
	150	180	250	425
$[Pb^{2+}]_{\text{eq rerata}}$ (mg/L)	6,84	5,80	5,58	8,50
$[Pb^{2+}]_{\text{abs}}$ (mg/L)	53,16	54,20	54,42	51,50
$Pb^{2+}_{\text{abs}}$ (mg/g)	2,66	2,71	2,72	2,58
$Pb^{2+}_{\text{abs}}$ (mmol/g)	0.0128	0.0131	0.0131	0.0125

Lamp. 4.4.b Pengaruh ukuran partikel biosorben terhadap biosorpsi tembaga(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cu^{2+}$  60 mg/L, pH 4,0; waktu kontak 60 menit)

	Ukuran Partikel ( $\mu\text{m}$ )			
	150	180	250	425
$[Cu^{2+}]_{\text{eq rerata}}$ (mg/L)	23,45	21,38	21,03	22,30
$[Cu^{2+}]_{\text{abs}}$ (mg/L)	36,55	38,62	38,97	37,70
$Cu^{2+}_{\text{abs}}$ (mg/g)	1,83	1,93	1,95	1,89
$Cu^{2+}_{\text{abs}}$ (mmol/g)	0.0288	0.0303	0.0307	0.0297

Lamp. 4.4.c Pengaruh ukuran partikel biosorben terhadap biosorpsi kadmium(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cd^{2+}$  50 mg/L, pH 4,0; waktu kontak 60 menit)

	Ukuran Partikel ( $\mu\text{m}$ )			
	150	180	250	425
$[Cd^{2+}]_{\text{eq rerata}}$ (mg/L)	30,5	13,96	16,36	12,16
$[Cd^{2+}]_{\text{abs}}$ (mg/L)	29,50	36,04	33,64	37,84
$Cd^{2+}_{\text{abs}}$ (mg/g)	1,48	1,80	1,68	1,89
$Cd^{2+}_{\text{abs}}$ (mmol/g)	0.0132	0.0160	0.0149	0.0168

Lamp. 4.4.d Pengaruh ukuran partikel biosorben terhadap biosorpsi seng(II) (0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Zn^{2+}$  50 mg/L, pH 3,0; waktu kontak 60 menit)

	Ukuran Partikel ( $\mu\text{m}$ )			
	150	180	250	425
$[Zn^{2+}]_{\text{eq rerata}}$ (mg/L)	22,94	19,66	20,38	20,61
$[Zn^{2+}]_{\text{abs}}$ (mg/L)	27,06	30,34	29,62	29,39
$Zn^{2+} \text{ abs}$ (mg/g)	1,35	1,52	1,48	1,45
$Zn^{2+} \text{ abs}$ (mmol/g)	0,0206	0,0232	0,0223	0,0222

Lamp. 4.4.e Pengaruh ukuran partikel biosorben terhadap biosorpsi krom(III) (0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cr^{3+}$  40 mg/L, pH 4,0; waktu kontak 60 menit)

	Ukuran Partikel ( $\mu\text{m}$ )			
	150	180	250	425
$[Cr^{3+}]_{\text{eq rerata}}$ (mg/L)	15,09	14,95	15,51	14,51
$[Cr^{3+}]_{\text{abs}}$ (mg/L)	24,91	25,05	24,49	25,49
$Cr^{3+} \text{ abs}$ (mg/g)	1,25	1,25	1,23	1,27
$Cr^{3+} \text{ abs}$ (mg/g)	0,0240	0,0240	0,0237	0,0244

Lamp. 4.4.f Pengaruh ukuran partikel biosorben terhadap biosorpsi krom(VI) (0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cr^{6+}$  40mg/L, waktu kontak 60 menit)

	Ukuran Partikel ( $\mu\text{m}$ )			
	150	180	250	425
$[Cr^{6+}]_{\text{eq rerata}}$ (mg/L)	26,22	24,10	27,55	21,44
$[Cr^{6+}]_{\text{abs}}$ (mg/L)	13,78	15,90	12,45	18,56
$Cr^{6+} \text{ abs}$ (mg/g)	0,67	0,80	0,62	0,93
$Cr^{6+} \text{ abs}$ (mmol/g)	0,0129	0,0154	0,0119	0,0179

Lamp. 4.5 Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap biosorpsi kation logam

Lamp. 4.5.a Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap biosorpsi timbal(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Pb^{2+}$  60 mg/L, pH 4,0; waktu kontak  
60 menit)

	Kecepatan Pengadukan (rpm)				
	0	50	100	150	200
$[Pb^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	12,07	7,55	6,51	5,46	2,61
$[Pb^{2+}]$ abs (mg/L)	47,93	52,45	53,49	54,54	57,39
$Pb^{2+}$ abs (mg /g)	2,40	2,62	2,68	2,73	2,87
$Pb^{2+}$ abs (mmol /g)	0.0116	0.0126	0.0129	0.0132	0.0139

Lamp. 4.5.b Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap biosorpsi tembaga(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cu^{2+}$  60 mg/L, pH 4,0; waktu kontak  
60 menit)

	Kecepatan Pengadukan (rpm)				
	0	50	100	150	200
$[Cu^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	29,02	25,23	24,96	23,14	22,16
$[Cu^{2+}]$ abs (mg/L)	30,98	34,77	35,04	36,86	37,84
$Cu^{2+}$ abs (mg /g)	1,55	1,74	1,75	1,84	1,89
$Cu^{2+}$ abs (mmol /g)	0.0244	0.0274	0.0275	0.0290	0.0297

Lamp. 4.5.c Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap biosorpsi kadmium(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cd^{2+}$  50 mg/L, pH 4,0; waktu kontak  
60 menit)

	Kecepatan Pengadukan (rpm)				
	0	50	100	150	200
$[Cd^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	25,24	24,48	23,74	23,46	22,76
$[Cd^{2+}]$ abs (mg/L)	24,76	25,52	26,26	26,54	27,22
$Cd^{2+}$ abs (mg /g)	1,24	1,02	1,31	1,32	1,36
$Cd^{2+}$ abs (mmol /g)	0.0110	0.0091	0.0116	0.0117	0.0121

Lamp. 4..5.d Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap biosorpsi seng(II) (0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Zn^{2+}$  50 mg/L, pH 3,0; waktu kontak 60 menit)

	Kecepatan Pengadukan (rpm)				
	0	50	100	150	200
$[Zn^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	28,42	27,64	27,48	27,18	26,62
$[Zn^{2+}]$ abs (mg/L)	21,58	22,36	22,52	22,82	23,38
$Zn^{2+}$ abs (mg/g)	1,08	1,12	1,13	1,14	1,17
$Zn^{2+}$ abs (mmol/g)	0,0165	0,0171	0,0173	0,0174	0,0179

Lamp. 4.5.e Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap biosorpsi krom(III) (0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cr^{3+}$  40 mg/L, pH 4,0; waktu kontak 60 menit)

	Kecepatan Pengadukan (rpm)				
	0	50	100	150	200
$[Cr^{3+}]_{eq}$ rerata (mg/L)		30,57	23,03	22,50	21,60
$[Cr^{3+}]$ abs (mg/L)		9,43	16,97	17,50	18,40
$Cr^{3+}$ abs (mg/g)		0,47	0,85	0,88	0,92
$Cr^{3+}$ abs (mmol/g)		0,0090	0,0164	0,0169	0,0177

Lamp. 4.5.f Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap biosorpsi krom(VI) (0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cr^{6+}$  40mg/L, waktu kontak 60 menit)

	Kecepatan Pengadukan (rpm)				
	0	50	100	150	200
$[Cr^{6+}]_{eq}$ rerata (mg/L)		29,51	25,49	23,93	23,90
$[Cr^{6+}]$ abs (mg/L)		10,49	14,51	16,07	16,10
$Cr^{6+}$ abs (mg/g)		0,53	0,73	0,80	0,81
$Cr^{6+}$ abs (mmol/g)		0,0102	0,0140	0,0154	0,0156

Lamp. 4.6 Pengaruh pemanasan biomassa terhadap biosorpsi kation logam

Lamp. 4.6.a Pengaruh pemanasan biomassa terhadap biosorpsi timbal(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Pb^{2+}$  60 mg/L, pH 4,0; waktu kontak 60 menit)

	Suhu Pemanasan Biomassa ( $^{\circ}C$ )				
	28	40	60	90	120
$[Pb^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	17,85	14,91	13,17	13,17	13,17
$[Pb^{2+}]$ abs (mg/L)	42,15	45,09	46,83	46,83	46,83
$Pb^{2+}$ abs (mg/g)	2,11	2,25	2,34	2,34	2,34
$Pb^{2+}$ abs (mmol/g)	0,0102	0,0109	0,0113	0,0113	0,0113

Lamp. 4.6.b Pengaruh pemanasan biosorben terhadap biosorpsi tembaga(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cu^{2+}$  60 mg/L, pH 4,0; waktu kontak 60 menit)

	Suhu Pemanasan Biomassa ( $^{\circ}C$ )				
	28	40	60	90	120
$[Cu^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	22,15	22,23	21,60	20,55	20,83
$[Cu^{2+}]$ abs (mg/L)	37,85	37,77	38,4	39,45	39,17
$Cu^{2+}$ abs (mg/g)	1,89	1,89	1,92	1,97	1,96
$Cu^{2+}$ abs (mmol/g)	0,0297	0,0297	0,0302	0,031	0,0308

Lamp. 4.6.c Pengaruh pemanasan biosorben terhadap biosorpsi kadmium(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cd^{2+}$  50 mg/L, pH 4,0; waktu kontak 60 menit)

	Suhu Pemanasan Biomassa ( $^{\circ}C$ )				
	28	40	60	90	120
$[Cd^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	16,48	15,88	16,22	15,34	14,33
$[Cd^{2+}]$ abs (mg/L)	33,52	34,12	33,78	34,66	35,67
$Cd^{2+}$ abs (mg/g)	1,68	1,71	1,69	1,73	1,78
$Cd^{2+}$ abs (mmol/g)	0,0149	0,0152	0,0150	0,0154	0,0158

Lamp. 4.6.d Pengaruh pemanasan biosorben terhadap biosorpsi seng(II) (0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Zn^{2+}$  50 mg/L, pH 3,0; waktu kontak 60 menit)

	Suhu Pemanasan Biomassa ( $^{\circ}C$ )				
	28	40	60	90	120
$[Zn^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	20,38	19,76	19,06	19,36	19,52
$[Zn^{2+}]$ abs (mg/L)	29,62	30,24	30,94	30,64	30,48
$Zn^{2+}$ abs (mg/g)	1,48	1,51	1,55	1,53	1,52
$Zn^{2+}$ abs (mmol/g)	0,0226	0,0231	0,0237	0,0234	0,0232

Lamp. 4.6.e Pengaruh pemanasan biosorben terhadap biosorpsi krom(III) (0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cr^{3+}$  40 mg/L, pH 4,0; waktu kontak 60 menit)

	Suhu Pemanasan Biomassa ( $^{\circ}C$ )				
	28	40	60	90	120
$[Cr^{3+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	4,00	2,10	1,15	1,00	1,00
$[Cr^{3+}]$ abs (mg/L)	36,00	37,90	38,85	39,00	39,00
$Cr^{3+}$ abs (mg/g)	1,80	1,89	1,94	1,95	1,95
$Cr^{3+}$ abs (mmol/g)	0,0346	0,0364	0,0373	0,0375	0,0375

Lamp. 4.7.f Pengaruh pemanasan biosorben terhadap biosorpsi krom(VI) (0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cr^{6+}$  40mg/L, waktu kontak 60 menit)

	Suhu Pemanasan Biomassa ( $^{\circ}C$ )				
	28	40	60	90	120
$[Cr^{6+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	24,10	24,10	23,28	23,30	23,25
$[Cr^{6+}]$ abs (mg/L)	15,90	15,90	16,72	16,70	16,75
$Cr^{6+}$ abs (mg/g)	0,80	0,80	0,84	0,84	0,84
$Cr^{6+}$ abs (mmol/g)	0,0154	0,0154	0,0162	0,0162	0,0162

Lamp. 4.7 Pengaruh waktu kontak terhadap biosorpsi kation logam

Lamp. 4.7.a Pengaruh waktu kontak terhadap biosorpsi timbal(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Pb^{2+}$  60 mg/L, pH 4,0)

	Waktu Kontak					
	5	10	30	60	90	120
$[Pb^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	9,42	5,69	2,71	2,22		2,46
$[Pb^{2+}]$ abs (mg/L)	50,58	54,31	57,29	57,78		57,54
$Pb^{2+}$ abs (mg/g)	2,53	2,72	2,87	2,89		2,88
$Pb^{2+}$ abs (mmol/g)	0,0122	0,0131	0,0138	0,0139		0,0139

Lamp. 4.7.b Pengaruh waktu kontak terhadap biosorpsi tembaga(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cu^{2+}$  60 mg/L, pH 4,0)

	Waktu Kontak					
	5	10	30	60	90	120
$[Cu^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	1,56	1,18	1,06	0,96		0,95
$[Cu^{2+}]$ abs (mg/L)	57,44	58,82	58,94	59,04		59,05
$Cu^{2+}$ abs (mg/g)	2,92	2,94	2,95	2,95		2,95
$Cu^{2+}$ abs (mmol/g)	0,0460	0,0463	0,0464	0,0464		0,0464

Lamp. 4.7.c Pengaruh waktu kontak terhadap biosorpsi kadmium(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cd^{2+}$  50 mg/L, pH 4,0)

	Waktu Kontak					
	5	10	30	60	90	120
$[Cd^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	14,19	13,48	12,46	12,38	12,24	12,40
$[Cd^{2+}]$ abs (mg/L)	35,81	36,52	37,54	37,62	37,76	37,60
$Cd^{2+}$ abs (mg/g)	1,79	1,83	1,88	1,88	1,89	1,88
$Cd^{2+}$ abs (mmol/g)	0,0159	0,0163	0,0167	0,0167	0,0168	0,0167

Lamp. 4.7.d Pengaruh waktu kontak terhadap biosorpsi seng(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Zn^{2+}$  50 mg/L, pH 3,0)

	Waktu Kontak					
	5	10	30	60	90	120
$[Zn^{2+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	22,06	22,64	21,26	21,88	22,24	22,23
$[Zn^{2+}]$ abs (mg/L)	27,94	27,36	28,74	28,12	27,76	27,70
$Zn^{2+}$ abs (mg/g)	1,40	1,37	1,44	1,41	1,39	1,39
$Zn^{2+}$ abs (mmol/g)	0,0214	0,0209	0,0220	0,0216	0,0213	0,0213

Lamp. 4.7.e Pengaruh waktu kontak terhadap biosorpsi krom(III)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cr^{3+}$  40 mg/L, pH 4,0)

	Waktu Kontak					
	10	30	60	90	120	240
$[Cr^{3+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	28,96	12,29	11,88	10,63	11,04	25,63
$[Cr^{3+}]$ abs (mg/L)	11,04	27,71	28,12	29,37	28,96	14,04
$Cr^{3+}$ abs (mg/g)	0,55	1,39	1,41	1,47	1,45	0,70
$Cr^{3+}$ abs (mmol/g)	0,0106	0,0267	0,0271	0,0283	0,0279	0,0135

Lamp. 4.7.f Pengaruh waktu kontak terhadap biosorpsi krom(VI)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan  $Cr^{6+}$  40mg/L; pH 3,0)

	Waktu Kontak					
	10	30	60	90	120	240
$[Cr^{6+}]_{eq}$ rerata (mg/L)	35,75	23,43	22,71	21,29	20,75	32,89
$[Cr^{6+}]$ abs (mg/L)	4,25	16,57	17,29	18,71	19,25	7,11
$Cr^{6+}$ abs (mg/g)	0,21	0,83	0,87	0,94	0,96	0,36
$Cr^{6+}$ abs (mmol/g)	0,0040	0,0160	0,0167	0,0181	0,0185	0,0069

Lamp. 4.8 Pengaruh konsentrasi larutan terhadap biosorpsi kation logam

Lamp 4.8.a Pengaruh konsentrasi larutan terhadap biosorpsi timbal(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan; pH 4,0)

	Konsentrasi Awal Larutan (mg/L)					
	57	105	150	200	250	
[Pb <sup>2+</sup> ]eq rerata (mg/L)	8,05	18,96	35,94	54,07	105,14	
[Pb <sup>2+</sup> ] abs (mg/L)	48,95	79,04	114,06	145,93	144,86	
Pb <sup>2+</sup> abs (mg /g)	2,45	3,95	5,70	7,30	7,24	
Pb <sup>2+</sup> abs (mmol /g)	0.0118	0.0191	0.0275	0.0352	0.0349	
[Pb <sup>2+</sup> ]eq/ Pb <sup>2+</sup> abs (L/g)	3,29	5,31	6,31	7,41	14,52	

Lamp. 4.8.b Pengaruh konsentrasi larutan terhadap biosorpsi tembaga(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

	Konsentrasi Awal Larutan (mg/L)					
	50	100	150	200	250	
[Cu <sup>2+</sup> ]eq rerata (mg/L)	8,62	25,42	53,08	93,25	142,50	
[Cu <sup>2+</sup> ] abs (mg/L)	41,38	74,58	97,92	106,75	107,50	
Cu <sup>2+</sup> abs (mg /g)	2,07	3,73	4,90	5,34	5,38	
Cu <sup>2+</sup> abs (mmol /g)	0.0326	0.0587	0.0771	0.0840	0.0847	
[Cu <sup>2+</sup> ]eq/ Cu <sup>2+</sup> abs (L/g)	4,16	6,82	10,83	17,46	26,49	

Lamp. 4.8.c Pengaruh konsentrasi larutan terhadap biosorpsi kadmium(II)  
(0,5 g biomassa /25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

	Konsentrasi Awal Larutan (mg/L)					
	25	50	80	100	150	250
[Cd <sup>2+</sup> ]eq rerata (mg/L)	3,22	9,36	11,38	31,38	71,56	163,50
[Cd <sup>2+</sup> ] abs (mg/L)	19,78	33,64	66,62	67,62	68,44	67,50
Cd <sup>2+</sup> abs (mg /g)	0,99	1,68	3,33	3,38	3,42	3,38
Cd <sup>2+</sup> abs (mmol /g)	0.0088	0.0149	0.0296	0.0300	0.0304	0.0300
[Cd <sup>2+</sup> ]eq/ Cd <sup>2+</sup> abs (L/g)	3,25	5,57	3,42	9,28	20,92	48,37

Lamp. 4.8.d Pengaruh konsentrasi larutan terhadap biosorpsi seng(II)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

	Konsentrasi Awal Larutan (mg/L)					
	25	50	75	100	150	200
[Zn <sup>2+</sup> ]eq rerata	14,66	33,16	45,28	57,32	108,60	156,75
[Zn <sup>2+</sup> ] abs (mg/L)	10,34	16,84	29,72	42,68	41,40	43,25
Zn <sup>2+</sup> abs (mg /g)	0,52	0,84	1,49	2,13	2,07	2,16
Zn <sup>2+</sup> abs (mmol /g)	0.0080	0.0129	0.0228	0.0326	0.0317	0.0025
[Zn <sup>2+</sup> ]eq/ Zn <sup>2+</sup> abs (L/g)	28,19	39,48	30,39	29,91	52,46	73,96

Lamp. 4.8.e Pengaruh konsentrasi larutan terhadap biosorpsi krom(III)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

	Konsentrasi Awal Larutan (mg/L)					
	10	20	30	40	50	70
[Cr <sup>3+</sup> ]eq rerata	0,45	1,16	2,52	4,55	15,91	
[Cr <sup>3+</sup> ] abs (mg/L)	9,55	18,84	27,48	35,45	34,09	
Cr <sup>3+</sup> abs (mg /g)	0,48	0,94	1,37	1,77	1,71	
Cr <sup>3+</sup> abs (mmol /g)	0.0092	0.0181	0.0264	0.0340	0.0329	
[Cr <sup>3+</sup> ]eq/ Cr <sup>3+</sup> abs (L/g)	0,94	1,23	1,84	2,57	9,31	

Lamp. 4.8.f Pengaruh konsentrasi larutan terhadap biosorpsi krom(VI)  
(0,5 g biomassa / 25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

	Konsentrasi Awal Larutan (mg/L)					
	10	20	30	40	50	70
[Cr <sup>6+</sup> ]eq rerata	3,18	7,81	13,21	21,03	23,73	45,55
[Cr <sup>6+</sup> ] abs (mg/L)	6,82	12,19	16,79	18,97	26,27	24,45
Cr <sup>6+</sup> abs (mg /g)	0,34	0,61	0,84	0,95	1,31	1,22
Cr <sup>6+</sup> abs (mmol /g)	0.0065	0.0117	0.0162	0.0183	0.0252	0.0235
[Cr <sup>6+</sup> ]eq/ Cr <sup>6+</sup> abs (L/g)	9,35	12,80	15,73	22,14	18,12	37,34

Lamp. 4.9 Kurva linieritas isoterm Langmuir biosorpsi kation logam



Lamp. 4.10 Pengaruh keberadaan kation lain terhadap biosorpsi kation logam:

Lamp. 4.10.a. Pengaruh ion Cu<sup>2+</sup> terhadap biosorpsi kation logam Pb<sup>2+</sup> (untuk 0,5 g biomassa/ 25 ml larutan)

	[Cu <sup>2+</sup> ] (mg/L)						
	0	50	100	150	200	250	300
[Pb <sup>2+</sup> ]eq rerata (mg/L)	78,0	77,8	93,5	101,5	110,5	117,0	113,5
[Pb <sup>2+</sup> ] awal (mg/L)	209,0	205,8	207,5	207,0	202,5	205,0	202,5
[Pb <sup>2+</sup> ]abs (mg /L)	131,0	128,0	114,0	105,5	92,0	88,0	89,0
Pb <sup>2+</sup> abs (mg /g)	6,55	6,40	5,70	5,28	4,60	4,40	4,45
Pb <sup>2+</sup> abs (mmol /g)	0,0317	0,0309	0,0275	0,0255	0,0222	0,0212	0,0215

Lamp. 4.10.b. Pengaruh ion Ca<sup>2+</sup> terhadap biosorpsi kation logam Pb<sup>2+</sup> (untuk 0,5 g biomassa/ 25 ml larutan)

	[Ca <sup>2+</sup> ] (mg/L)						
	0	50	100	150	200	250	300
[Pb <sup>2+</sup> ]eq rerata (mg/L)	85,31	94,60	95,70	99,30	109,5	107,10	109,90
[Pb <sup>2+</sup> ] awal (mg/L)	198,80	198,40	201,50	203,50	202,50	199,50	201,50
[Pb <sup>2+</sup> ]abs (mg /L)	113,49	103,80	105,80	104,20	93,00	92,40	91,60
Pb <sup>2+</sup> abs (mg /g)	5,67	5,19	5,29	5,21	4,65	4,62	4,58
Pb <sup>2+</sup> abs (mmol /g)	0,0274	0,0250	0,0255	0,0251	0,0224	0,0223	0,0221

Lamp. 4.10.c Pengaruh ion Cu<sup>2+</sup> terhadap biosorpsi kation logam Cd<sup>2+</sup> (untuk 0,5 g biomassa/ 25 ml larutan)

	[Cu <sup>2+</sup> ] (mg/L)						
	0	50	100	150	200	250	300
[Cd <sup>2+</sup> ]eq rerata (mg/L)	75,20	77,60	80,00	81,54	82,60	88,95	90,70
[Cd <sup>2+</sup> ] awal (mg/L)	152,20	151,80	151,00	149,94	150,60	150,75	151,30
[Cd <sup>2+</sup> ]abs (mg/L)	77,00	74,20	71,00	68,40	68,00	61,80	60,60
Cd <sup>2+</sup> abs (mg /g)	3,85	3,71	3,55	3,42	3,40	3,09	3,03
Cd <sup>2+</sup> abs (mmol /g)	0,0342	0,0330	0,0316	0,0304	0,0303	0,0275	0,0270

Lamp. 4.10.d Pengaruh ion  $\text{Ca}^{2+}$  terhadap biosorpsi kation logam  $\text{Cd}^{2+}$  (untuk 0,5 g biomassa/ 25 ml larutan)

	$[\text{Ca}^{2+}] (\text{mg/L})$						
	0	50	100	150	200	250	300
$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{eq rerata}} (\text{mg/L})$	78,90	83,20	85,90	85,34	88,00	89,35	89,30
$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{awal}} (\text{mg/L})$	149,50	150,80	149,50	148,94	151,00	151,75	150,30
$[\text{Cd}^{2+}]_{\text{abs}} (\text{mg/L})$	70,60	67,60	64,40	63,60	63,00	62,40	61,00
$\text{Cd}^{2+}_{\text{abs}} (\text{mg/g})$	3,53	3,38	3,22	3,18	3,15	3,12	3,05
$\text{Cd}^{2+}_{\text{abs}} (\text{mmol/g})$	0,0314	0,0300	0,0287	0,0283	0,0280	0,0278	0,0271

Lamp. 4.10.e Pengaruh ion  $\text{Pb}^{2+}$  terhadap biosorpsi kation logam  $\text{Cu}^{2+}$  (untuk 0,5 g biomassa/ 25 ml larutan)

	$[\text{Pb}^{2+}] (\text{mg/L})$						
	0	50	100	150	200	250	300
$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq rerata}}$	35,80	38,00	42,70	49,60	51,20	54,60	53,3
$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{awal}}$	143,00	142,00	140,5	142,0	143,0	142,0	141,5
$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{abs}} (\text{mg/L})$	107,20	104,00	97,80	92,40	91,80	87,40	88,20
$\text{Cu}^{2+}_{\text{abs}} (\text{mg/g})$	5,36	5,20	4,89	4,62	4,59	4,37	4,41
$\text{Cu}^{2+}_{\text{abs}} (\text{mmol/g})$	0,0843	0,0818	0,0770	0,0727	0,0722	0,0688	0,0694

Lamp. 4.10.f Pengaruh ion  $\text{Cd}^{2+}$  terhadap biosorpsi kation logam  $\text{Cu}^{2+}$  (untuk 0,5 g biomassa/ 25 ml larutan)

	$[\text{Cd}^{2+}] (\text{mg/L})$						
	0	50	100	150	200	250	300
$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{eq rerata}}$	39,90	47,20	46,30	47,80	49,80	52,90	49,40
$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{awal}}$	135,5	137,0	135,5	136,0	137,0	135,5	136,0
$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{abs}} (\text{mg/L})$	95,60	89,80	89,20	88,20	87,20	82,60	86,60
$\text{Cu}^{2+}_{\text{abs}} (\text{mg/g})$	4,78	4,49	4,46	4,41	4,36	4,31	4,33
$\text{Cu}^{2+}_{\text{abs}} (\text{mmol/g})$	0,0752	0,0707	0,0702	0,0694	0,0686	0,0678	0,0681

**Lampiran : Karakterisasi Partukaran Kation Biomassa**

**A. Pertukaran katioan  $\text{Ca}^{2+}$  dengan kation  $\text{Pb}^{2+}$  pada pH 4**

	Konsentrasi $\text{Ca}^{2+}$		Konsentrasi $\text{Pb}^{2+}$	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
<b>Awal</b>	143,421	3,586	129,545	3,239
<b>Setelah kontak</b>	18.421	0.461		
<b>Teradsorpsi</b>	125,000	3,125		

Waktu (mnt)	Konsentrasi $\text{Ca}^{2+}$ terdesorpsi		Konsentrasi $\text{Pb}^{2+}$ teradsorpsi	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
<b>3.3</b>	102,632	0.513	59,091	0.295
<b>6.6</b>	91,447	0.457	60,227	0.301
<b>9.9</b>	70,395	0.352	61,364	0.309
<b>13.3</b>	33,553	0.168	60,227	0.301
<b>16.6</b>	21,026	0.105	59,091	0.296
<b>Jumlah kation</b>		1.595		1.500

**B. Pertukaran katioan  $\text{Pb}^{2+}$  dengan kation  $\text{Ca}^{2+}$  pada pH 3**

	Konsentrasi $\text{Pb}^{2+}$		Konsentrasi $\text{Ca}^{2+}$	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
<b>Awal</b>	131.818	3.295	153.947	3.849
<b>Setelah kontak</b>	20.455	0.511		
<b>Teradsorpsi</b>	111.364	2.748		

Waktu (mnt)	Konsentrasi $\text{Pb}^{2+}$ terdesorpsi		Konsentrasi $\text{Ca}^{2+}$ teradsorpsi	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
<b>3.3</b>	38.636	0.193	50.00	0.25
<b>6.6</b>	29.545	0.148	23.684	0.118
<b>9.9</b>	27.272	0.136	10.526	0.053
<b>13.3</b>	27.272	0.136	1.316	0.007
<b>16.6</b>	27.272	0.114	2.632	0.013
<b>Jumlah kation</b>		0.727		0.441

**C. Pertukaran katioan  $\text{Pb}^{2+}$  dengan kation  $\text{Ca}^{2+}$  pada pH 4**

	Konsentrasi $\text{Pb}^{2+}$		Konsentrasi $\text{Ca}^{2+}$	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
<b>Awal</b>	129,545	3,239	143,421	3,586
<b>Setelah kontak</b>	22.273	0.568		

Teradsorpsi	106.818	2.670		
Waktu (mnt)	Konsentrasi Pb <sup>2+</sup> terdesorpsi		Konsentrasi Ca <sup>2+</sup> teradsorpsi	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
3.3	20.455	0.102	42.105	0.211
6.6	18.182	0.091	32.237	0.161
9.9	19.318	0.097	17.105	0.086
13.3	20.455	0.102	7.237	0.036
16.6	18.182	0.091	2.632	0.013
Jumlah kation		0.483		0.507

#### D. Pertukaran katioan Pb<sup>2+</sup> dengan kation Ca<sup>2+</sup> pada pH 5

	Konsentrasi Pb <sup>2+</sup>		Konsentrasi Ca <sup>2+</sup>	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
Awal	131.182	3.295	155.263	3.882
Setelah kontak	20.455	0.511		
Teradsorpsi	111.364	2.784		

Waktu (mnt)	Konsentrasi Pb <sup>2+</sup> terdesorpsi		Konsentrasi Ca <sup>2+</sup> teradsorpsi	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
3.3	18.182	0.091	38.158	0.191
6.6	15.909	0.080	28.947	0.145
9.9	15.909	0.080	26.316	0.132
13.3	13.636	0.068	13.158	0.066
16.6	11.364	0.057	14.474	0.072
Jumlah kation		0.375		0.605

#### E. Desorpsi kation Pb<sup>2+</sup> dan kation Ca<sup>2+</sup> dengan Larutan HNO<sub>3</sub> dan H<sub>2</sub>O

	Elusi dengan HNO <sub>3</sub> (Konsentrasi Pb <sup>2+</sup> )		Elusi dengan H <sub>2</sub> O (Konsentrasi Pb <sup>2+</sup> )	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
Awal	131.818	3.295	131.818	3.295
Setelah kontak	13.636	0.341	29.545	0.739
Teradsorpsi	118.182	2.955	102.273	2.557

Waktu (mnt)	Elusi dengan $\text{HNO}_3$		Elusi dengan $\text{H}_2\text{O}$	
	[ $\text{Pb}^{2+}$ ] terdesorpsi (ppm)	[ $\text{Pb}^{2+}$ ] terdesorpsi (mg)	[ $\text{Pb}^{2+}$ ] terdesorpsi (ppm)	[ $\text{Pb}^{2+}$ ] terdesorpsi (mg)
3,3	63.636	0.318	31.818	0.159
6,6	52.273	0.261	22.727	0.114
9,9	25.000	0.125	13.636	0.068
13,3	15.909	0.080	6.818	0.034
16,6	9.091	0.045	4.545	0.022
Jumlah		0.830		0.398

	Elusi dengan $\text{HNO}_3$ (Konsentrasi $\text{Ca}^{2+}$ )		Elusi dengan $\text{H}_2\text{O}$ (Konsentrasi $\text{Ca}^{2+}$ )	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
Awal	148.026	3.701	148.026	3.701
Setelah kontak	43.421	1.086	42.105	1.053
Teradsorpsi	104.605	2.615	105.921	2.648

Waktu (mnt)	Elusi dengan $\text{HNO}_3$		Elusi dengan $\text{H}_2\text{O}$	
	[ $\text{Ca}^{2+}$ ] terdesorpsi (ppm)	[ $\text{Ca}^{2+}$ ] terdesorpsi (mg)	[ $\text{Ca}^{2+}$ ] terdesorpsi (ppm)	[ $\text{Ca}^{2+}$ ] terdesorpsi (mg)
3,3	55.921	0.280	73.684	0.368
6,6	42.105	0.210	36.184	0.181
9,9	36.184	0.181	26.316	0.132
13,3	34.211	0.171	24.342	0.122
16,6	30.921	0.155	22.368	0.112
Jumlah		0.997		0.914

#### F. Pertukaran katioan $\text{Pb}^{2+}$ dengan kation $\text{Cu}^{2+}$ pada pH 4

	Konsentrasi $\text{Pb}^{2+}$		Konsentrasi $\text{Cu}^{2+}$	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
Awal	148,0		121,15	3,02875
Setelah kontak	31,825			
Teradsorpsi	116,172	2,90		

Waktu (mnt)	Konsentrasi $\text{Pb}^{2+}$ terdesorpsi		Konsentrasi $\text{Cu}^{2+}$ teradsorpsi	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
3,3	81,025	0,405125	63,61	0,31805
6,6	18,5	0,0925	22,9	0,1145
9,9	6,2	0,031	11,353	0,056765
13,3	5,175	0,025875	9,10	0,0455
16,6	0,0	0,0	5,20	0,026
Jumlah kation		0,5545		0,560815

**G. Pertukaran katioan  $Pb^{2+}$  dengan kation  $Ag^+$  pada pH 4**

	Konsentrasi $Pb^{2+}$		Konsentrasi $Ag^+$	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
<b>Awal</b>			145,54716	3,63867
<b>Setelah kontak</b>				
<b>Teradsorpsi</b>	133,47022	3,33675		

Waktu (mnt)	Konsentrasi $Pb^{2+}$ terdesorpsi		Konsentrasi $Ag^+$ teradsorpsi	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
3,3	14,79466	0,07397	29,00	0,72504
6,6	17,36139	0,08680	29,109	0,72773
9,9	16,07802	0,08039	29,00	0,72504
13,3	28,91170	0,14455	22,56	0,69269
16,6	50,72895	0,25364	22,56	0,56398
<b>Jumlah kation</b>		0,6394		3,4345

**H. Pertukaran katioan  $Ag^+$  dengan kation  $Pb^{2+}$  pada pH 4**

	Konsentrasi $Ag^+$		Konsentrasi $Pb^{2+}$	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
<b>Awal</b>			145,73770	3,64344
<b>Setelah kontak</b>				
<b>Teradsorpsi</b>	99,29942	2,48248		

Waktu (mnt)	Konsentrasi $Ag^+$ terdesorpsi		Konsentrasi $Pb^{2+}$ teradsorpsi	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
3,3	16,91748	0,08458	28,984	0,72459
6,6	11,98754	0,05993	28,942	0,72356
9,9	11,98745	0,05993	28,860	0,72151
13,3	10,84587	0,05422	27,508	0,68770
16,6	11,59833	0,05799	24,926	0,62315
<b>Jumlah kation</b>		0,3167		3,4805

Lamp. 5.1 Pengaruh volume reagen metanol

Optimasi volume metanol terhadap daya serap kation logam  $Pb^{2+}$

$Pb^{2+}$	1	2	Rata-rata	[ $Pb^{2+}$ ] eq	[ $Pb^{2+}$ ] abs	Mg/gram	Mmol/gr
[ $Pb^{2+}$ ]awal	34,57			172,85			
Kontrol	7,19			35,95	136,9	3,42	0,0165
100 ml	28,03	28,13	28,05	140,4	32,45	0,81	0,0039
150 ml	28,15	28,55	28,35	141,75	31,1	0,78	0,0038
200 ml	28,65	29,27	28,96	144,8	28,05	0,70	0,0034

Optimasi volume metanol terhadap daya serap katio logam  $Cd^{2+}$

$Cd^{2+}$	Konsentrasi (ml)				
	Kontrol	100		150	200
[ $Cd$ ]eq	139,5	201	199,25	199	199
[ $Cd^{2+}$ ] eq rata	139,5	200,125		199	199,125
[ $Cd^{2+}$ ]awal	218,25	218,25		218,5	218,5
[ $Cd^{2+}$ ]abs	78,75	18,125		19,25	19,125
(mg/g)abs	3,9375	0,90625		0,9625	0,95625
(Mmol/g)abs	0,0350	0,0081		0,0086	0,0085

Optimasi volume metanol terhadap daya serap kation logam  $Cr^{3+}$

$Cr^{3+}$	1	2	Rata-rata	[ $Cr^{3+}$ ] sisa	[ $Cr^{3+}$ ] serap	Mg/gram	Mmol/gram
[ $Cr^{3+}$ ] awal				98,8			
Kontrol	3,14			31,4	67,3	3,365	0,0647
100 ml	3,74	3,76	3,75	37,5	61,3	3,065	0,0589
150 ml	4,8	4,3	4,55	45,5	53,3	2,665	0,0513
200 ml	5,24	5,15	5,195	51,95	46,85	1,171	0,0225

Lampiran 5.2. Pengaruh volume reagen glikol

Optimasi olume glikol terhadap daya serap kation logam  $Pb^{2+}$

$Pb^{2+}$	1	2	Rata-rata	[ ]sisa	[ ] serap	Mg/gram	Mmol/gram
[ $Pb^{2+}$ ]awal				172,85			
Kontrol	7,19			35,95	136,9	3,4225	0,0165
25 ml	8,1	8,53	8,32	41,575	131,275	3,294	0,0159
50 ml	5,47	6,16	5,82	29,075	143,775	3,594	0,0174
75ml	7,56	7,67	7,62	38,075	134,775	3,369	0,0163

Optimasi volume glikol terhadap daya serap kation logam Cd<sup>2+</sup>

Logam Cd	Konsentrasi (ml)			
	Kontrol	25	50	75
[Cd]eq	139.5	149.25	152.5	135.75
[Cd]eq rata	139.5	150.875	136.625	141.875
[Cd]awal	218.25	218.25	218.25	218.5
[Cd]abs	78.75	67.375	81.625	76.375
(mg/g)abs	3.9375	3.36875	4.08125	3.81875
(mmol/g)abs	0.0350	0.0300	0.0363	0.0340

Optimasi volume glikol terhadap daya serap kation logam Cr<sup>3+</sup>

Cr <sup>3+</sup>	1	2	Rata-rata	□ sisa	□ serap	Mg/gram	Mmol/gram
[Cr <sup>3+</sup> ]awal	9,88			98,8			
Kontrol	2,25			22,4	76,3	3,40	0,0654
25 ml	2,81	2,80	2,80	29,75	69,05	3,90	0,0750
50 ml	2,2	1,97	2,20	20,85	77,95	3,80	0,0731
75 ml	2,32	2,13	2,30	22,25	76,55	3,82	0,0735

Lamp. 5.3

Gugus fungsi dalam biomassa yang ditreatmen dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi dibanding biomassa murni dan hubungannya dengan frekuensi dan transmitans infrared.

Biomassa Murni	Frekuensi (cm <sup>-1</sup> )			Perkiraan Gugus Fungsional
	Spektra Gb 5.3	Spectra Gb 5.4	Spectra Gb 5.5	
3743	berubah	-	hilang	Getaran uluran O-H (dari SiOH)
3500	berubah	-	hilang	Getaran uluran $\alpha$ -NH (Amina primer)
3406	Berkurang	-	berkurang	Gugus hidroksil terikat
2928	berkurang	-	-	Getaran uluran -NH (Amina primer)
1651	-	bertambah	-	Getaran uluran C-H
				Getaran uluran ketat C=O (keton,
1542	-	berkurang	-	Getaran ulur C=O amida primer (Pita amida I)
1408	hilang	berkurang	berubah	C=O dan C-O (Ion karboksilat)
				Tekukan N-H amina primer
				Tekukan NH <sub>2</sub> dan NH (Pita amida II)
				Getaran ulur C=O (keton, asam karboksilat,
				ester)
				Getaran tekukan O-H
				Getaran tekukan C-O-H (karboksilat)
				C=O dan C-O (Ion karboksilat)
				CH <sub>3</sub> -N-CO- (amida)
				CH <sub>3</sub> - S

1052	bertambah	bertambah	berubah	CH <sub>3</sub> – Si Getaran uluran -C-N (amina alifatik) Getaran uluran -C-O (alcohol primer, eter) Pita O-C-C (ester) Getaran Si-O-R ulur P-OH ulur P-O-C Getaran uluran -C-O (ester) Kibasan NH keluar-bidang (Pita Amida II) Getaran uluran C-S
617	-	-	-	

Keterangan :

Spektra Gb. 5.3 : biomasa yang ditreatmen dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi karboksil

Spektra Gb. 5.4 : biomasa yang ditreatmen dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi karbonil

Spektra Gb. 5.5 : biomasa yang ditreatmen dengan reagen pemodifikasi gugus fungsi gugus amina

Lamp. 5.4 Pengaruh pH awal larutan pada biosorpsi kation logam oleh biomassa yang diperlakukan dengan reagen emodifikasi gugus fungsi.

#### a. Perlakuan dengan metanol sebagai pemodifikasi gugus karboksil

$Pb^{2+}$	pH					
	1	2	3	4	5	6
[ $Pb^{2+}$ ]eq rata2	153.1	117.1	7.45	17.56	18.95	16.49
[ $Pb^{2+}$ ]awal	180.7	149.4	149.4	149.4	149.4	149.4
[ $Pb^{2+}$ ]abs	27.6	32.3	141.95	131.84	130.45	132.92
mg/g terserap	1.38	1.62	7.1	6.59	6.52	6.65
mmol/g terserap	0.0067	0.0078	0.0034	0.0318	0.0315	0.0321

Cu	pH			
	2	3	4	5
[ $Cu^{2+}$ ]eq rata2	161.1	101.9	82.95	86.3
[ $Cu^{2+}$ ]awal	169.4	169.4	169.4	169.4
[ $Cu^{2+}$ ]abs	8.3	67.5	86.45	83.1
mg/g terserap	0.415	3.375	4.3225	4.155
mmol/g terserap	0.0065	0.0531	0.0680	0.0654

Cd	pH				
	2	3	4	5	6
[Cd]eq rata	202.375	110.375	73	57.375	36.125
[Cd]awal	204.75	204.75	204.75	204.75	204.75
[Cd]abs	2.375	94.375	131.75	147.375	168.625
(mg/g)abs	0.11875	4.718	6.5875	7.368	8.431
mmol/g)abs	0.0001	0.0420	0.0586	0.0656	0.0750

Zn	pH				
	2	3	4	5	6
[Zn]eq rata	153.4	108.625	95.75	88.075	85.25
[Zn]awal	168.5	168.5	168.5	168.5	168.5
[Zn]abs	15.1	59.875	72.75	80.425	83.25
(mg/g)abs	0.755	2.994	3.637	4.02125	4.1625
mmol/g)abs	0.0116	0.0458	0.0556	0.0615	0.0637

Cr <sup>3+</sup>	pH				
	2	3	4	5	6
[Cr <sup>3+</sup> ] eq	78	45.15	35.6	27.45	
[Cr <sup>3+</sup> ] awal	90.3	90.3	90.3	90.3	
[Cr <sup>3+</sup> ] abs	12.3	45.15	54.7	62.85	
mg/g	0.615	2.2575	2.735	3.1425	
Mmol/g	0.0118	0.0434	0.0526	0.0604	

Cr <sup>6+</sup>	pH				
	2	3	4	5	6
[Cr <sup>6+</sup> ] eq	32.7	76.55	77.3	67.55	64.15
[Cr <sup>6+</sup> ] awal	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8
[Cr <sup>6+</sup> ] abs	59.1	15.25	14.5	24.25	27.65
mg/g	2.955	0.7625	0.725	1.2125	1.3825
Mmol/g	0.0568	0.0147	0.0139	0.0233	0.0266

### b. Perlakuan dengan glikol sebagai pemodifikasi gugus karbonil

Larutan Pb	pH					
	1	2	3	4	5	6
Pb <sup>2+</sup> ]eq rata2	179.75	158.15	69.3	32.25	32.95	37.5
Pb <sup>2+</sup> ]awal	180.7	180.7	180.7	180.7	180.7	180.7
Pb <sup>2+</sup> ]abs	0.95	22.55	111.4	148.45	147.75	143.2
mg/g terserap	0.0475	1.1275	5.57	7.4225	7.3875	7.167.16
mmol/g terserap	0.0003	0.0054	0.0269	0.0358	0.0357	0.0346

Larutan Cu	pH			
	2	3	4	5
[Cu <sup>2+</sup> ]eq rata2	161.8	133.9	122.75	116.8
[Cu <sup>2+</sup> ]awal	177.8	177.8	177.8	177.8
[Cu <sup>2+</sup> ]abs	1.6	43.9	55.05	61
(mg/g)terserap	0.08	2.195	2.7525	3.05
(mmol/g)terserap	0.0012	0.0345	0.0433	0.0480

Cd	pH				
	2	3	4	5	6
[Cd]eq rata	222.625	188.75	160.125	154.25	158.375
[Cd]awal	228.75	228.75	228.75	228.75	228.75
[Cd]abs	6.125	40	68	74.5	70.375
(mg/g)abs	0.30625	2	3.4	3.725	3.51875
(mmol/g)abs	0.0027	0.0178	0.0302	0.0331	0.0313

Zn	pH					
	2	3	4	5	6	7
[Zn]eq rata	181.325	138.975	124.975	122.975	117.675	123.15
[Zn]awal	185.15	185.15	185.15	185.15	185.15	185.15
[Zn]abs	3.825	46.175	60.175	62.175	65.475	62
(mg/g)abs	0.19125	2.30875	3.00875	3.10875	3.37375	3.1
(mmol/g)abs	0.0029	0.0353	0.0460	0.0475	0.0516	0.0474

Cr <sup>3+</sup>	pH			
	2	3	4	5
[Cr <sup>3+</sup> ] awal	104.8	104.8	104.8	104.8
[Cr <sup>3+</sup> ] eq	88.35	73.2	53	44.7
[Cr <sup>3+</sup> ] abs	16.45	31.6	51.8	60.1
(mg/g)abs	0.82	1.58	2.59	3.00
(mmol/g)abs	0.0158	0.0304	0.0498	0.0577

Cr <sup>6+</sup>	pH				
	2	3	4	5	6
[Cr <sup>6+</sup> ] awal	112.4	112.4	112.4	112.4	112.4
[Cr <sup>6+</sup> ] eq	48.55	89.45	95.35	99.3	101
[Cr <sup>6+</sup> ] abs	63.85	22.95	17.05	13.1	11.4
(mg/g)abs	3.19	1.15	0.85	0.65	0.57
mmol/g)abs	0.0613	0.0221	0.0163	0.0125	0.0110

Lamp. 5.5 Pengaruh konsentrasi larutan pada biosorpsi kation logam oleh biomassa yang diperlakukan dengan reagen emodifikasi gugus fungsi.

a. Perlakuan dengan metanol sebagai pemodifikasi gugus karboksil

Larutan Pb	Konsentrasi (mg/L)					
	50	100	150	200	250	300
[Pb <sup>2+</sup> ]eq rata2	2.65	10.5	17.75	35.65	47.95	125.45
[Pb <sup>2+</sup> ]awal	49.1	100.3	138.7	183	229.1	304.7
[Pb <sup>2+</sup> ]abs	22.6	89.8	120.95	147.35	181.15	179.25
mg/g terserap	1.13	4.49	6.55	7.675	9.0575	8.9625
mmol/g terserap	0.0055	0.0217	0.0316	0.0371	0.0437	0.0433

Larutan Cu	Konsentrasi (mg/L)				
	50	100	150	200	250
[Cu <sup>2+</sup> ]eq rata2	10.15	35.1	74.1	116	159.4
[Cu <sup>2+</sup> ]awal	55.8	112.8	166.1	191.9	242.7
[Cu <sup>2+</sup> ]abs	45.65	77.7	92	75.9	83.3
mg/g terserap	2.2825	3.885	4.6	4.54	4.165
mmol/g terserap	0.0360	0.0611	0.0724	0.0715	0.0655

Logam Cd (II)	Konsentrasi (ppm)			
	50	100	150	200
[Cd]eq rata	21.5	58.875	101.625	142.125
[Cd]awal	80.75	140.75	182.5	204
[Cd]abs	59.25	81.875	80.875	61.875
(mg/g)abs	2.9625	4.09375	4.04375	3.09375
(mmol/g)abs	0.0264	0.0364	0.0360	0.0275

Logam Zn (II)	Konsentrasi (ppm)			
	50	100	150	200
[Zn]eq rata	21.525	67.625	119.15	172.225
[Zn]awal	49.85	119.25	178.75	230.6
[Zn]abs	28.325	51.625	59.6	58.375
(mg/g)abs	1.41625	2.58125	2.98	2.91875
(mg/mol)abs	0.0217	0.0395	0.0456	0.0446

$\text{Cr}^{3+}$	konsentrasi				
	50	100	150	200	250
$[\text{Cr}^{3+}]$ eq rata	12.15	47.5	67.45	13.29	157.9
$[\text{Cr}^{3+}]$ awal	67.8	123.1	146.1	211.5	236.6
$[\text{Cr}^{3+}]$ abs	55.5	75.6	78.65	78.6	78.7
mg/g	2.76	3.78	3.9	3.93	3.93
Mmol/g	0.0531	0.0727	0.075	0.0756	0.0756

$\text{Cr}^{6+}$	konsentrasi				
	50	100	150	200	250
$[\text{Cr}^{6+}]$ eq	10.35	19.25	32.25	53.25	94.4
$[\text{Cr}^{6+}]$ awal	70.8	148.9	183	222.5	257.4
$[\text{Cr}^{6+}]$ abs	60.45	129.65	150.75	169.25	163
mg/g	3.02	6.48	7.53	8.4	8.2
Mmol/g	0.0581	0.01246	0.01448	0.01615	0.01577

b. Perlakuan dengan glikol metanol sebagai pemodifikasi gugus karbonil

Pb	Konsentrasi (ppm)					
	50	100	150	200	250	300
$[\text{Pb}^{2+}]$ eq rata2	16.4	7.75	17.45	46.25	74.65	157.25
$[\text{Pb}^{2+}]$ awal	38.2	82.5	130.5	171.8	228.5	304.7
$[\text{Pb}^{2+}]$ abs	21.8	74.75	113.05	125.55	153.85	147.45
mg/g terserap	1.09	3.7375	5.6525	6.2775	7.6925	7.3725
mmol/g terserap	0.0053	0.0180	0.0273	0.0302	0.0371	0.0356

Cu	Konsentrasi (ppm)				
	50	100	150	200	250
$[\text{Cu}^{2+}]$ eq rata2	18.95	55.3	107.15	142.85	174.5
$[\text{Cu}^{2+}]$ awal	62.5	116.6	170.4	210.4	233.7
$[\text{Cu}^{2+}]$ abs	43.55	61.30	63.25	67.55	59.2
mg/g terserap	2.1775	3.065	3.1625	3.3775	2.96
mmol/g terserap	0.0343	0.0482	0.0498	0.0531	0.0466

Cd	Konsentrasi (ppm)			
	50	100	150	200
[Cd]eq rata	9.765	6	124.75	161.625
[Cd]awal	81	131.5	186.25	218.25
[Cd]abs	71.215	71.5	61.75	56.625
(mg/g)abs	3.56075	3.575	3.0875	2.83125
(mmol/g)abs	0.0317	0.0318	0.0275	0.0252

Logam Zn (II)	Konsentrasi (ppm)				
	50	100	150	200	250
[Zn]eq rata	25.55	59.5	140.15	178.175	209.8
[Zn]awal	50.15	108.15	176.2	210.35	239.35
[Zn]abs	24.6	48.65	36.05	32.175	29.55
(mg/g)abs	1.23	2.47	1.8025	1.60875	1.4775
(mg/g)abs	0.0188	0.0378	0.0276	0.0246	0.0226
Cr <sup>3+</sup>	konsentrasi				
	50	100	150	200	250
[Cr <sup>3+</sup> ] eq	29.35	87.2	124.4	171.7	211.9
[Cr <sup>3+</sup> ] awal	71.9	131.2	174.7	204.1	251.6
[Cr <sup>3+</sup> ] abs	42.55	44	50.3	32.4	39.65
mg/g	2.12	2.2	2.515	1.62	1.98
mmol/g	0.0408	0.0423	0.0483	0.0311	0.0381

Cr <sup>6+</sup>	konsentrasi				
	50	100	150	200	250
[Cr <sup>6+</sup> ] eq	18.05	48.1	50.65	51.65	72.95
[Cr <sup>6+</sup> ] awal	70.8	148.9	183	222.5	257.4
[Cr <sup>6+</sup> ] abs	52.75	100.8	132.35	170.85	184.45
mg/g	2.63	5.04	6.6	8.54	9.22
mmol/g	0.0506	0.0969	01269	0.1642	0.1773

b. Perlakuan dengan campuran asam formiat dan formaldehid sebagai pemodifikasi gugus amina

Larutan Pb	Konsentrasi (ppm)				
	50	100	150	200	250
[Pb <sup>2+</sup> ]eq rata2	47.75	98.25	141.4	189.15	240.15
[Pb <sup>2+</sup> ]awal	57.9	108.9	158.25	205.3	251.4
[Pb <sup>2+</sup> ]abs	10.15	10.65	16.85	16.15	11.25
mg/g terserap	0.5075	0.5325	0.8425	0.8075	0.5625
mmol/g terserap	0.0025	0.0026	0.0041	0.0039	0.0027

Larutan Cu	Konsentrasi (ppm)				
	50	100	150	200	250
[Cu <sup>2+</sup> ]eq rata2	44.7	89.8	142.15	186.185	215.4
[Cu <sup>2+</sup> ]awal	47.4	93.9	152.9	195	222.8
[Cu <sup>2+</sup> ]abs	2.7	4.1	10.57	8.815	7.4
mg/g terserap	0.135	0.205	0.5357	0.44	0.37
mmol/g terserap	0.0021	0.0032	0.0084	0.0069	0.0058

Cd	Konsentrasi (ppm)			
	50	100	150	200
[Cd]eq rata	53	108.875	157.1251	185.25
[Cd]awal	72	130.5	174	195.5
[Cd]abs	19	21.625	16.875	10.25
(mg/g)abs	0.95	1.08125	0.84375	0.5125
(mmol/g)abs	0.0085	0.0096	0.0075	0.0046

Zn	Konsentrasi (ppm)				
	50	100	150	200	250
[Zn]eq rata	49	101.825	161.75	210	260.6
[Zn]awal	49.1	102.75	165.8	204.6	262.1
[Zn]abs	0.1	0.925	4.05	4.092	5.242
(mg/g)abs	0.005	0.04625	0.2025	0.18	0.075
(mmol/g)abs	0.00007	0.0007	0.0031	0.0028	0.0011
Cr <sup>3+</sup>	Konsentrasi				
	50	100	150	200	250
[Cr <sup>3+</sup> ] eq	63,15	120,8	161,9	218,3	259
[Cr <sup>3+</sup> ] awal	64.8	125.8	177	238.8	278.4
[Cr <sup>3+</sup> ] abs	1.65	5.6	15.1	20.5	19.4
mg/g	0.0825	0.28	0.75	1.025	0.97
mmol/g	0.0016	0.0054	0.0144	0.0197	0.0187

Cr <sup>6+</sup>	Konsentrasi				
	50	100	150	200	250
[Cr <sup>6+</sup> ] eq	20.4	50.9	94.6		200.2
[Cr <sup>6+</sup> ] awal	52.2	109.9	167.1		253.1
[Cr <sup>6+</sup> ] abs	31.8	59	72.5	69.8	52.9
mg/g	1.59	2.95	3.62	3.49	2.65
mmol/g	0.0306	0.0567	0.03696	0.0671	0.0510

Lamp.6.1 Tabel 6.2 Gugus fungsional biomassa alga hijau *S. subsalsa* diamobilisasi dengan Natrium silikat dan hubungannya dengan frekuensi dan transmitans infrared.

Frekuensi ( $\text{cm}^{-1}$ )		Perkiraan Gugus Fungsional
Biomassa Murni	Biomassa Immobilisasi	
3743	ttp	Vibrasi uluran O-H (dari SiOH)
3500		Vibrasi uluran $\text{as}$ -NH (Amina primer)
3406		Gugus hidroksil terikat
2928		Vibrasi uluran -NH (Amina primer)
1651		Vibrasi uluran C-H
1542	hilang	Vibrasi uluran kelar C=O (keton, Vibrasi ulur C=O amida primer (Pita amida I) C=O dan C-O (Ion karboksilat) Tekukan N-H amina primer
1408		Tekukan NH <sub>2</sub> dan NH (Pita amida II)
1052	meningkat	Vibrasi ulur C=O (keton, asam karboksilat, ester) Vibrasi tekukan O-H Vibrasi tekukan C-O-H (karboksilat) C=O dan C-O (Ion karboksilat) CH <sub>3</sub> -N-CO- (amida) CH <sub>3</sub> -S CH <sub>3</sub> -Si Vibrasi uluran -C-N (amina alifatik)
617		Vibrasi uluran -C-O (alcohol primer, eter) Pita O-C-C (ester) Vibrasi Si-O-R ulur P-OH ulur P-O-C Vibrasi uluran -C-O (ester) Kibasan NH keluar-bidang (Pita Amida II) Vibrasi uluran C-S

Lamp. 6.2 Pengaruh laju alir terhadap serapan biomassa

Logam Pb <sup>2+</sup>	Laju Alir ( tetes/ menit)				
	20	30	40	50	60
[ Pb <sup>2+</sup> ] <sub>eq</sub>	2.1	1.4	1.7	2.0	8.4
[ Pb <sup>2+</sup> ] <sub>awal</sub>	182.8	182.8	182.8	182.8	182.8
[ Pb <sup>2+</sup> ] <sub>abs</sub>	180.7	181.4	181.1	180.8	174.4
Mg/gram abs	4.52	4.54	4.53	4.52	4.36
mmol/gram abs	0.0218	0.0219	0.0218	0.0218	0.0210

Logam Cu <sup>2+</sup>	Laju Alir ( tetes/ menit)				
	20	30	40	50	60
[ Cu <sup>2+</sup> ] <sub>eq</sub>		10.1	18.1	21.55	25.6
[ Cu <sup>2+</sup> ] <sub>awal</sub>		181.2	181.2	181.2	181.2
[ Cu <sup>2+</sup> ] <sub>abs</sub>		171.1	163.1	159.69	155.6

Mg/gram abs	3.67	4.28	4.08	3.99	3.89
Mmol/gram abs	0.0577	0.0673	0.0642	0.0628	0.0612

Logam Cd <sup>2+</sup>	Laju Alir (tetes/menit)				
	20	30	40	50	60
[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>eq</sub>	9.375	22.5	26.375	26.125	26
[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>awal</sub>	213.75	213.75	213.75	213.75	213.75
[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>abs</sub>	204.375	191.5	187.375	187.625	187.75
Mg/gram abs	5.11	4.78	4.68	4.69	4.69
Mmol/gram abs	0.0455	0.0425	0.0416	0.0417	0.0417

Logam Zn <sup>2+</sup>	Laju Alir (tetes/menit)				
	20	30	40	50	60
[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>eq</sub>	4.15	11.6	23.2	50.75	32.3
[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>awal</sub>	164.5	164.	164.5	164.5	164.5
[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>abs</sub>	160.35	152.9	141.3	113.75	132.2
Mg/gram abs	4.01	3.82	3.53	2.84	3.31
Mmol/gram abs	0.0163	0.0584	0.0540	0.0434	0.0506

Logam Cr <sup>+3</sup>	Laju Alir (tetes/menit)				
	20	30	40	50	60
[Cr <sup>+3</sup> ] <sub>eq</sub>	1,9	2,8	3,6	13,1	10,8
[Cr <sup>+3</sup> ] <sub>awal</sub>	111,6	111,6	111,6	111,6	111,6
[Cr <sup>+3</sup> ] <sub>abs</sub>	109,7	108,8	108	98,5	100,8
Mg/gram abs	2,74	2,72	2,7	2,46	2,52
Mmol/gram abs	0.0527	0.0523	0.0512	0.0473	0.0485

Logam Cr <sup>+6</sup>	Laju Alir (tetes/menit)				
	20	30	40	50	60
[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>eq</sub>	7,4	12,45	11,7	19,35	27,8
[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>awal</sub>	112,5	112,5	112,5	112,5	112,5
[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>abs</sub>	105,1	100,05	100,8	93,15	84,7
Mg/gram abs	2,63	2,50	2,52	2,37	2,18
Mmol/gram abs	0.0506	0.0480	0.0485	0.0456	0.0419

Lamp. 6.3 Pengaruh pH awal larutan terhadap serapan biomassa terobilisasi

Logam Pb <sup>2+</sup>	pH			
	2	3	4	5
[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>eq</sub>	81.5	2.15	3	11.7
[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>awal</sub>	237.00	237.00	237.00	237.00
[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>abs</sub>	155.5	234.85	236.70	225.3
Mg/gram abs	3.89	5.87	5.92	5.63
Mmol/gram abs	0.0188	0.0283	0.0286	0.0271

Logam Cu <sup>2+</sup>	pH			
	2	3	4	5
[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>eq</sub>	115.9	9.25	16.5	33.8
[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>awal</sub>	202.4	202.4	202.4	202.4
[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>abs</sub>	86.5	193.15	185.9	168.6
Mg/gram abs	2.16	4.83	4.65	4.22
Mmol/gram abs	0.0340	0.30760	0.0732	0.0664

Logam Cd <sup>2+</sup>	pH				
	2	3	4	5	6
[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>eq</sub>	201.375	80.25	19.375	175.375	187.125
[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>awal</sub>	202.25	202.25	202.25	202.25	202.25
[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>abs</sub>	0.875	122	182.875	26	15.125
Mg/gram abs	0.02	3.05	4.57	0.65	0.38
Mmol/gram abs	0.0002	0.0271	0.0407	0.0058	0.0034

Logam Zn <sup>2+</sup>	pH				
	2	3	4	5	6
[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>eq</sub>	77.3	63.6	18.55	12.65	35.75
[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>awal</sub>	162.05	162.05	162.05	162.05	162.05
[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>abs</sub>	84.75	98.45	143.5	149.4	126.3
Mg/gram abs	2.12	2.46	3.59	3.73	3.16
Mmol/gram abs	0.0324	0.0376	0.0549	0.0570	0.0483

Logam Cr <sup>+3</sup>	pH			
	2	3	4	5
[Cr <sup>+3</sup> ] <sub>eq</sub>	5,97	16,62	3,38	0,305
[Cr <sup>+3</sup> ] <sub>awal</sub>	92,6	92,6	92,6	92,6
[Cr <sup>+3</sup> ] <sub>abs</sub>	32,9	75,98	89,22	92,295
Mg/gram abs	0,82	1,90	2,23	2,31
Mmol/gram abs	0.0158	0.0365	0.0429	0.0444

Logam Cr <sup>+6</sup>	pH				
	2	3	4	5	6
[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>eq</sub>	15,3	107,85	123,05	117,05	122,9
[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>awal</sub>	134,4	134,4	134,4	134,4	134,4
[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>abs</sub>	119,1	26,55	11,35	17,35	11,5
Mg/gram abs	2,98	0,66	0,28	0,43	0,28
Mmol/gram abs	0.0573	0.0127	0.0054	0.0082	0.0054

Lamp. 6.4 Pengaruh konsentrasi kation dalam larutan terhadap serapan biomassa teramobilisasi

Logam Pb <sup>2+</sup>	Konsentrasi (ppm)					
	50	100	150	200	250	300
[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>eq</sub>	0.55	0.9	2.40	3.40	60	67.2
[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>awal</sub>	61.3	103.7	153.4	194.4	247.1	259.1
[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>abs</sub>	60.75	103.25	152.2	191.0	187	191.9
Mg/gram abs	1.52	2.58	3.81	4.78	4.68	4.80
Mmol/gram abs	0.0073	0.0124	0.0184	0.0231	0.0226	0.0232

Logam Cu <sup>2+</sup>	Konsentrasi (ppm)				
	50	100	150	200	250
[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>eq</sub>	0.85	26.45	11.8	3.06	133.3
[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>awal</sub>	51.8	101.7	135.8	178.0	257.1
[Cu <sup>2+</sup> ] <sub>abs</sub>	50.95	75.25	124.00	174.939	123.8
Mg/gram abs	1.27	1.88	3.10	4.37	3.095
Mmol/gram abs	0.0199	0.0296	0.0488	0.0688	0.0487

Logam Cd <sup>2+</sup>	Konsentrasi (ppm)					
	50	100	150	200	250	300
[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>eq</sub>	0.875	16	13.5	46.125	14.625	64.875
[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>awal</sub>	77.5	139.75	178.5	221	250.5	296.5
[Cd <sup>2+</sup> ] <sub>abs</sub>	76.62	123.75	165	174.875	235.875	231.625

Mg/gram abs	1.916	3.09	4.13	4.37	5.897	5.79
Mmol/gram abs	0.017	0.0275	0.0367	0.0389	0.0525	0.0515

Logam Zn <sup>2+</sup>	Konsentrasi (ppm)				
	50	100	150	200	250
[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>eq</sub>	2.675	7.725	14.35	25.825	77
[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>awal</sub>	62.65	132.5	184.9	226	271.75
[Zn <sup>2+</sup> ] <sub>abs</sub>	59.975	124.775	170.55	200.175	194.75
Mg/gram abs	1.50	3.12	4.26	5.00	4.89
Mmol/gram abs	0.0229	0.0477	0.0651	0.0765	0.0748

Logam Cr <sup>+3</sup>	Konsentrasi (ppm)					
	50	100	150	200	250	300
[Cr <sup>+3</sup> ] <sub>eq</sub>	1,05	2	4,6	5,15	25,2	82
[Cr <sup>+3</sup> ] <sub>awal</sub>	62,6	119,2	160	197	241,8	294,5
[Cr <sup>+3</sup> ] <sub>abs</sub>	61,55	117,2	155,4	191,85	216,6	212,5
Mg/gram abs	1,54	2,93	3,89	4,80	5,42	5,31
Mmol/gram abs	0.0296	0.0563	0.0748	0.0923	0.1042	0.1021

Logam Cr <sup>+6</sup>	Konsentrasi (ppm)						
	50	100	150	200	250	300	350
[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>rata-rata</sub>	0,275	1,345	1,59	2,805	2,94	7,98	11,62
[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>eq</sub>	2,75	13,45	15,9	28,05	29,4	79,8	116,2
Co Cr <sup>+6</sup>	6,33	11,19	14,60	22,09	26	12,13	13,70
[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>awal</sub>	63,3	111,9	146	220,9	260	303,25	342,5
[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>abs</sub>	60,55	98,45	130,1	192,85	230,6	223,45	226,3
Mg/gram abs	1,51	2,46	3,25	4,81	5,77	5,59	5,66
Mmol/gram abs	0.0290	0.0473	0.0625	0.0925	0.1110	0.1075	0.1085

Lamp. 6.5 Pengaruh amobilisasi biomassa alga *S. subsalsa* terimobilisasi dengan pada natrium silikat terhadap daya serap biosorben.

Logam Pb <sup>+2</sup>	Biomassa fresh	Biomassa immobil
[Pb <sup>+2</sup> ] <sub>eq</sub>	27.15	16.433
[Pb <sup>+2</sup> ] <sub>awal</sub>	280.4	280.4
[Pb <sup>+2</sup> ] <sub>abs</sub>	253.25	263.96
Mg/gram abs	6.33	6.60
Mmol/gram abs	0.0306	0.0312

Logam Cu <sup>+2</sup>	Biomassa fresh	Biomassa immobil
[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>eq</sub>	66.06	45.00
[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>awal</sub>	197.5	197.4
[Cu <sup>+2</sup> ] <sub>abs</sub>	155.25	176.3
Mg/gram abs	3.88	4.41
Mmol/gram abs	0.0611	0.0694
Logam Cd <sup>+2</sup>	Biomassa fresh	Biomassa immobil
[Cd <sup>+2</sup> ] <sub>eq</sub>	39.625	33
[Cd <sup>+2</sup> ] <sub>awal</sub>	208	208
[Cd <sup>+2</sup> ] <sub>abs</sub>	168.375	175
Mg/gram abs	4.21	4.44
Mmol/gram abs	0.0375	0.0395

Logam Zn <sup>+2</sup>	Biomassa fresh	Biomassa immobil
[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>eq</sub>	67.75	53.9
[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>awal</sub>	206.5	206.5
[Zn <sup>+2</sup> ] <sub>abs</sub>	138.75	152.6
Mg/gram abs	3.47	3.82
Mmol/gram abs	0.0530	0.00584

Logam Cr <sup>+3</sup>	Biomassa fresh	Biomassa immobil
[Cr <sup>+3</sup> ] <sub>eq</sub>	32.4	36.8
[Cr <sup>+3</sup> ] <sub>awal</sub>	252.8	252.8
[Cr <sup>+3</sup> ] <sub>abs</sub>	220.6	216
Mg/gram abs	5.51	5.40
Mmol/gram abs	0.1060	0.1039

Logam Cr <sup>+6</sup>	Biomassa fresh	Biomassa immobil
[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>eq</sub>	155.05	29.4
[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>awal</sub>	245.9	260
[Cr <sup>+6</sup> ] <sub>abs</sub>	90.85	230.6
Mg/gram abs	2.27	5.77
Mmol/gram abs	0.0437	0.01110

Lamp. 6.6 Pengaruh konsentrasi asam pengelusi terhadap *recovery* kolom yang dikemas dengan biomassa teramobilisasi (1 x elusi)

Logam Pb <sup>2+</sup>	Konsentrasi HNO <sub>3</sub> (Molar)		
	0.05	0.1	0.5
[Pb <sup>+2</sup> ] <sub>eq</sub>	3.15	16.05	30.01
[Pb <sup>+2</sup> ] <sub>awal</sub>	280.4	280.4	280.4
[Pb <sup>2+</sup> ] <sub>abs</sub>	277.25	264.35	250.3

Mg/gram abs.	6.93	6.61	6.26
$[Pb^{2+}]_{reg, eq}$	443.25	494.75	523.87
Mg/gram reg.	4.43	4.95	5.24
% recovery	63.95	74.86	83.72

Logam Cu <sup>2+</sup>	Konsentrasi HNO <sub>3</sub> (Molar)		
	0.05	0.1	0.5
$[Cu^{2+}]_{eq}$	58.6	32.05	33.2
$[Cu^{2+}]_{awal}$	221.3	221.3	221.3
$[Cu^{2+}]_{abs}$	162.7	189.25	188.1
mg/gram abs.	4.07	4.73	4.70
$[Cu^{2+}]_{reg, eq}$	253.75	293.16	280.50
mg/gram reg.	2.54	2.93	2.81
% recovery	62.42	61.96	59.65

Logam Zn <sup>2+</sup>	Konsentrasi HNO <sub>3</sub> (Molar)		
	0.05	0.1	0.5
$[Zn^{+2}]_{eq}$	51.5	53.9	87.5
$[Zn^{+2}]_{awal}$	206.5	206.5	206.5
$[Zn^{+2}]_{abs}$	155	152.6	119
mg/gram abs.	3.875	3.815	2.975
$[Zn^{+2}]_{reg, eq}$	282.85	274.7	249.85
mg/gram reg.	2.828	2.747	2.49
% recovery	72.94	71.99	83.56

Logam Cd <sup>2+</sup>	Konsentrasi HNO <sub>3</sub> (Molar)		
	0.05	0.1	0.5
$[Cd^{+2}]_{eq}$	11.875	29.25	33
$[Cd^{+2}]_{awal}$	208	208	208
$[Cd^{+2}]_{abs}$	196.25	178.75	175
mg/gram abs.	4.903	4.46875	4.4375
$[Cd^{+2}]_{reg, eq}$	308.385	280.125	381.375
mg/gram reg.	3.084	2.801	3.814
% recovery	62.8	62.6	87.5

Logam Cr <sup>3+</sup>	Konsentrasi HNO <sub>3</sub> (Molar)		
	0.05	0.1	0.5
$[Cr^{3+}]_{eq}$	37.1	35.35	36.8
$[Cr^{3+}]_{awal}$	252.8	252.8	252.8
$[Cr^{3+}]_{abs}$	215.7	217.45	216

mg/gram abs.	5.3925	5.43265	5.4
[Cr <sup>3+</sup> ] <sub>reg. eq</sub>	54.375	100.125	181.25
mg/gram reg.	0.54375	1.00125	1.8125
% recovery	10.08	18.42	33.57

Logam Cr <sup>6+</sup>	Konsentrasi HNO <sub>3</sub> (Molar)		
	0.05	0.1	0.5
[Cr <sup>6+</sup> ] <sub>eq</sub>	43.4	36	45.2
[Cr <sup>6+</sup> ] <sub>awal</sub>	263.7	263.7	263.7
[Cr <sup>6+</sup> ] <sub>abs</sub>	220.3	227.7	218.5
mg/gram abs.	5.51	5.69	5.46
[Cr <sup>6+</sup> ] <sub>reg. eq</sub>	104	129.75	286.25
mg/gram reg.	1.01	1.30	2.86
% recovery	18.89	22.79	52.40





## DAFTAR RIWAYAT HIDUP

Nama Lengkap dan gelar : Drs. Mawardi, M.Si

Tempat/tanggal lahir : Bukittinggi / 23-11-1962

Jenis Kelamin : Laki-laki

Alamat Kantor : Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan IPA  
Universitas Negeri Padang, Padang 25171

Telepon Kantor : (0751) 7057420

E-mail : [mawardianwar@yahoo.com](mailto:mawardianwar@yahoo.com)  
[mawardi@fmipa.unp.ac.id](mailto:mawardi@fmipa.unp.ac.id)

Alamat Rumah : - Jl. Mustang No 14 A Tungkul Hitam, Padang, 25167  
- Komp. Pasir Putih Blok U/4 Tabing, Padang 25171  
SUMATERA BARAT.

Telepon Rumah /HP : 0751-7875084 / 081535217596

### Pendidikan :

SLTA - Madrasah Aliyah Negeri Bukittinggi (1982)

Strata satu (S1) – Pendidikan Kimia, FPMIPA, IKIP Padang (1988)

Strata dua (S2) – Pascasarjan Ilmu Kimia FMIPA, UGM Yogyakarta ( 1997)

### Pengalaman Kerja :

1989- Sekarang : Staf Pengajar Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang (UNP)

1997 – 2002 : Sekretaris Laboratorium Kimia FMIPA UNP Padang

### Pengalaman Penelitian :

1. Penelitian Hibah Bersaing XV, Dikti, (Peneliti Utama), 2008 : Studi Biosorpsi Logam-Logam Berat Dalam Bioreaktor Yang Memanfaatkan Biomassa Alga Hijau *Cladophora fracta sp* Sebagai Biosorben
2. Penelitian Hibah Bersaing XIII, Dikti, (Peneliti Utama), 2005-2006 : *Kajian Pemanfaatan Biomassa Alga Hijau Spirogyra subsalsa Sebagai Biosoben Ion-ion Logam Berat Dalam Limbah Cair.*
3. Penelitian Dosen Muda, Dikti, (Peneliti Utama), 2002 *Kajian Kinetika Biosorpsi Ion Kadmium Oleh Biomassa Alga Mat.*

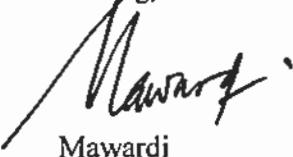
4. Penelitian Dosen Muda, Dikti, (Peneliti Utama), 2001 *Biosorpsi Logam Timbal Oleh Biomassa Alga Hijau.*
5. Penelitian PPD HEDS, (Peneliti Utama), 2001 : *Pengaruh Modifikasi Gugus Fungsi Terhadap Biosorpsi Ion Kadmium(II) Oleh Biomasa Alga Mat.*
6. Penelitian PPD HEDS, (Peneliti Utama), 2000 : *Dekomposisi Sampel Mineral Dari Sibetambang dan Penentuan Kandungan Logamnya Dengan Spektrofotometer Serapan Atom.*
7. Penelitian Proyek PGSM, (Peneliti Utama), 2000 : *Penguasaan Materi Prasyarat Sebagai Usaha Meningkatkan Keterlibatan Siswa Dalam Pembelajaran Kimia Pada Kelas 3 Cawu I di SMU Negeri 8 Padang.*
8. Penelitian Dana Rutin UNP, (Peneliti Utama), 1999 : *Dekomposisi Sampel Batuan Dan Penentuan Kandungan Logamnya Dengan Spektrofotometer Serapan Atom*
9. Penelitian Dana Rutin UNP, (Peneliti Utama), 1998 : *Studi Penyerapan Timbal(II) Oleh Dedak Padi.*

**Makalah dan Publikasi yang terkait dengan disertasi :**

1. **Mawardi**, E. Munaf, S. Kosela, Widayanti Wibowo, Biosorption of Cadmium(II) cation by *Spirogyra subsalsa* biomass: effect of immobilized biomass within sodium silicate, Dipresentasikan pada Seminar dan Rapat Tahunan ke 21 Badan Kerjasama PTN Wilayah Barat, Universitas Bengkulu, 13-14 Mai 2008.
2. **Mawardi**, E. Munaf, S. Kosela, Widayanti Wibowo, Modifikasi Gugus Fungsi Dalam Biomassa Alga Hijau *Spirogyra subsalsa* dan Pengaruhnya Terhadap Biosorpsi Kation Timbal(II), Sainstek, Surat Keterangan No. 12/H35.2/Sainstek/2008, 31 Maret 2008
3. **Mawardi**, E. Munaf, S. Kosela, Widayanti Wibowo, *Biosorption of heavy metal ions by Spirogyra subsalsa* biomass: effect of immobilized biomass within sodium silicate, Paper Presented at International Seminar on The Role of Chemistry in Industry and Environment, Padang, Indonesia, 27-28 November 2007.
4. **Mawardi**, E. Munaf, S. Kosela, Widayanti Wibowo, Kajian Pemanfaatan Biomassa alga hijau *Spirogyra subsalsa* Sebagai Biosorben ion-ion Logam Berat dalam Limbah Cair, Dipresentasikan pada Seminar Hasil Penelitian Hibah Bersaing Tahun 2007, Dikti, Jakarta, 31 Juli-2 Agustus 2007

5. Mawardi, E. Munaf, S. Kosela, Widayanti Wibowo, Karakterisasi Biosorpsi Ion Krom(III) dan Krom(IV) Oleh Biomassa Alga Hijau *Spirogyra subsalsa*, Dipresentasikan pada Seminar Nasional Kimia 2007, Universtas Indonesia, Depok, 7-8 Agustus 2007
6. Mawardi, E. Munaf, S. Kosela, Widayanti Wibowo, *Studies of biosorption of heavy metals by Spirogyra subsalsa biomass*, Paper Presented at 1<sup>th</sup> International Symposium On Management Of Aquatic And Marine Environment (1<sup>th</sup> ISMAME) January 22-23, 2007, Padang, Indonesia
7. E. Munaf, R. Zein, Refilda, Mawardi, S. Kosela, Widayanti Wibowo, *Removal of toxic metals using biomaterial*, Paper Presented at 8<sup>th</sup> Asian Academic Nework for Environmental Safety and Waste Management ( 8<sup>th</sup> AANESWM), December 10-13, 2006, Chennai, India
8. R. Zein, E. Munaf, Refilda, Mawardi, S. Kosela, Widayanti Wibowo, *Studies on heavy metals biosorption by chemically treated biomass of Spirogyra subsalsa*, Paper Presented at 8<sup>th</sup> Asian Academic Nework for Environmental Safety and Waste Management ( 8<sup>th</sup> AANESWM), December 10-13, 2006, Chennai, India
9. Mawardi, E. Munaf, S. Kosela, Widayanti Wibowo, *Effect of Chemical Modification of functional groups on biosorption of cadmium(II) by alga mat biomass*, Paper Presented at 6<sup>th</sup> Asian Academic Nework for Environmental Safety and Waste Management (6<sup>th</sup> AANESWM), September 11-14, 2004, Padang, Indonesia
10. Mawardi, *Pengaruh Konsentrasi Logam dan Waktu Kontak Terhadap Penyerapan Timbal Oleh Dedak Padi*, Saintek, Vol.2, Nomor 2, Maret 2000
11. Mawardi, *Biosorpsi Timbal(II) Oleh Biomassa *Saccharomyces cerevisiae**, Tesis S-2, 1997.
12. Mawardi, E. Sugiharto, Mudjiran, *Biosorpsi Timbal(II) Oleh Biomassa *Saccharomyces cerevisiae**, Berkala Penelitian Pascasarjana UGM, 10, 2C, 1997

Padang, Maret 2008



Mawardi

***Kaluarga ku...,***



Dari kiri :

*Nadiya Uffa Mawardi*

*Dra. Asra Mawardi*

*Mu'ammor Irfan Mawardi*

*Fauzurrulman Mawardi*