BIOSORPSI · Interaksi biomassa tumbuhan lahan basah dan logam berat

BIOSORPSI

Interaksi biomassa tumbuhan lahan basah dan logam berat

Noer Komari, S.Si, M.Kes
Dwi Rasy Mujiyanti, S.Si, M.Si
Dr. Eko Suhartono, M.Si

BIOSORPSI

Interaksi biomassa tumbuhan lahan basah dan logam berat

Noer Komari, S.Si, M.Kes
Dwi Rasy Mujiyanti, S.Si, M.Si
Dr. Eko Suhartono, M.Si

BIOSORPSI

Interaksi biomassa tumbuhan lahan basah dan logam berat

Noer Komari, S.Si, M.Kes
Dwi Rasy Mujiyanti, S.Si, M.Si
Dr. Eko Suhartono, M.Si

Hak Cipta Dilindungi oleh Undang-Undang.
Dilarang memperbanyak karya tulis ini dalam bentuk dan dengan cara apapun tanpa izin tertulis dari penerbit.

Editor: Nia Septia Sari
Desain Sampul & Tata Letak: Salman Alfarisi

Ukuran : VI, 120 halaman, 15,5 x 23 cm
ISBN: **978-623-97027-0-0**
Cetakan pertama, Mei 2021

Penerbit:
CV. Banyubening Cipta Sejahtera
Jl. Sapta Marga Blok E No. 38 RT 007 RW 003
Guntung Payung, Landasan Ulin, Banjarbaru 70721
E-mail: penerbit.bcs@gmail.com

PRAKATA

Rasa syukur yang sangat dalam kami haturkan kepada Allah, Tuhan Yang Maha Esa, karena berkat anugrah-Nya sehingga Buku Biosorpsi: Interaksi biomassa tumbuhan lahan basah dan logam berat ini dapat kami dapat selesaikan dengan baik. Buku ini mengupas tentang bagaimana interaksi biomassa tumbuhan dan jamur dalam proses biosorpsi logam berat sebagai bahan pencemar lingkungan.

Pencemaran logam berat menjadi permasalahan tersendiri bagi ahli lingkungan. Telah banyak upaya dilakukan oleh para ahli untuk mengatasi pencemaran logam berat di lingkungan, terutama di lingkungan perairan. Logam berat dapat disingkirkan dari lingkungan perariran dengan berbagai cara, cara fisika, cara kimia, cara biologi atau gabungan dari berabagai cara tersebut. Biosorpsi adalah salah satu cara untuk mengatasi pencemaran logam berat gabungan antara cara biologi dan kimia. Biosorpsi merupakan suatu teknik yang paling menjanjikan dalam pengolahan air limbah. Biosorpsi melibatkan adsorpsi kimia dan/atau fisik, pertukaran ion, interaksi koordinasi, kompleksasi, kelatisasi, dan mikropresipitasi. Biosorben potensial yang mudah

diperoleh di alam baik dari tumbuhan maupun hewan. Tumbuhan dipercaya lebih efisien dan ekonomis untuk pengasingan logam-logam beracun dari larutan berair dengan proses adsorpsi karena sebagian besar sel tumbuhan disusun oleh gugus karboksil dan gugus amino yang mampu bertindak sebagai penukar ion dan pembentukan kompleks dengan ion logam.

Kami menyadari buku Biosorpsi: Interaksi biomassa tumbuhan lahan basah dan logam berat ini masih banyak kekurangan dan memerlukan perbaikan, sehingga kami sangat senang jika para pembaca memberikan kritik dan masukan terhadap buku ini untuk perbaikan di edisi berikutnya. Semoga buku ini berkah dan dapat bermanfaat.

Banjarbaru, Mei 2021

Penulis

DAFTAR ISI

PRAKATA iii
DAFTAR ISI iv
BAB I
HYDRILLA SEBAGAI BIOSORBEN TEMBAGA. 1
H. verticillata sebagai Biosorben 1
Biomassa Sebagai Biosorben 5
Pencemaran Logam Berat Tembaga 8
Biosorpsi Tembaga 11
Aktivasi Biomassa sebagai biosorben 14
Spektra Infra Red Biomassa 17
Pengaruh Waktu terhadap absorpsi 29
Kemampuan Adsorpsi Biomassa H. verticillata 32
BAB II
RUMPUT NAGA SEBAGAI BIOSORBEN KADMIUM 37
Potamogeton pectinatus 37
Biosorpsi Logam oleh Biomassa 40
Preparasi Potamogeton sp sebagai biosorben 43
pH terhadap biosorpsi Cd(II) 50
Recovery logam 52
Spektra IR Biomassa Potamogeton sp 58
BAB III
ECENG GONDOK SEBAGAI BIOSORBEN KROM 67
Eceng Gondok 67

Preparasi Biomassa Eceng Gondok sebagai Biosorben 70
Imobilisasi Biomassa dalam Silika Gel 71
Pencemaran Logam Kromium 74
Metode kolom pada biosorpsi..... 76
Tinggi Kolom pada Adsorpsi Cr(VI) 77
Laju Alir Kolom pada Adsorpsi Cr(VI) 80
Pengaruh pH terhadap Adsorpsi Cr(VI)..... 82
BAB IV
ALANG-ALANG SEBAGAI BIOSORBEN Pb DAN Zn 85
Rumput alang-alang (Imperata cylindrica)..... 85
Preparasi Biomassa I. cylindrica 88
Pencemaran Logam Berat..... 88
Logam Timbal (Pb) dan Seng (Zn) 90
Biosorpsi Logam Berat 93
Variasi pH pada Adsorpsi Pb2+ dan Zn2+ 96
Variasi konsentrasi pada adsorpsi Pb2+ dan Zn2+ 100
Variasi waktu pada adsorpsi Pb2+ dan Zn2+ 104
Recovery pada adsorpsi Pb2+ dan Zn2+ 107
Gugus fungsi biomassa I. cylindrica 109
Gugus fungsi biomassa I. cylindrica kontak Pb dan Zn 111
DAFTAR PUSTAKA 118

HYDRILLA SEBAGAI BIOSORBEN TEMBAGA

I

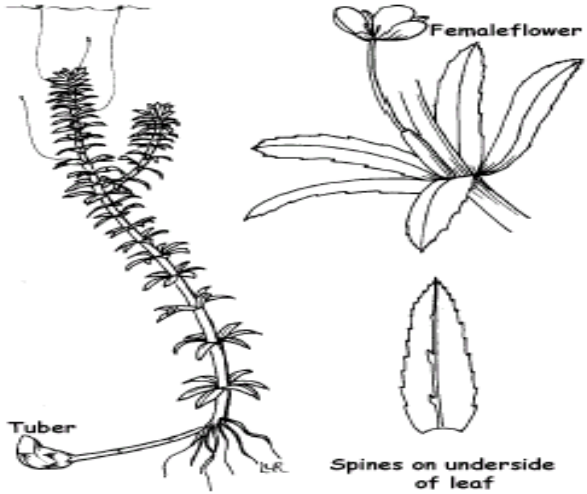
H. verticillata sebagai Biosorben

H. verticillata merupakan salah satu anggota familia *Hydrocharitaceae*. Pertama kali dikenal melalui perdagangan akuarium, sebagai penghias akuarium karena bentuknya yang cukup menarik (Urifah et al., 2017) dan (Wu et al., 2019). *H. verticillata* di Indonesia dikenal dengan nama Lukut Cai (Sastrapradja & Bimantara, 1981), seperti pada **Gambar 1.1.**

Gambar 1.1 Tanaman *H. Verticillata*

H. verticillata memiliki keunggulan dalam fotosintesis, penyediaan oksigen, dapat tumbuh dengan intensitas cahaya yang lebih rendah dibanding tanaman air lainnya, menyerap karbon dari air dengan efisien, menyimpan fosfor, dapat

mentoleransi beragam kondisi air, bertahan pada air mengalir, dan tergenang, serta dapat mentoleransi salinitas hingga sembilan bagian perseribu. Bagian dinding permukaan akar, batang, dan daunnya memiliki lapisan yang sangat peka sehingga pada kedalaman yang ekstrem sampai 8 meter dibawah permukaan air masih mampu menyerap sinar matahari serta zat-zat yang larut dibawah permukaan air. Akar, batang, dan daunnya juga memiliki kantung-kantung udara sehingga mampu mengapung di air, akan tetapi tanaman ini sekarang menjadi tanaman air yang paling menimbulkan masalah bila tumbuh dengan sangat pesat. Tanaman ini mempunyai beragam cara reproduksi yang efektif dan sangat sulit untuk dikendalikan ketika sudah tumbuh (Lukito, 2001).



Gambar 1.2 Bagian-bagian *H. verticillata*
Taksonomi dari *H. verticillata*
(Sastrapradja & Bimantara, 1981).

Kingdom	:	Plantae (*Plants, planta, plantes, Vegetal*)
Subkingdom	:	Tracheobionta (*vascular plants*)
Divisi	:	Magnoliophyta (*angiospermes, angiosperms, flowering plants, phanerogames, plantes a fleurs, plantes a fruits*)
Klas	:	Liliopsida (*monocotyledones, monocotyledons*)
Subklas	:	Alismatidae
Ordo	:	Hydrocharitales
Family	:	Hydrocharitaceae (*Frog's bit, tepe-grass*)
Genus	:	Hydrilla L. C. Rich (*hydrilla*)
Species	:	*Hydrilla verticillata (L.f.) Royle* (*floridea elodea, hydrilla, water thyme,water-thyme,waterthyme*)

Bagian-bagian tanaman dapat dilihat pada **Gambar 1.2**. *H. verticillata* merupakan tanaman air tawar tiga tahunan. Akarnya berada di dasar perairan pada kedalaman 20 kaki (8-9 m) atau bahkan lebih jika airnya jernih. *H. verticillata* dapat ditemukan di danau, sungai, penampungan air, kolam, dan parit. *H. verticillata* sering kali menguasai ratusan acre danau atau keseluruhan badan air kecil. *H. verticillata* tumbuh pada temperatur 50° hingga 95°F, dan dapat mentoleransi cahaya yang lemah dan kualitas air yang beragam. *Turion* atau tunas tanaman dapat bertahan hingga temperatur mendekati titik beku. Keseluruhan badan air dapat dikuasai oleh tanaman

ini jika ada bagian tanaman ini yang dibuang ke tempat tersebut (Lukito, 2001).

H. verticillata tumbuh dengan agresif dan sangat kompetitif. *H. verticillata* menyebar sepanjang daerah dangkal dan membentuk lapisan tebal pada air permukaan. Lapisan ini menghalangi sinar matahari mencapai tanaman asli yang tumbuh dibawah lapisan. Air dengan jumlah tanaman *H. verticillata* yang besar merupakan habitat yang buruk bagi ikan dan kehidupan air lainnya. Lapisan yang tebal akan menurunkan kualitas air dengan menaikkan pH, menurunkan oksigen pada daerah di bawahnya, dan meningkatkan temperatur air. Lapisan ini membuat air tidak dapat mengalir, menambah tempat tumbuh yang baik untuk nyamuk. *H. verticillata* juga mengganggu kegiatan rekreasi dan juga sering menggangu PLTA, irigasi, serta sistem penyaluran air dengan menutup rak sampah, dan pipa pengambilan (Tjitrosoepomo, 1988).

Tanaman ini dapat digunakan sebagai biosorben pada proses biosorpsi. *H. verticillata* sering tidak dimanfaatkan, sehingga sebagian orang menganggapnya sebagai gulma, karena dapat menguasai keseluruhan badan air. Tanaman ini memiliki keunggulan dalam fotosintesis, menyediakan banyak oksigen, menyerap karbon dari air dengan efisien, menyimpan banyak fosfor, serta dapat mentoleransi salinitas (Lukito, 2001). *H. verticillata* dari Irigasi Riam Kanan di Kecamatan Sungai Tabuk sangat berpotensi sebagai biomassa untuk *removal* logam berat. Tanaman ini dapat mentolerir toksisitas dari logam berat, sehingga dapat tumbuh walaupun media tumbuhnya terkontaminasi oleh logam berat.

Berdasarkan penelitian sebelumnya, dinding sel biomassa disusun oleh polisakarida, mannoprotein, lipid, selulosa, dan zat-zat organik lainnya yang banyak memiliki gugus karboksilat dan gugus amino. Gugus karboksilat mampu berperan sebagai penukar ion yang cepat dan reversibel, sedangkan gugus amino berperan pada pembentukan kompleks antara ion-ion logam berat dengan gugus fungsi yang berada pada dinding sel. Gugus fungsi karboksilat dipercaya sangat berperan dalam pengikatan logam oleh biomassa.

Adsorpsi logam dapat ditingkatkan dengan memperbanyak gugus karboksilat dalam biomassa. Selulosa, hemiselulosa, dan lignin merupakan komponen utama dalam jaringan tanaman. Komponen tersebut terdiri dari metil ester yang tidak dapat mengikat ion logam secara mantap. Untuk mengatasi hal ini, metil ester ini dapat diaktivasi menjadi gugus karboksilat dengan cara mereaksikan biomassa dengan basa (alkali) seperti NaOH (Tiemann et al., 1998). Dengan adanya aktivasi tersebut maka biomassa akan memiliki lebih banyak situs aktif yang dapat berikatan dengan ion logam. Menurut penelitian (Gardea-Tooresdey, 1998), (Yan & Viraraghavan, 2000), dan (Horsfall et al., 2003), aktivasi dapat dilakukan dengan menggunakan asam atau basa, yang akan membuat Cu^{2+} yang terserap lebih banyak, sehingga proses adsorpsi terjadi dengan sangat optimal.

Biomassa Sebagai Biosorben

Teknologi pengolahan limbah cair yang sering digunakan antara lain pengendapan kimia, filtrasi,

pengolahan elektrokimia, osmosis balik, dan penggunaan resin penukar ion (Volesky, 2007). Beberapa teknologi tersebut memiliki kelemahan, yaitu memerlukan peralatan khusus, pereaksi kimia serta sistem monitoring yang relatif mahal dan tidak ramah lingkungan. Selain itu metode-metode tersebut juga menghasilkan lumpur yang mengandung logam berat maupun produk limbah lain yang beracun. Oleh karena itu metode tersebut tidak efektif digunakan untuk limbah cair dengan konsentrasi logam yang sangat rendah (Goksungur dkk., 2003). Pencarian metode-metode lain yang lebih efektif dan efisien terus dilakukan. Pengolahan secara biologis untuk mengurangi ion logam berat dari perairan yang tercemar muncul sebagai teknologi alternatif yang berpotensi untuk dikembangkan (Suhendrayatna, 2001). Penggunaan biomassa sebagai biosorben dapat dipertimbangkan, mengingat biomassa mudah didapat dan biaya yang relatif murah sebagai bahan penyerap (Marganof, 2003).

Proses adsorpsi oleh biomassa melibatkan berbagai proses antara lain, adsorpsi kimia dan fisika, pertukaran ion, interaksi koordinasi, pembentukan senyawa kompleks, pembentukan kelat, dan mikropresipitasi (Goksungur dkk., 2003). Beberapa kelebihan metode adsorpsi antara lain, sangat efektif menghilangkan logam berat pada limbah dengan volume besar dan konsentrasi sangat rendah. Selain itu adsorpsi mudah dilakukan karena reaksinya cepat dan biomassa mudah diperoleh. Keunggulan lainnya adalah murah karena prosesnya dapat balik sehingga biomassa dapat dipakai berulang-ulang, serta ramah lingkungan karena logam berat yang terikat dapat diperoleh kembali dan dipisahkan sehingga tidak

dihasilkan limbah baru yang beracun (Setiawan *et al*., 2019).

Biosorben yang dapat digunakan dapat berasal dari jaringan tanaman. Biomassa tanaman dapat dimanfaatkan dalam menyerap logam berat dari air yang tercemar, karena mempunyai kemampuan secara alami dapat mengambil logam berat untuk meremediasi keadaan lingkungan. Berdasarkan penelitian sebelumnya, (Tiemann *et al.*, 1998), (Gardea-Tooresdey, 1998), dan (Horsfall *et al.*, 2003) menunjukkan bahwa biomassa tanaman sangat efektif untuk mengikat logam berat dan dapat digunakan untuk *removal* logam berat dari larutan. Beberapa jenis tanaman dapat tumbuh dengan media tumbuh yang terkontaminasi oleh logam berat. Hal ini disebabkan tanaman tersebut dapat mentolerir toksisitas dari logam berat tersebut.

Proses adsorpsi oleh biomassa tanaman dipengaruhi oleh derajat keasaman (pH) dan waktu. pH akan mempengaruhi muatan pada situs aktif atau ion H^+ akan berkompetisi dengan kation untuk berikatan dengan situs aktif. Selain itu pH juga akan mempengaruhi spesies logam yang ada dalam larutan sehingga akan mempengaruhi terjadinya interaksi ion logam dengan situs aktif adsorben. Muatan adsorben akan dipengaruhi oleh titik isoelektrik. Pada pH yang lebih tinggi dari titik isoelektrik adsorben akan memiliki muatan negatif dan pada pH yang lebih rendah dinding sel adsorben akan memiliki muatan positif. Muatan negatif pada dinding sel inilah yang akan berinteraksi dengan ion logam (Gardea-Tooresdey, 1998). Kemampuan mengikat logam juga dipengaruhi waktu. Pengikatan ion logam umumnya terjadi pada awal-awal reaksi

dan pada reaksi selanjutnya akan berjalan seragam, atau bahkan bisa terjadi penurunan karena dinding sel biomassa sudah mengalami dekomposisi lebih lanjut (Priyadarshanee & Das, 2021).

Pencemaran Logam Berat Tembaga

Penggunaan tembaga yang sangat luas di berbagai bidang menyebabkan pelepasan Cu^{2+} ke lingkungan sangat besar. Logam tembaga sering digunakan pada pabrik-pabrik yang memproduksi peralatan listrik, gelas, dan *alloy*. Logam tembaga juga dapat berasal dari bahan buangan yang mengandung Cu^{2+}, seperti industri galangan kapal, industri pengolahan kayu, industri pewarnaan, pestisida, dan limbah domestik (Marganof, 2003). Pengurangan pencemar logam tembaga di lingkungan dapat dilakukan dengan mengolah terlebih dahulu limbah industri sebelum dibuang ke perairan (Ratnawati *et al*., 2010).

Berbagai jenis industri merupakan sumber pencemar logam berat ke lingkungan, diantaranya adalah logam tembaga (Cu). Pecemar logam berat di lingkungan perairan berbeda sifatnya dengan pencemar zat organik, pencemar logam ini tidak dapat didegradasi (Ratnawati *et al.*, 2010). Air alamiah banyak yang telah dicemari oleh beberapa logam berat yang sebagian besar berasal dari limbah pertambangan dan buangan dalam proses industri. Logam-logam berat ini berbahaya, baik dalam bentuk kombinasi secara kimia maupun dalam bentuk unsur (Alisa *et al*., 2020).

Tembaga yang masuk kedalam tatanan lingkungan perairan dapat berasal dari peristiwa-

peristiwa alamiah dan sebagai efek samping dari aktivitas yang dilakukan manusia. Sebagai akibat dari peristiwa alam, unsur ini dapat bersumber dari peristiwa pengikisan (erosi) dari batuan mineral. Sumber lain adalah debu-debu dan atau partikulat-partikulat tembaga yang ada dalam lapisan udara, yang dibawa turun oleh air hujan. Dalam badan perairan laut diperkirakan proses alamiah ini memasok sebesar 325.000 ton/tahun. Melalui jalur non-alamiah, tembaga masuk ke dalam tatanan lingkungan sebagai akibat dari aktivitas manusia. Jalur dari aktivitas manusia ini untuk memasukkan tembaga ke dalam tatanan lingkungan ada bermacam-macam pula, dapat dilihat melalui pembuangan industri yang memakai tembaga sebagai campuran bahan pengawet, industri pengolahan kayu, industri pewarnaan, industri minyak, buangan rumah tangga, dan sebagainya (Palar, 1994).

Tembaga (Cu) dalam konsentrasi tinggi atau rendah bersifat sangat toksik jika berada sebagai satu-satunya unsur dalam larutan. Di perairan estuari Pantai Timur Surabaya bermuara empat sungai besar di antaranya Kali Wonokromo dan Kali Wonorejo dimana sungai-sungai tersebut membawa limbah padat dan cair dari industri maupun rumah tangga yang akan menumpuk dan mencemari perairan estuari (Hadiputra & Damayanti, 2013). Kehadiran logam tembaga ini pada limbah industri biasanya dalam bentuk *bivalen*, Cu^{2+} sebagai *hydrolytic product* (Suhendrayatna, 2001).

Sebagai logam berat, tembaga (Cu) berbeda dengan logam-logam berat lainnya seperti Hg, Cd, dan Cr. Logam berat tembaga digolongkan ke dalam

logam berat dipentingkan atau logam berat essensial; artinya, meskipun Cu merupakan logam berat beracun, unsur logam ini sangat dibutuhkan tubuh meskipun dalam jumlah yang sedikit. Karena itu, tembaga juga termasuk kedalam logam-logam essensial bagi manusia, seperti besi (Fe) dan lain-lain. Toksisitas yang dimiliki oleh tembaga baru akan bekerja dan memperlihatkan pengaruhnya bila logam ini telah masuk kedalam tubuh organisme dalam jumlah besar atau melebihi nilai toleransi organisme terkait. Konsumsi tembaga yang baik bagi manusia adalah 2,5 mg/kg berat tubuh/hari bagi orang dewasa dan 0,05 mg/g berat tubuh/hari untuk anak-anak dan bayi (Palar, 1994).

Konsentrasi normal dari logam tembaga di tanah berkisar 20 ppm dengan tingkat mobilitas sangat lambat karena ikatan yang sangat kuat dengan material organik dan mineral tanah liat (Suhendrayatna, 2001). Biota perairan juga sangat peka terhadap kelebihan tembaga dalam badan perairan tempat hidupnya. Konsentrasi tembaga terlarut yang mencapai 0,01 ppm, akan mengakibatkan kematian bagi fitoplankton. Kematian tersebut disebabkan daya racun tembaga telah menghambat aktivitas enzim dalam pembelahan sel fitoplankton. Jenis-jenis yang termasuk dalam keluarga *Crustaceae* akan mengalami kematian dalam tenggang waktu 96 jam, bila konsentrasi tembaga terlarut berada dalam kisaran 0,17 sampai 100 ppm. Didalam tenggang waktu yang sama, biota yang tergolong ke dalam keluarga *Mollusca,* akan mengalami kematian bila tembaga yang terlarut dalam badan perairan dimana biota tersebut hidup berada dalam kisaran 0,16 sampai 0,5 ppm.

Konsentrasi tembaga yang berada dalam kisaran 2,5 sampai 3,0 ppm dalam badan perairan akan dapat membunuh ikan-ikan. Pada manusia, efek keracunan utama yang ditimbulkan akibat terhirupnya debu atau uap logam tembaga adalah terjadinya gangguan pada jalur pernafasan sebelah atas, yang mana dapat menyebabkan terjadinya kerusakan atropik pada selaput lendir yang berhubungan dengan hidung. Kerusakan itu, merupakan akibat dari gabungan sifat *iritatif* yang dimiliki oleh debu atau uap tembaga tersebut (Soemirat, 1996).

Garam tembaga sering dipakai dalam bidang pertanian sebagai bahan insektisida. *Copper arsenites* (*Copper Ecetoarsenite*) bersifat racun terhadap manusia, bahaya utama tembaga yang mengandung arsenik sama dengan keracunan oleh arsenik. Garam tembaga yang dipakai dalam bidang pengobatan sebagai obat muntah dapat digunakan hanya dengan dosis untuk orang dewasa 0,25 – 8,5 gr dalam larutan air dan dapat diulang tidak lebih dari satu kali pemberian (Adiwisastra, 1985).

Biosorpsi Tembaga

Pencemaran logam berat walaupun bukan hal yang baru tetapi hingga saat ini masih menjadi masalah yang serius karena tingkat keracunannya sangat tinggi bagi makhluk hidup. Secara umum, logam berat sangat berbahaya karena logam berat yang memasuki sistem metabolisme tubuh akan terakumulasi dan tidak dapat diuraikan sehingga kontak yang terus-menerus dengan lingkungan yang mengandung logam berat bahkan pada konsentrasi yang sangat rendah dapat membahayakan kesehatan

manusia (Jane Wyatt *et al*., 1998). Logam berat dapat membentuk kompleks dengan situs penting yang terlibat dalam metabolisme, menggantikan ion-ion penting yang dibutuhkan untuk metabolisme, bereaksi dengan gugus –SH yang terdapat pada enzim, merusak dinding sel, dan bereaksi dengan gugus fosfat yang terdapat pada ADP dan ATP (Setiawan et al., 2019).

Teknologi pengolahan air yang digunakan saat ini menggunakan metode pengendapan (*precipitation*), oksidasi-reduksi, pertukaran ion, filtrasi, pengolahan secara elektrokimia, dan osmosis balik. Teknologi tersebut memiliki beberapa kelemahan yaitu memerlukan peralatan khusus, pereaksi kimia, sistem monitoring yang relatif mahal, dan tidak ramah lingkungan, karena menghasilkan lumpur yang mengandung logam berat maupun produk limbah lain yang beracun, serta tidak efektif digunakan untuk air dengan konsentrasi logam yang sangat rendah ("Biosorption of Copper Ions by Caustic Treated Waste Baker's Yeast Biomass," 2003) (Goksungur dkk., 2003).

Adsorpsi merupakan suatu teknologi alternatif yang menjanjikan. Adsorpsi merupakan proses penyerapan oleh padatan tertentu terhadap zat tertentu yang terjadi pada permukaan padatan tanpa meresap kedalam (Rouquerol et al., 2013). Adsorpsi sangat efektif menghilangkan ion logam berat terutama pada limbah dengan volume besar dan konsentrasi ion logam berat yang sangat rendah, serta proses adsorpsi juga akan lebih efektif pada pH tertentu dan kehadiran ion-ion lainnya di media, dimana logam berat dapat terendapkan sebagai garam yang tidak larut. Kebanyakan studi ini

menggunakan pendekatan pada pH 2. Tetapi metode ini menjadi tidak efektif bila terdapat penghambat-penghambat proses metabolisme (*metabolic inhibitor*) atau siklus gelap terang (Suhendrayatna, 2001).

Proses adsorpsi melibatkan adsorpsi kimia dan atau fisik, pertukaran ion, interaksi koordinasi, pembentukan senyawa kompleks, pembentukan kelat, dan pengendapan kimia (Goksungur dkk., 2003). Pada adsorpsi fisika, adsorpsi disebabkan oleh gaya *van der Waals* yang ada pada permukaan adsorben (molekul-molekul teradsorpsi dengan ikatan yang lemah). Proses ini bersifat *reversibel*, sehingga memungkinkan terjadinya desorpsi molekul-molekul yang teradsorpsi pada suhu yang sama. Pada adsorpsi kimia, molekul-molekul yang teradsorpsi pada permukaan adsorben melibatkan proses kimia yakni, terjadinya pemutusan dan pembentukan kimia karena terjadi reaksi kimia, maka sifat-sifat yang dimiliki oleh adsorben dan adsorbat akan hilang.

Proses adsorpsi dapat terjadi pada sel mati maupun sel hidup suatu biomassa. Pada sel biomassa, saat ion logam berat tersebar pada permukaan sel, ion akan mengikat pada bagian permukaan sel berdasarkan kemampuan daya affinitas kimia yang dimilikinya. Adsorpsi mudah dilakukan karena reaksinya cepat, dan biomassa yang digunakan mudah diperoleh, murah karena prosesnya dapat balik sehingga biomassa dapat dipakai berulang-ulang, dan ramah lingkungan karena ion logam berat yang terikat dapat diperoleh kembali, dan dipisahkan sehingga tidak dihasilkan limbah baru yang beracun (Suhendrayatna, 2001).

Aktivasi Biomassa Sebagai Biosorben

Aktivasi atau yang lebih dikenal dengan sebutan *pretreatment* akan memberikan pengaruh yang cukup besar dalam meningkatkan kemampuan adsorpsi. Proses adsorpsi berlangsung bolak-balik sehingga perolehan kembali ion logam dari biomassa dapat berlangsung secara *non-destruktif*. Aktivasi asam dengan menggunakan HCl, H_2SO_4, dan $C_2H_4O_2$ akan menghasilkan kemampuan adsorpsi yang signifikan (Yan dan Viraraghavan, 2002).

Aktivasi dengan HCl, H_2SO_4, dan HNO_3 dengan konsentrasi yang rendah, akan dapat melepaskan Cu^{2+} dan Cd^{2+} dari bakteri, ragi, dan fungi (Setiawan et al., 2019). Pada daerah asam, permukaan adsorben akan bermuatan positif sehingga adsorpsi logam sangat kecil, sedangkan pada pH yang lebih tinggi permukaan adsorben menjadi bermuatan negatif, sehingga akan meningkatkan adsorpsi logam. Muatan adsorben dipengaruhi titik isoelektrik, dimana pada pH lebih tinggi dari titik isoelektrik dinding sel adsorben akan memiliki muatan negatif dan pada pH lebih rendah dinding sel adsorben akan memiliki muatan positif. Muatan negatif pada dinding sel inilah yang akan berinteraksi dengan ion logam (Lestari & Aminatun, 2018). Aktivasi dengan menggunakan $CaCl_2$ dan NaCl akan sedikit mempengaruhi kemampuan adsorpsi. Semua metode aktivasi akan menghasilkan pengurangan biomassa bila dibandingkan dengan biomassa *autoclaved*. Untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi dari ion logam oleh biomassa yang sudah mati atau masih hidup, metode yang efektif adalah dengan aktivasi basa (alkali), tetapi

harus diperhitungkan adanya kehilangan biomassa setelah adsorpsi (Yan & Viraraghavan, 2000).

Gugus fungsi karboksilat dipercaya sangat berperan dalam pengikatan logam oleh biomassa. Ini berarti pengikatan logam dapat ditingkatkan dengan meningkatkan banyaknya gugus karboksilat dalam biomassa tersebut. Selulosa, hemiselulosa, dan lignin merupakan komponen utama dalam jaringan tanaman. Komponen tersebut terdiri dari metil ester yang tidak dapat mengikat ion logam secara mantap. Untuk mengatasi hal ini, metil ester ini dapat diaktivasi menjadi gugus karboksilat dengan cara mereaksikan biomassa dengan basa (alkali) seperti NaOH, dengan demikian dapat meningkatkan daya penyerapan logam oleh biomassa tersebut. Reaksi hidrolisis dari metil ester seperti pada **Persamaan 1.1** (Tiemann et al., 1998).

$$R\text{-}C\text{-}O\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}H_3 + NaOH \longrightarrow R\text{-}C\text{-}O^{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{} + CH_3OH + Na^{+} \quad \textbf{(1.1)}$$

Kemampuan adsorpsi pada ragi roti dengan aktivasi NaOH meningkat pada Cu^{2+} dan Cr^{3+} (Setiawan et al., 2019). Penelitian Yan dan Viraraghavan (2002), menunjukkan bahwa perlakuan dengan NaOH dapat mencegah pembusukan karena rusaknya aktivitas enzim autokatalitik. Disamping itu aktivasi dengan NaOH menyebabkan terlepasnya lipid serta protein yang menutupi situs-situs aktif dalam adsorpsi. Mannoprotein pada dinding sel terdiri dari N-asetil-glukosamia. Aktivasi dengan NaOH dapat menghidrolisis gugus asetamida ($-NHCOH_3$)

pada N-asetil-glukosamina menjadi gugus amina (-NH_2), sehingga akan terjadi penambahan gugus pengkompleks yang dapat berikatan dengan Cu^{2+} dan Cr^{3+}.

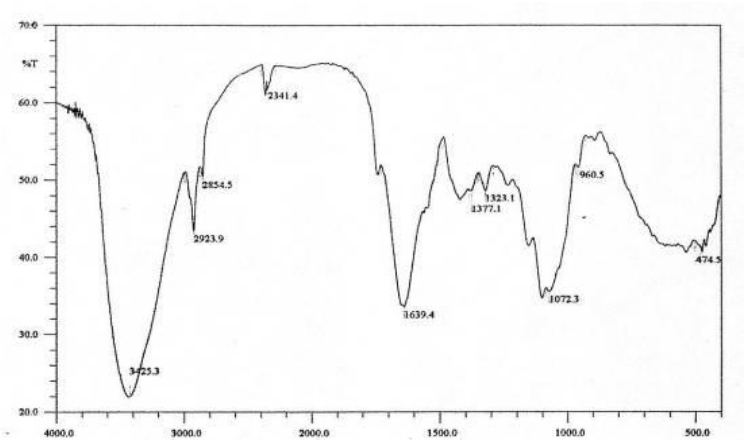
Sebelum proses aktivasi perlu dilakukan proses preparasi. Preparasi biomassa dilakukan dengan cara sebagai berikut: tanaman *H. verticillata* dikumpulkan dari tempat pengambilan sampel di Irigasi Riam Kanan di Kecamatan Sungai Tabuk, Kabupaten Banjar, Kalimantan Selatan. Sampel kemudian dicuci dengan akuades, dan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 2 hari. Setelah itu sampel digerus hingga berukuran 120 mesh dan dikeringkan kembali dalam oven pada suhu 60°C selama 1 jam. Biomassa yang didapat juga dilakukan analisis gugus fungsi. Penentuan gugus fungsi biomassa dilakukan dengan spektroskopi Inframerah FTIR. Biomassa sisa yang didapatkan digunakan untuk biosorben.

Aktivasi biomassa sebagai biosorben menggunakan basa Na OH dengan cara sebagai berikut: sebanyak 15 g biomassa dicuci dua kali dengan HCl 0,1 M. Larutan tersebut diputar menggunakan sentrifuge dengan kecepatan 2800 rpm dan supernatan dipisahkan. Endapan yang didapat dicuci dengan akuades, kemudian ditambahkan dengan 150 ml NaOH 0,1 M dan dikocok menggunakan shaker selama 1 hari. Larutan diputar menggunakan sentrifuge dengan kecepatan 2800 rpm selama 5 menit dan supernatan dipisahkan. Endapan dicuci dengan akuades sebanyak 3 kali, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 1 hari. Gugus fungsi biomassa dianalisis menggunakan spektroskopi Inframerah FTIR.

Biomassa sisa yang didapatkan digunakan untuk biosorben.

Spektra Infra Red Biomassa

Identifikasi interaksi gugus fungsi biomassa dan biomassa yang sudah diinteraksikan dengan Cu^{2+} dalam bentuk pelet biomassa-KBr dilakukan dengan Spektroskopi Inframerah FTIR untuk mengetahui gugus-gugus fungsi pada biomassa. *H. verticillata* yang digunakan berasal dari Irigasi Riam Kanan di Kecamatan Sungai Tabuk, Kabupaten Banjar, Kalimantan Selatan. Sampel dicuci dengan akuades dan dikeringkan. Digerus hingga berukuran 120 mesh, lalu dikeringkan kembali, sehingga didapatkan biomassa dengan berat kering. Biomassa ini digunakan sebagai biomassa tidak teraktivasi. Untuk mengetahui gugus fungsi biomassa, maka dianalisis dengan spektroskopi Inframerah FTIR-8021 PC Shimadzu



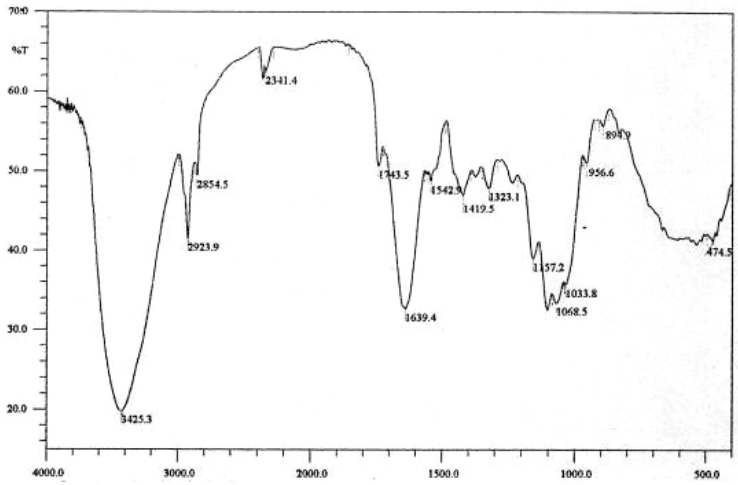
Gambar 1.3 Spektra Inframerah Biomassa *H. verticillata*

Berdasarkan bilangan gelombang pada spektra Inframerah biomassa *H. verticillata* tanpa aktivasi seperti yang tersaji pada **Gambar 1.3**, vibrasi ulur –OH teridentifikasi pada bilangan gelombang 3425,3 cm^{-1} dan 2854,5 cm^{-1} mengidentifikasikan adanya vibrasi ulur –CH alifatik. Serapan lemah pada bilangan gelombang 2341,4 cm^{-1} mengidentifikasikan adanya vibrasi ulur –OH ikatan hidrogen. Pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang 1639,4 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur –C=C aromatik, –C=O ikatan hidrogen ganda yang terkonjugasi dengan vibrasi karbonil, dan $–COO^-$ sehingga sedikit lebih rendah bila dibandingkan dengan gelombang serapan –C=O pada gugus karbonil terisolasi, yaitu pada bilangan gelombang 1720 cm^{-1}. Vibrasi ulur –OH dari –COOH diperkuat dengan munculnya pita serapan pada bilangan gelombang 2341,4 cm^{-1} serta 1377,1 cm^{-1} yang menunjukkan rangkaian garam –COOH. Serapan vibrasi ulur –C-O asam karboksilat dalam bentuk dimer teridentifikasi pada bilangan gelombang 1323,1 cm^{-1}. Pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang 1072,3 cm^{-1} menunjukkan getaran dari $–O-CH_3$ dan pada bilangan gelombang 960,5 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur dari –C-C, -C-OH, dan -C-O-C yang merupakan ciri khas sambungan glukosida, bahan polimer, dan ketidakmurnian suatu senyawa.

Spektra Inframerah dari biomassa *H. verticillata* tanpa aktivasi ini memiliki kemiripan dengan spektra Inframerah dari sisa apel pembuatan jus apel (Residues Apple, RA). Hal ini karena gugus fungsi yang terbaca pada umumnya adalah sama. RA merupakan sisa apel yang tidak terpakai dalam proses pembuatan jus apel, juga mempunyai

kemampuan untuk *removal* logam berat Pb, Cd, dan Cu (Mata et al., 2008).

Biomassa sebelum dikontakkan dengan logam, terlebih dulu dilarutkan dalam larutan NaOH 0,1 M, sambil dikocok selama 1 hari, kemudian dikeringkan. Biomassa ini sebagai biomassa teraktivasi. Aktivasi dengan NaOH dapat menyebabkan terlepasnya gugus organik yang menutupi situs-situs aktif dalam adsorpsi, sehingga akan terjadi penambahan gugus pengkompleks yang dapat berikatan dengan Cu^{2+} (Grycova et al., 2018). Pada tahap pencucian digunakan HCl 0,1 M, dimana HCl ini dapat membebaskan biomassa dari pengotor bahan-bahan anorganik. Disamping itu HCl telah terbukti mampu menghidrolisis senyawa-senyawa yang mengandung unsur-unsur N (nitrogen), karbohidrat, dan bahan-bahan organik lain yang teradsorpsi pada asam humat.



Gambar 1.4 Spektra Inframerah dari Biomassa *H. verticillata* teraktivasi

Berdasarkan spektra Inframerah biomassa *H. verticillata*teraktivasi seperti yang tersaji pada **Gambar 1.4**, menunjukkan adanya puncak-puncak baru dibandingkan dengan spektra Inframerah biomassa *H. verticillata* tanpa aktivasi. Puncak-puncak baru tersebut muncul pada bilangan gelombang 1157,2 cm^{-1} dan 956,6 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur dari –C-C, -C-OH dan –C-O-C yang merupakan ciri khas dari sambungan glukosida, bahan polimer, dan ketidakmurnian suatu senyawa. Pita serapan pada bilangan gelombang 1743,5 cm^{-1} mengidentifikasikan adanya vibrasi ulur -C=O dari –COOH, yang diperkuat dengan munculnya rangkaian antisimetri $–COO^-$ pada bilangan gelombang 1542,9 cm^{-1} dan 1419,5 cm^{-1} (Tan, 1998). Hal ini menunjukkan bahwa aktivasi dengan basa, yaitu NaOH telah terbukti mampu menghidrolisis suatu senyawa sehingga menghasilkan asam karboksilat (garam karboksilat) dan alkohol. Reaksi hidrolisis dari ester seperti pada **Persamaan 1.2.**

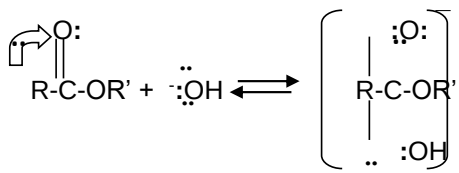
$$R\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}R' + NaOH \longrightarrow R\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{-}O^{-}Na^{+} + R'OH \quad \textbf{(1.2)}$$

Dalam larutan yang sangat encer, asam karboksilat berada dalam bentuk monomer dan senyawa tersebut menyerap pada bilangan gelombang 1760 cm^{-1} karena pengaruh kenaikan elektron, sedangkan dalam larutan pekat, sebagai cairan murni, atau dalam bentuk padat (pelet KBr) asam karboksilat akan mengalami dimerisasi melalui

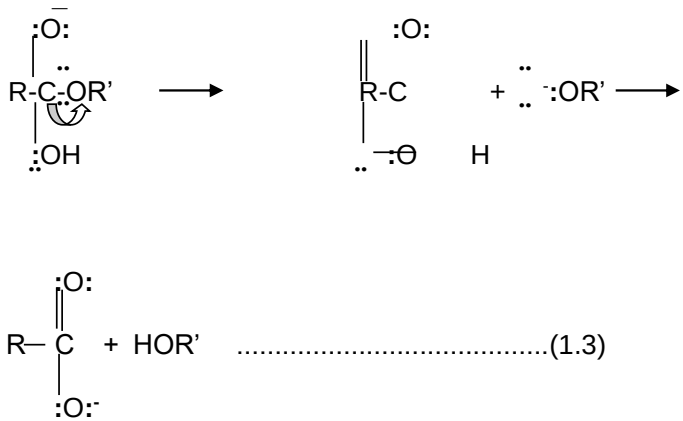
ikatan hidrogen. Hal ini akan melemahkan ikatan -C=O, akibatnya bilangan gelombang karbonil dari asam yang jenuh turun menjadi sekitar 1743,5 cm^{-1}. Meskipun demikian sulit untuk melihat dalam keadaan monomer karena asam karboksilat biasanya lebih mudah dibuat spektrumnya dalam keadaan cairan murni dengan bentuk dimer (Sastrohamidjojo, 1992).

Hidrolisis suatu ester dalam basa merupakan suatu reaksi *irreversibel*, sehingga menghasilkan asam karboksilat dan alkohol dengan rendemen yang lebih baik daripada hidrolisis asam. Dalam hidrolisis basa ini akan dihasilkan suatu garam karboksilat (Fessenden dan Fessenden, 1992). Mekanisme dari reaksi hidrolisis basa dapat dilihat pada **Persamaan 1.3.**

Tahap 1 (Adisi OH^-, lambat) :



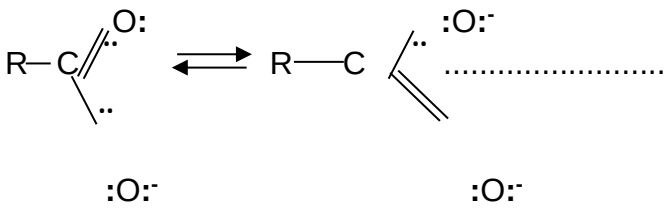
Tahap 2 (Eliminasi –OR' dan Transfer proton, cepat) :



.....(1.3)

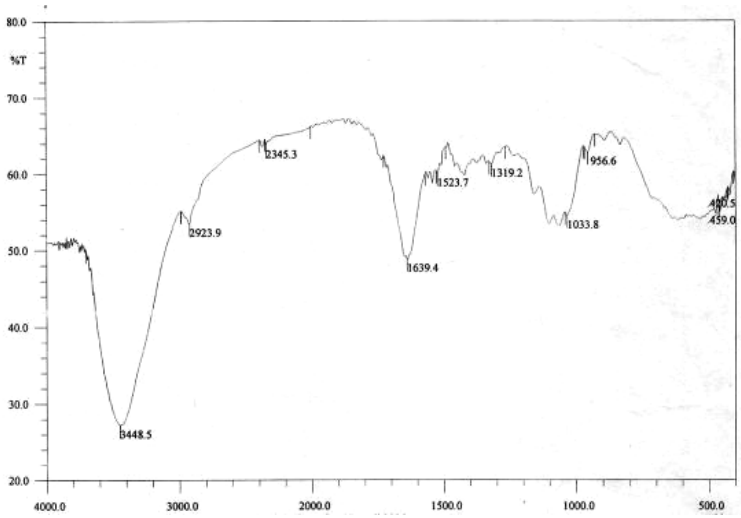
Dari hidrolisis basa akan menghasilkan ion karboksilat dan alkohol, yang mana ion karboksilat akan beresonansi. Struktur resonansi dari ion karboksilat ($-COO^-$) seperti pada **Persamaan 1.4**.

(1.4)



Rangkaian antisimetri COO^- muncul pada bilangan gelombang 1542,9 cm^{-1} dan 1419,5 cm^{-1}. Pita serapan –C=O lebih rendah bila dibandingkan dengan asam karboksilat, karena terjadinya resonansi (sebagai ikatan tunggal) (Sastrohamidjojo, 1992). Anion–COO^- dari gugus karboksilat merupakan basa keras dan dapat bertindak sebagai suatu ligan (nukleofil) sehingga dapat digunakan untuk berikatan dengan ion-ion positif, misalnya ion logam Cu^{2+}.

Biomassa dikontakkan dengan Cu^{2+} pada pH dan waktu optimum. Hal ini dimaksudkan agar Cu^{2+} yang terserap lebih besar. Spektra Inframerah dari biomassa *Hydrilla verticillata* teraktivasi dengan Cu^{2+} memiliki kemiripan dengan spektra Inframerah Cr(VI) dengan gambut (HCl-HF). Hal ini ditunjukkan dengan gugus fungsi yang terbaca pada spektroskopi Inframerah umumnya adalah sama. Gambut juga terdiri dari senyawa-senyawa organik yang mempunyai kemampuan untuk *removal* logam berat.



Gambar 1.5 Spektra Inframerah dari Biomassa *H. verticillata* Teraktivasi dengan Cu^{2+}

Berdasarkan spektra Inframerah biomassa *H. verticillata* teraktivasi dengan Cu^{2+} seperti yang tersaji pada **Gambar 1.5**, memperlihatkan adanya pergeseran bilangan gelombang dari spektra inframerah biomassa *H. verticillata* teraktivasi. Pergeseran itu terjadi pada bilangan gelombang 3425,3 cm^{-1} menjadi 3448,5 cm^{-1} yang mengidentifikasikan adanya vibrasi ulur –OH dan semakin lemah, bahkan menghilangnya puncak pada bilangan gelombang 1743,5 cm^{-1} yang menunjukkan –C=O dari –COOH, serta bergesernya gugus –C-O dari bilangan gelombang 1323,1 cm^{-1} menjadi 1319,1 cm^{-1}, dan bergesernya rangkaian antisimetri $–COO^-$ pada bilangan gelombang 1523,7 cm^{-1}, serta adanya vibrasi ulur antisimetri anion $–COO^-$ pada bilangan gelombang 1319,2 cm^{-1} dan 1523 cm^{-1} yang

menunjukkan bahwa biomassa *H. verticillata* mengikat ion logam Cu^{2+} melalui gugus karboksilat.

Pita serapan pada bilangan gelombang 1600 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur simetri anion $–COO^-$ dapat dijadikan petunjuk apakah interaksi antara ion logam dengan asam humat melibatkan ikatan ionik atau ikatan kovalen koordinasi. Jika melibatkan ikatan ionik maka serapan terjadi pada daerah 1620-1575 cm^{-1}, sedangkan ikatan kovalen koordinasi terjadi serapan pada bilangan gelombang 1650-1620 cm^{-1}. Pita serapan pada bilangan gelombang 1639,4 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur anion $–COO^-$ menunjukkan bahwa interaksi antara biomassa *H. Verticillata* dengan ion logam terjadi dengan melibatkan ikatan kovalen koordinasi (Sastrohamidjojo, 1992).

Pengaruh pH pada Proses Adsorpsi

Preparasi biomassa dilakukan dengan mengambil sebanyak 1,25 g biomassa dicuci dua kali dengan HCl 0,1 M dan sekali dengan akuades. Biomassa ditambahkan dengan 250 ml HCl 0,01 M untuk memperoleh konsentrasi biomassa 5 mg/ml dan diatur pada pH 2, 3, 4, 5, dan 6. Sebanyak 10 ml suspensi dari masing-masing pH diputar menggunakan sentrifuge dengan kecepatan 2800 rpm selama 5 menit dan supernatan dipisahkan. Endapan yang didapat ditambahkan dengan 10 ml larutan logam Cu^{2+} 0,3 mM yang telah dibuat dengan pH 2, 3, 4, 5, dan 6 sambil dikocok menggunakan shaker selama 1 jam. Larutan diputar menggunakan sentrifuge dengan kecepatan 2800 rpm selama 5 menit dan dikumpulkan supernatan. Cu^{2+} pada supernatan dianalisis menggunakan

spektrofotometer serapan atom (AAS) spectra AA-30. Perlakuan ini dilakukan untuk biomassa yang teraktivasi dan yang tidak teraktivasi.

Data diolah dengan menyusunnya dalam bentuk tabel, kemudian dianalisis berdasarkan parameter-parameter yang diteliti dengan menggunakan metode grafik dan secara kimia. Data pengaruh pH dianalisis dengan membuat grafik antara jumlah Cu^{2+} yang terikat oleh biomassa *H. Verticillata* dengan pH larutan, sedangkan kemampuan adsorpsi dipelajari melalui **Persamaan 1.5.**

$$q = \frac{V}{m} x(C_o - C_e) \quad \text{.....} \textbf{(1.5)}$$

Dengan :

q = kemampuan adsorpsi logam (mg/g

V = volume larutan logam (l)

m = massa biomassa (g)

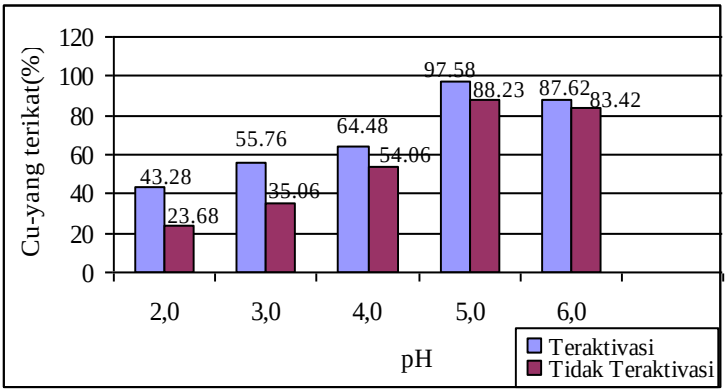
C_o = konsentrasi larutan logam mula-mula (mg/l)

C_e = konsentrasi larutan logam setelah adsorpsi (mg/l)

Interaksi antara Cu^{2+} dengan biomassa *H. Verticillata* merupakan interaksi kimia melalui pembentukan ikatan kimia antara logam dengan gugus-gugus yang terdapat pada dinding sel. Oleh karena itu interaksi Cu^{2+} dengan biomassa dipengaruhi oleh pH. Kondisi pH dalam larutan merupakan faktor penting dalam adsorpsi logam, yang mana fenomena ini dapat menjelaskan pemutusan ikatan dan sifat kimia dari Cu^{2+} (Tiemann et al., 1998). Secara umum pada pH rendah, ikatan dalam biomassa akan terprotonasi (muatan positif) maka akan terjadi tolakan antara logam dengan biomassa. Pada pH tinggi, ikatan akan mulai

terdeprotonasi (muatan negatif) yang akan menimbulkan situs-situs baru yang dapat berikatan dengan logam.

pH merupakan keadaan yang menandakan keseimbangan antara asam dan basa. pH dapat diketahui melalui pengukuran konsentrasi ion H^+ dalam suatu larutan. Untuk mempelajari pengaruh pH terhadap interaksi antara Cu^{2+} dengan biomassa *Hydrilla verticillata*. Maka larutan Cu^{2+} diinteraksikan dengan biomassa *H. Verticillata* pada beberapa titik pH. Banyaknya Cu^{2+} yang berinteraksi dengan biomassa *Hydrilla verticillata* pada pH 2, 3, 4, 5, dan 6, ditunjukkan pada **Gambar 1.6.**



Gambar 1.6 Pengaruh pH terhadap adsorpsi Cu^{2+} pada biomassa *H. verticillata*

Pengaruh pH terhadap adsorpsi sangat besar, karena akan mempengaruhi muatan pada situs aktif dan muatan ion logam dalam larutan. **Gambar 1.6**, memperlihatkan bahwa adsorpsi Cu^{2+} meningkat pada pH 2 sampai 5. Hal ini juga diikuti dengan semakin meningkatnya Cu^{2+} yang terikat pada biomassa, baik yang teraktivasi maupun yang tidak teraktivasi. Biomassa *H. verticillata* teraktivasi pada

pH 2 mengikat Cu^{2+} sebesar 43,28%. Cu^{2+} yang terikat semakin meningkat sampai pH 5, yaitu sebesar 97,58%, akan tetapi mengalami penurunan pada pH 6, yaitu menjadi sebesar 87,62%. Hal yang sama juga terjadi pada biomassa *H. verticillata* tidak teraktivasi, dimana pada pH 2 mengikat Cu^{2+} sebesar 23,68%. Cu^{2+} yang terikat terus meningkat sampai pH 5, yaitu sebesar 88,23%, akan tetapi mengalami penurunan pada pH 6, yaitu menjadi sebesar 83,42%. Dari data tersebut maka adsorpsi maksimum terjadi pada pH 5 dengan Cu^{2+} yang terikat sebesar 97,58% pada biomassa *H. Verticillata* teraktivasi dan sebesar 88,23% pada biomassa *H. verticillata* tidak teraktivasi. Dalam penelitian ini tidak dilakukan variasi diatas pH 6, karena pada pH tersebut Cu^{2+} mulai mengendap, sehingga adsorpsi Cu^{2+} oleh biomassa *H. verticillata* pada pH tersebut tidak dapat dilakukan. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya, yaitu pada *Solanum elaeagnifolium* dan *Medicago sativa* juga terjadi pada pH 5 (Gardea-Tooresdey, 1998).

Biomassa *H. Verticillata* yang teraktivasi dapat mengadsorpsi Cu^{2+} lebih besar daripada biomassa *H. Verticillata* yang tidak aktivasi. Hal ini terjadi karena pada biomassa yang teraktivasi lebih banyak mempunyai situs-situs aktif yang dapat berikatan dengan logam akibat dari reaksi hidrolisis basa yang akan menghasilkan suatu garam karboksilat, sehingga dapat meningkatkan daya penyerapan logam oleh biomassa tersebut.

Gugus karboksilat sangat berperan dalam proses adsorpsi. Konstanta ionisasi (pKa) dari gugus karboksilat sekitar 3 sampai 4 (Gardea-Tooresdey, 1998). Pada pH rendah (lebih kecil dari pKa gugus karboksilat), mengakibatkan permukaan dinding sel

dari biomassa bermuatan positif, sehingga adsorpsi Cu^{2+} sangat kecil, karena gugus karboksilat cenderung berada dalam bentuk netral, seperti **persamaan 1.6**.

$$R\text{–}COO^- + H^+ \longrightarrow \text{–}R\ COOH \quad \text{.....} \quad \textbf{(1.6)}$$

Pada pH tinggi (lebih besar dari pKa gugus karboksilat) permukaan dinding sel biomassa bermuatan negatif, sehingga adsorpsi Cu^{2+} menjadi lebih besar. Semakin tinggi pH juga akan membuat semakin banyak gugus $R\text{-}COO^-$ biomassa yang dapat bertindak sebagai ligan dalam pembentukan kompleks juga semakin banyak, seperti **Persamaan 1.7.**

$$R\text{–}COOH \longrightarrow \text{–}R\ COO^- + H^+ \quad \text{.....} \quad \textbf{(1.7)}$$

Dengan adanya muatan negatif ini akan menimbulkan interaksi antara Cu^{2+} yang bermuatan positif dengan situs aktif pada permukaan dinding sel yang bermuatan negatif. Pada saat yang sama, ligan permukaan akan berkompetisi dengan OH^- dalam mengikat kation logam, sehingga akan mengakibatkan terjadinya peningkatan adsorpsi Cu^{2+} oleh biomassa .

pH juga akan berpengaruh terhadap ion logam dalam larutan, yang mengakibatkan ion-ion logam mengalami reaksi hidrolisis, sehingga akan menghasilkan proton dan kompleks hidrokso logam. Reaksi hidrolisis dapat terjadi jika spesies kimia dalam larutan bereaksi dengan air, **Persamaan 1.8** seperti berikut :

$$M^{n+} + xH_2O \rightleftharpoons \left[M(H_2O)_x \right]^{n+} \rightleftharpoons \left[M(H_2O)_{x-1}OH \right]^{(n-1)+} + H^+ \quad \text{.....} \quad \textbf{(1.8)}$$

Dalam persamaan tersebut, ion H akan berkurang dan pH larutan akan menjadi naik. Dalam persamaan itu menunjukkan bahwa kation logam tidak dalam keadaan bebas, melainkan dikelilingi oleh molekul air (Tiemann *et al*., 1998).

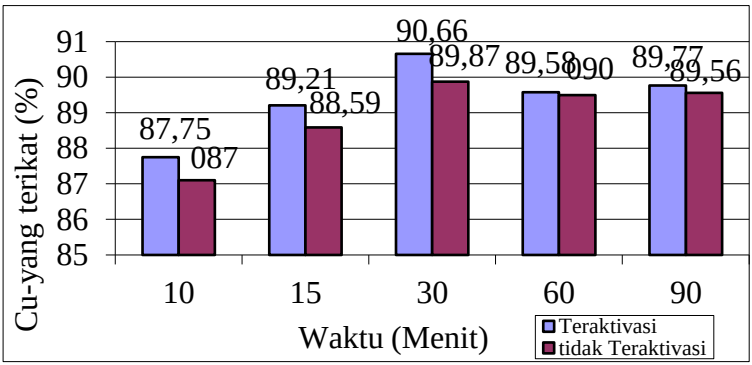
Pengaruh Waktu Terhadap Absorpsi

Preparasi sampel biomassa dilakukan dengan mempersiapkan sebanyak 1,25 g biomassa dicuci dua kali dengan HCl 0,1 M dan sekali dengan akuades. Biomassa ditambahkan dengan 250 ml CH_3COONa untuk memperoleh konsentrasi biomssa 5 mg/ml dan diatur pada pH optimum. Sebanyak 10 ml suspensi diputar menggunakan sentrifuge dengan kecepatan 2800 rpm selama 5 menit dan supernatan dipisahkan. Endapan yang didapat ditambahkan dengan 10 ml larutan logam Cu^{2+} 0,3 mM, yang sudah diatur pada pH optimum sambil dikocok menggunakan shaker sesuai dengan interval waktu yang telah ditetapkan selama 10, 15, 30, 60, dan 90 menit. Larutan diputar menggunakan sentrifuge dengan kecepatan 2800 rpm selama 5 menit dan supernatan dikumpulkan. Cu^{2+} pada supernatan dianalisis menggunakan spektrofotometer serapan atom (AAS) spectra AA-30. Perlakuan ini dilakukan untuk biomassa yang teraktivasi dan tidak teraktivasi.

Data diolah dengan menyusunnya dalam bentuk tabel, kemudian dianalisis berdasarkan

parameter-parameter yang diteliti dengan menggunakan metode grafik dan secara kimia. Data pengaruh waktu dianalisis dengan membuat grafik antara jumlah Cu2+ yang terikat oleh biomassa *H. verticillata* dengan waktu pengikatan, sedangkan kemampuan adsorpsi dihitung melalui rumus persamaan 2.5.

Salah satu faktor yang berpengaruh dalam adsorpsi Cu^{2+} dengan biomassa *H. verticillata* adalah waktu interaksi. Dengan pertambahan waktu banyaknya Cu^{2+} yang teradsorpsi akan semakin banyak sampai pada suatu titik, dimana seluruh situs aktif pada biomassa telah jenuh oleh Cu^{2+}, sehingga jumlah Cu^{2+} yang terikat tidak mengalami perubahan yang signifikan. Untuk mempelajari pengaruh waktu terhadap adsorpsi Cu^{2+} dengan biomassa *H. verticillata* maka diinteraksikan larutan Cu^{2+} dengan biomassa pada beberapa variasi waktu, yaitu pada 10, 15, 30, 60, dan 90 menit, seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 1.7.**



Gambar 1.7 Pengaruh waktu pada adsorpsi Cu^{2+}

Ditunjukkan pada Gambar 2.7, Cu^{2+} yang terikat pada biomassa terus meningkat sampai 30 menit, kemudian mengalami penurunan setelah

interaksinya stabil. Waktu optimum dari adsorpsi biomassa *H. verticillata* teraktivasi maupun biomassa *H. verticillata* tidak teraktivasi terjadi pada waktu interaksi 15 menit dengan adsorpsi maksimum terjadi pada 30 menit. Pada waktu 15 menit, biomassa *H. verticillata* teraktivasi mengikat Cu^{2+} sebesar 89,21%, sedangkan biomassa *H. verticillata*tidak teraktivasi mengikat logam Cu^{2+} sebesar 88,59%. Setelah melewati waktu optimum, maka interaksi akan berjalan stabil. Adsorpsi maksimum yang terikat pada biomassa *H. verticillata* teraktivasi sebesar 90,66% dan biomassa *H. verticillata* tidak teraktivasi sebesar 89,87%. Dalam hal ini Cu^{2+} yang terikat pada biomassa *H. verticillata* tidak jauh berbeda. Adsorpsi pada biomassa yang teraktivasi lebih banyak, bila dibandingkan dengan biomassa yang tidak teraktivasi, walaupun dengan Cu^{2+} yang terserap tidak terlalu berbeda secara signifikan.

Dari data tersebut dapat dilihat bahwa waktu yang diperlukan pada proses adsorpsi Cu^{2+} oleh biomassa *H. verticillata* relatif singkat. Hal ini disebabkan karena interaksinya merupakan interaksi pasif yang tidak melibatkan proses metabolisme (Tebo (1995) dalam Lestari dkk., 2003). Waktu dimana telah terjadi kesetimbangan antara biomassa dan logam maka disebut sebagai waktu optimum. Pada *Solanum elaeagnifolium* dan *Medicago sativa* juga memiliki waktu interaksi optimum pada 15 menit (Gardea-Tooresdey, 1998).

Pengikatan ion logam umumnya terjadi pada awal-awal reaksi dan pada reaksi selanjutnya akan berjalan seragam, atau bahkan bisa terjadi penurunan karena dinding sel biomassa sudah mengalami dekomposisi lebih lanjut. Adsorpsi ion logam pada

dinding sel biomassa disebabkan karena terjadinya ikatan pada permukaan dinding sel (*surface-binding*), melalui mekanisme fisika dan kimia, seperti pertukaran ion dan pembentukan kompleks (Setiawan et al., 2019). Akan tetapi, ikatan antara biomassa *H. verticillata* dengan Cu^{2+} harus cukup kuat, sehingga dapat menjaga terjadinya perpindahan ion yang telah teradsorpsi sepanjang permukaan dinding sel biomassa.

Kemampuan Adsorpsi Biomassa H. verticillata

Preparasi sampel dipersiapkan dengan mengambil sebanyak 0,5 g biomassa dicuci dua kali dengan HCl 0,1 M dan sekali dengan akuades. Biomassa ditambahkan dengan 100 ml CH_3COONa agar didapatkan konsentrasi biomssa 5 mg/ml dan diatur pada pH optimum. Sebanyak 10 ml suspensi diputar menggunakan sentrifuge dengan kecepatan 2800 rpm selama 5 menit dan supernatan dipisahkan. Endapan yang didapat ditambahkan dengan 10 ml larutan logam Cu^{2+} 0,3 mM pada setiap tabung, sambil dikocok menggunakan shaker selama waktu optimum. Larutan diputar menggunakan sentrifuge dengan kecepatan 2800 rpm selama 5 menit dan supernatan dikumpulkan. Cu^{2+} pada supernatan dianalisis menggunakan spektrofotometer serapan atom (AAS) spectra AA-30. Perlakuan ini dilakukan untuk biomassa yang teraktivasi dan tidak teraktivasi.

Biomassa yang mengikat ion logam ditambahkan dengan 10 ml HCl 0,1 M pada masing-masing tabung sambil dikocok menggunakan shaker selama waktu optimum. Larutan diputar menggunakan sentrifuge dengan kecepatan 2800 rpm selama 5 menit dan supernatan dikumpulkan.

Cu^{2+} pada supernatan tersebut dianalisis menggunakan spektrofotometer serapan atom (AAS) spectra AA-30. Perlakuan ini dilakukan untuk biomassa yang teraktivasi dan yang tidak teraktivasi.

Kemampuan adsorpsi logam oleh biomassa dilakukan pada pH dan waktu optimum, yang dinyatakan dengan mg logam per g biomassa (mg/g). Larutan logam direaksikan dengan biomassa sampai mengalami kejenuhan. Reaksi hidrolisis akan mempengaruhi kapasitas adsorpsi Cu^{2+} dengan biomassa *H. verticillata* teraktivasi dan tidak teraktivasi. Hal ini disebabkan karena pada biomassa teraktivasi telah terjadi pembentukan gugus karboksilat selama terjadinya reaksi hidrolisis. Gugus karboksilat sangat berperan dalam proses adsorpsi Cu^{2+} dengan biomassa *Hydrilla verticillata*. Semakin banyak gugus karboksilat, maka akan semakin banyak pula situs-situs aktif yang terdapat pada biomassa yang dapat berikatan dengan Cu^{2+}. Untuk mengetahui besarnya kapasitas adsorpsi Cu^{2+} dengan biomassa *H. verticillata* maka diinteraksikan larutan Cu^{2+} dengan biomassa pada pH dan waktu optimum. Data yang didapat ditunjukkan pada **Tabel 1.1**.

Tabel 1.1 Kemampuan adsorpsi Cu^{2+} dengan biomassa

Biomassa	Cu^{2+} terikat(mg/l)	Cu^{2+} terikat(%)	Kapasitas(mg/g)
Aktivasi	17,86	93,66	3,572
Tidak aktivasi	16,536	86,72	3,307

Tabel 1.1 menunjukkan bahwa adsorpsi Cu^{2+} dengan biomassa *H. verticillata* teraktivasi lebih

besar dibandingkan dengan yang tidak aktivasi walaupun tidak berbeda jauh dengan kemampuan adsorpsi biomassa teraktivasi sebesar 3,572 mg/g dengan Cu^{2+} yang terikat sebesar 93,66% dan yang tidak teraktivasi sebesar 3,307 mg/g dengan Cu^{2+} yang terikat sebesar 86,71%. Dari data tersebut maka didapatkan % kenaikan adsorpsi hanya sebesar 8,01%. Kemampuan adsorpsi Cu^{2+} oleh biomassa *Hydrilla vercillata* jauh lebih kecil bila dibandingkan dengan kemampuan adsorpsi oleh biomassa *Solanum elaeagnifolium*. Pada *Solanum elaeagnifolium* kemampuan adsorpsi biomassa teraktivasi dengan NaOH sebesar 19,96 mg/g dan biomassa tidak teraktivasi sebesar 13,14 mg/g (Gardea-Tooresdey, 1998), sedangkan pada *Medicago sativa* (Alfalfa) hanya sebesar 4,4 mg/g untuk biomassa yang tidak teraktivasi (Tiemann et al., 1998). Akan tetapi kemampuan adsorpsi pada *Saccharomyces cerevisiae* juga kecil. Pada biomassa teraktivasi dengan NaOH sebesar 3,3708 mg/g, sedangkan tidak teraktivasi hanya sebesar 1,3657 mg/g (Setiawan et al., 2019).

Bila ditinjau dari perbandingan sifat asam ion logam, kation yang bersifat asam keras akan berinteraksi dengan ligan yang bersifat basa keras. Sebaliknya kation yang bersifat asam lunak akan berinteraksi dengan ligan yang bersifat basa lunak. Berdasarkan sifat keasaman, Cu^{2+} bersifat antara (*bordeline*), yang dapat berinteraksi dengan ligan basa keras maupun basa lunak pada situs aktif biomassa. Walaupun Cu^{2+} dapat berinteraksi dengan basa keras maupun basa lunak, akan tetapi situs-situs aktif yang berada pada dinding sel biomassa *Hydrilla*

verticillata sedikit, sehingga akan mengakibatkan kecilnya kemampuan yang dicapai.

Proses adsorpsi terjadi pada permukaan dinding sel dan permukaan eksternal lainnya, melalui mekanisme kimia dan fisika, misalnya pertukaran ion dan pembentukan kompleks. Adsorpsi logam oleh biomassa akan melibatkan interaksi antara logam dengan biopolimer yang terdapat pada dinding sel, seperti polisakarida, protein, dan lemak yang mengandung gugus fungsional, seperti karboksilat, fosfat, sulfat, hidroksil, sulfidril, dan gugus amino (Setiawan et al., 2019).

Pada saat Cu^{2+} tersebar pada dinding sel, maka ion tersebut akan berikatan dengan gugus fungsional yang terdapat pada dinding sel tersebut berdasarkan kemampuan daya afinitas kimia yang dimilikinya. Proses adsorpsi dengan biomassa disebut juga dengan *passive uptake* karena menggunakan biomassa jaringan tanaman yang *inaktiv* sebagai adsorben. Dalam proses *passive uptake* ini ada 2 tahapan. Pada tahapan pertama terjadinya pertukaran ion, yang mana ion *monovalent* dan ion *divalent* yang terdapat pada dinding sel akan digantikan oleh Cu^{2+}. Pada tahapan kedua, terjadinya pembentukan senyawa kompleks antara Cu^{2+} dengan gugus fungsional seperti, hidroksil, karboksil, amino, thiol, dan fosfat yang berada pada dinding sel (Suhendrayatna, 2001).

Pada proses adsorpsi, gaya yang mungkin terjadi antara adsorben dan adsorbat adalah gaya *van der Waals* (gaya London). Gaya ini terjadi karena adanya pengaruh interaksi antara dipol-dipol. Jika adsorbat memiliki dipol permanen dan interaksi terjadi, maka hal ini disebabkan adanya distribusi

muatan adsorben. Proses ini bersifat *reversibel* (dapat balik) karena lemahnya gaya antara adsorbat dengan adsorben (Komari et al., 2012).

RUMPUT NAGA SEBAGAI BIOSORBEN KADMIUM

II

Potamogeton Pectinatus

Potamogeton pectinatus **(Gambar 2.1)** merupakan tumbuhan air yang yang termasuk dalam ordo Helobiae, yang memiliki sistem perakaran yang kuat dan mempunyai rimpang pada dasar dengan helaian daun yang mengapung atau terendam air. Sebagian berupa tumbuhan darat dengan daun-daun yang panjang seperti tangkai atau daun-daun yang sempit. Bunga berkelamin tunggal atau ganda, tersusun sebagai bilir atau terpisah-pisah, muncul diatas air. Hiasan bunga tunggal, tidak pernah menyerupai mahkota, biasanya kecil seperti selaput dan terdiri atas 8 – 1 segmen. Benang sari 8 – 1 bebas, masing-masing berisi 1 bakal biji. Buahnya buah kurung atau buah batu yang berisi 1 biji, tanpa endosperm, lembaga dengan batang hipokotil yang besar.

Gambar 2.1 *Potamogeton pectinatus*

Marga ini hidup dalam air tawar, air payau, maupun air laut, dan tanaman ini jika berada dalam badan perairan dapat mengganggu aliran air.

Kedudukan tumbuhan *Potamogeton sp* dalam taksonomi tumbuhan (Tjitrosoepomo, 2000) :

Divisio	:	Spermatophyta
Sub division	:	Angiospermae
Class	:	Monocotyledoneae
Sub class	:	Monochlamydae
Ordo	:	Helobiae
Famili	:	Potamogetonaceae
Genus	:	*Potamogeton*
Spesies	:	*Potamogeton pectinatus*

Seperti tumbuhan yang lainnya, *Potamogeton pectinatus* (**Gambar 2.2**) mempunyai gugusan kimiawi tertentu, sehingga dapat dijadikan biomassa yang dapat digunakan untuk menyerap logam berat. Telah dilakukan berbagai penelitian untuk mengeliminasi logam berat dari lingkungan. Salah satunya dengan proses biosorpsi menggunakan biomassa. Biomassa yang digunakan diantaranya berasal dari mikroalga (Inthorn et al., 2002), rumput laut coklat (Figueira et al., 2000), *Medicago sativa* (Alfalfa) (Gardea-Torresdey et al., 1998), *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) (Horsfall and Spiff, 2004), *Sargassum sp.*(Cossich et al., 2002), *Phanerochaete chrysosporium* yang diimobilisasi pada Ca-alginat (Kacar et al., 2002), dan *Pleurotus sapidus* yang diimobilisasi pada Ca-alginat (Yalcinkaya et al., 2002).

Setiap tumbuhan yang berhijau daun mengandung gugusan kimiawi yang sama, hanya tinggi rendah kadarnya yang berbeda. Gugusan kimiawi tersebut tidak berdiri sendiri. Mereka tersusun atas beberapa zat yang sederhana maupun yang kompleks (Rismunandar,1989). Selulosa merupakan polisakarida arsitektural yang membentuk komponen serat dari dinding sel tumbuhan.

Ketegaran selulosa disebabkan oleh struktur keseluruhannya. Molekul selulosa merupakan rantai-rantai atau mikrofibril dari D-glukosa sampai sebanyak 14.000 satuan yang terdapat sebagai berkas terpuntir mirip tali, yang terikat satu sama lain oleh ikatan hidrogen (Fessenden and Fessenden, 1989).

Gambar 2.2 *Potamogeton pectinatus* Sungai Riam Kanan Kalsel

Selain itu dalam tubuh tumbuhan juga terdapat protein yang dibentuk dengan zat karbohidrat sebagai bahan baku. Susunan kimiawinya terdiri atas unsur-unsur : C, H, O, N, besi, fosfat, dan belerang. Molekul protein terdiri atas molekul inti ditambah dengan untaian zat asam amino yang banyak jenisnya (Rismunandar, 1989). Protein mempunyai gugus aktif yang dapat mengikat logam melalui ujung amino dan karboksilat, rantai peptida yang terprotonasi dan dengan rantai samping residu asam amino (Jasmidi dkk., 2002). Ligan karboksilat dipercaya bertanggung jawab dalam pengikatan logam oleh biomassa (Baig et al., 1999).

Potamogeton sp merupakan tumbuhan air yang mempunyai perakaran yang kuat, dalam perairan pertumbuhannya sangat cepat dan sebagai gulma yang dapat mengganggu aliran air (Hairiah, 2005). Oleh karena itu, salah satu alternatif untuk mengatasi masalah tersebut maka *Potamogeton sp* digunakan sebagai biomassa untuk menyerap logam berat. Hal itu didasarkan bahwa, setiap bagian tubuh tumbuhan mengandung biopolimer, diantaranya selulosa yang merupakan polisakarida arsitektural yang membentuk komponen serat dari dinding sel tumbuhan dan protein yang mengandung gugus fungsional: karboksilat, hidroksil, dan gugus amino yang dapat berinteraksi dengan logam.

Biosorpsi Logam oleh Biomassa

Sebagian besar pencemar logam yang terdapat dalam perairan bersifat toksik bagi lingkungan dan hanya dapat ditolerir pada kadar mikrogram, oleh karenanya air buangan yang mengandung logam berat perlu diolah terlebih dahulu sebelum dibuang ke perairan (Jasmidi dkk., 2001). Beberapa metode telah dilakukan untuk pengambilan logam dari lingkungan perairan, misalnya pengendapan logam berat sebagai hidroksida logam. Namun logam-logam seperti : Hg, Cd dan Pb tidak dapat mengendap dengan sempurna. Kekurangan ini diatasi dengan menggunakan teknik elektrodeposisi, tetapi teknik yang mutakhir ini menjadi mahal karena membutuhkan peralatan yang relatif mahal dan sistem monitoring yang terus menerus (Hughes and Poole, 1989 dalam Raya dkk., 2001).

Adsorpsi merupakan proses penyerapan oleh padatan tertentu terhadap zat tertentu yang terjadi pada permukaan padatan tanpa meresap ke dalam (Atkins, 1997). Salah satu jenis padatan yang digunakan adalah biomassa atau yang umumnya dikenal sebagai biosorpsi dengan menggunakan biomassa yang didefinisikan sebagai terakumulasi dan terkonsentrasinya zat polusi dari suatu cairan oleh material biologi, selanjutnya melalui proses recoveri material ini dapat dibuang dengan ramah terhadap lingkungan. Proses biosorpsi dengan menggunakan biomassa berpotensi tinggi dalam kontribusinya untuk mengurangi kadar logam berat pada level konsentrasi yang sangat rendah (Suhendrayatna, 2001). Biosorpsi logam berat dari industri limbah sangat penting, hal itu disebabkan karena kontaminasi limbah dengan logam berat merupakan masalah lingkungan yang serius (Horsfall and Spiff, 2003).

Proses biosorpsi dengan menggunakan biomassa terjadi ketika ion logam berat mengikat dinding sel dengan dua cara yang berbeda, pertama pertukaran ion dimana ion monovalent dan divalent seperti Na, Mg dan Ca dinding sel digantikan oleh ion-ion logam berat; dan kedua adalah formasi kompleks antara ion-ion logam berat dengan gugus fungsional seperti karbonil, amino, thiol, hidroksi, fosfat, dan hidroksi-karbonil yang berada pada dinding sel. Proses adsorpsi dengan menggunakan biomassa ini bersifat bolak balik dan cepat. Proses bolak balik ikatan ion logam berat dipermukaan sel ini dapat terjadi pada sel mati dan sel hidup dari suatu biomasa. Proses adsorpsi dengan menggunakan biomassa dapat lebih efektif pada kondisi pH tertentu dan

kehadiran ion-ion lainnya di media dimana logam berat dapat terendapkan sebagai garam yang tidak larut (Suhendrayatna, 2001).

Biosorpsi dengan menggunakan biomassa lebih efektif dibanding dengan pengolahan secara kimia dan *reserve osmosis* dalam kaitannnya dengan sensitifitas kehadiran padatan terlarut, zat organik dan logam berat lainnnya, serta lebih baik dari proses pengendapan bila dikaitkan dengan kemampuan menstimulasikan perubahan pH dan konsentrasi logam beratnya. Beberapa variabel yang perlu diperhatikan dalam mendesain dan mengoperasikan proses biosorpsi : seleksi dan pemilihan biomassa yang sesuai serta treatment awalnya, waktu tinggal dan waktu kontak proses, proses pemisahan dan recoveri biomassa, pembuangan biomassa yang telah digunakan, dan pertimbangan ekonomis proses (Suhendrayatna, 2001).

Pengolahan secara biologis untuk mengurangi ion logam berat dari air tercemar muncul sebagai teknologi alternatif yang berpotensi untuk dikembangkan, salah satunya dengan pemanfaatan biomassa untuk pengambilan logam dari lingkungan (Raya dkk., 2001). Biosorpsi dengan menggunakan biomassa mempunyai beberapa kelebihan diantaranya menggunakan bahan alami yang berlimpah dan dapat diperbaharui serta dapat diproduksi dengan harga murah, dapat digunakan untuk limbah dalam volum besar, tidak memerlukan reagen yang mahal, mudah dioperasikan pada kondisi fisika kimia, dan harganya murah (Susanti dkk., 2004).

Proses biosorpsi dipengaruhi oleh derajat keasaman (pH). pH merupakan faktor yang sangat

mempengaruhi keberadaan logam di dalam larutan, karena pH akan mempengaruhi muatan pada situs aktif atau ion H^+ akan berkompetisi dengan kation untuk berikatan dengan situs aktif dan pH juga berpengaruh pada spesies logam dalam larutan. Ion-ion logam dalam larutan sebelum teradsorpsi oleh adsorben terlebih dulu mengalami hidrolisis, menghasilkan proton dan kompleks hidrokso logam seperti **Persamaan 2.4**, dengan reaksi berikut :

$$M^{2+} + nH_2O \longleftrightarrow \{M(OH)_n^{2-n}\} + nH^+ \quad \text{..... (2.4)}$$

Dimana M adalah logam berat bervalensi dua (Horsfall and Spiff, 2004).

Faktor lain yang juga mempengaruhi proses biosorpsi dengan menggunakan biomassa adalah rasio biomassa dan bahan pengimmobil (silika gel). Semakin banyak jumlah biomassa dalam silika gel akan meningkatkan jumlah logam yang teradsorpsi karena bertambahnya gugus aktif biomassa (Lestari dkk., 2003).

Preparasi Potamogeton Sp Sebagai Biosorben

Tanaman *Potamogeton sp* diambil langsung di irigasi Martapura Kabupaten Banjar, Kalimantan Selatan. Setelah dikumpulkan bagian daun dan batang *Potamogeton sp* dicuci dengan akuades, dikeringkan dan dihaluskan, setelah itu disaring dengan menggunakan saringan 120 mesh dan disimpan dalam desikator. Kemudian biomassa tersebut dicuci dengan HCl 0,1 M sebanyak dua kali, yang diikuti dengan sentrifuge pada 2800 r.p.m., lalu endapan disaring dan dicuci dengan akuades. Kemudian dikeringkan dalam oven 60° C selama 2

jam, lalu disimpan dalam desikator dan disaring dengan menggunakan saringan 120 mesh. Biomassa telah siap digunakan sebagai biosorben.

Preparasi biomassa dilakukan dengan mengambil bagian batang dan daun tanaman *Potamogeton sp.* Bagian batang dan daun tanaman *Potamogeton sp* dicuci dengan akuades, dikeringkan dalam oven selama 24 jam dan menghaluskan, setelah itu biomassa dicuci dengan HCl. Perlakuan dengan HCl pada proses ini bertujuan untuk melepaskan pengotor atau ion logam yang terikat pada dinding sel biomassa *Potamogeton sp* melalui pertukaran ion. Reaksi pelepasan ion logam seperti pada **Persamaan 2.1.**

M-Biomassa + 2HCl → M^{2+} + $2Cl^-$ + 2H-Biomassa .... (2.1)

Setelah dicuci dengan HCl, biomassa dicuci lagi dengan akuades sampai biomassa tersebut benar-benar bebas dari Cl^-. Uji bebas ion Cl^- dilakukan dengan menambahkan tetes demi tetes $AgNO_3$, jika tidak terbentuk endapan putih lagi pada air pencuci tersebut berarti biomassa sudah bebas dari Cl^-. Reaksinya seperti pada **Persamaan 2.2.**

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\ (s) \quad \text{.....} \quad \textbf{(2.2)}$$

Biomassa yang bebas Cl^- tersebut kemudian dikeringkan dan dihaluskan dengan ukuran 120 mesh untuk memperluas permukaan adsorpsi Cd(II) dan siap digunakan sebagai biosorben.

Sistem imobilisasi sangat cocok untuk *non-destruktif recovery*, dimana setelah logam berat dimasukkan, logam tersebut dapat berkontak dengan sejumlah material padatan dan selanjutnya mudah

tertarik ke luar bersama sebagian kecil cairan untuk proses recoveri dan pembuangan. Idealnya, proses biosorpsi yang melibatkan imobilisasi sel akan mudah direcoveri dan digunakan kembali untuk pengikatan ion logam oleh biomassa. Proses ini biasanya akan tercapai tergantung dari jumlah *eluting metal chelator*, tinggi atau rendahnya pH larutan, atau larutan garam untuk mereduksi ikatan ion logam (Suhendrayatna, 2001).

Gugus fungsi biomassa yang telah diimobilkan pada pendukung berpori dengan metode *entrapment* (pemerangkapan) sel akan terselubungi oleh pendukung. Meskipun demikian biomassa terimobilkan masih dapat mengikat logam dengan baik, tetapi proses interaksinya memerlukan waktu yang lebih lama karena untuk dapat berinteraksi harus menembus dinding pendukung terlebih dahulu. Pengikatan biomassa pada pendukung tergantung pada sifat dan diameter pori-pori pendukung. Pendukung yang tidak berpori kurang menguntungkan bila digunakan untuk mengimobilkan sel, karena sifat permukaannya kurang dapat mengikat sel. Pendukung berpori baik dari bahan organik maupun anorganik mempunyai permukaan yang lebih luas setiap satuan berat bahan sehingga jumlah biomassa yang dapat diikat juga lebih banyak dibandingkan dengan bahan yang tidak berpori. Untuk metode pemerangkapan sel biasanya menggunakan bahan yang berupa gel (Lestari dkk., 2003).

(a) (b)

Gambar 2.3 Biomassa *Potamogeton* sp: (a) sebelum dimmobil (b) sesudah diimmobil dengan silika gel

Silika gel digunakan sebagai pendukung untuk mengimobilkan biomassa karena silika gel sangat mudah dibuat menjadi ukuran mesh tertentu dan dapat disimpan dalam keadaan kering selama beberapa bulan serta dapat digunakan kembali. Selain itu, pengunaan silika gel sebagai matrik pendukung untuk mengimobilkan biomassa, karena kombinasi biomassa-silika memiliki kapasitas pengikatan yang tinggi dan mempunyai daya tahan yang baik terhadap pelarut-pelarut kimia. Silika gel memiliki kelarutan yang kecil pada pH < 9 dan hanya pada pH > 9 silika gel akan melarut dan silika gel merupakan zat yang baik untuk mengimmobilkan karena bersifat relatif inert (Lestari dkk., 2003). Biomassa hasil immobilisasi disajikan pada **Gambar 2.3**.

Metode immobilisasi biomassa dengan silika gel dilakukan dengan cara sebagai berikut: delapan variasi silika gel dengan berat 1,000; 0,975; 0,950; 0,925; 0,900; 0,875; 0,850; dan 0,825 g dimasukkan

ke dalam krus porselin, dikeringkan dalam oven pada suhu 60° C selama 2 jam dan disimpan dalam desikator. Ke dalam masing-masing silika gel ditambahkan biomassa *Potamogeton sp* dengan berat berturut-turut 0,000; 0,025; 0,050; 0,075; 0,100; 0,125; 0,150 dan 0,175 g. Masing-masing dibasahi dengan sedikit akuades dan diaduk. Hasilnya yang berwujud pasta dikeringkan dalam oven pada suhu 60° C selama 2 jam, lalu disimpan dalam desikator. Tahap pembasahan dan pengeringan dilakukan sebanyak tiga kali. Biomassa *Potamogeton sp* yang telah terimobilkan digerus dan diayak dengan ukuran 120 mesh. Masing-masing adsorben (biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel) sebanyak 1g dimasukkan ke dalam tabung dan ditambahkan dengan 12,5 ml larutan Cd(II) 20 ppm. Kemudian dikocok selama 1 jam dan sentrifuge pada 2800 r.p.m. selama 5 menit. Supernatan dipisahkan dari endapan dan dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom (AAS).

Perbandingan jumlah biomassa *Potamogeton sp* dan silika gel digunakan untuk menentukan % biomassa optimum terhadap adsorpsi Cd(II). Delapan variasi jumlah biomassa *Potamogeton sp* dan silika gel (% biomassa) dilakukan untuk menentukan jumlah Cd(II) yang teradsorpsi. Penentuan % biomassa dilakukan dengan mengontakkan delapan variasi biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel masing-masing 1 g dengan 12,5 ml larutan Cd(II).

Tabel 2.1 Cd(II) yang teradsorpsi pada % biomassa

Biomassa (g)	Silika (g)	% biomassa	Cd teradsorpsi (ppm)	% Cd teradsorpsi
0,000	1,000	0,00 %	0,730	3,65 %
0,025	0,975	2,50 %	2,085	10,43 %
0,050	0,950	5,00 %	2,810	14,05 %
0,075	0,925	7,50 %	3,225	16,13 %
0,100	0,900	10,00 %	4,150	20,75 %
0,125	**0,875**	**12,50 %**	**5,215**	**26,08 %**
0,150	0,850	15,00 %	4,945	24,73 %
0,175	0,825	17,50 %	4,575	22,88 %

Persen (%) biomassa *Potamogeton sp* dan silika gel adalah pada % biomassa 12,5 % (**Tabel 2.1**), selanjutnya peningkatan % biomassa *Potamogeton sp* dalam silika gel (15 – 17,5 %) menurunkan jumlah Cd(II) yang teradsorpsi. Hal ini sejalan dengan hasil penelitian yang disampaikan oleh Lestari dkk. (2003), bahwa semakin banyak jumlah *Sacharomyces cerevisiae* dalam silika gel akan meningkatkan jumlah Cu(II) yang teradsorpsi sampai konsentrasi *Sacharomyces cerevisiae* dalam silika gel 0,5 %, selanjutnya peningkatan jumlah *Sacharomyces cerevisiae* dalam silika gel akan menurunkan jumlah Cu(II) yang teradsorpsi.

Tabel 2.1 menunjukkan bahwa biomassa *Potamogeton sp* dan silika gel pada persen biomassa 15 – 17,5 % menurunkan jumlah Cd(II) yang teradsorpsi. Beberapa faktor yang menyebabkan hal tersebut diantaranya: 1) berkurangnya gugus aktif biomassa akibat proses pengimobilan sehingga menurunkan kemampuan adsorpsi, dan 2) selama proses pengimobilan terjadi agregasi biomassa yang menurunkan kemampuan adsorpsi karena

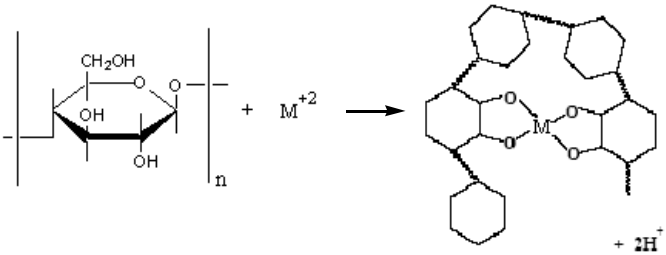
berkurangnya luas permukaan. Adsorpsi optimum biomassa *Potamogeton sp* dan silika gel pada persen biomassa 12,5 % yaitu sebesar 26,08 %.

Proses adsorpsi tersebut dapat terjadi karena adanya ikatan antara gugus aktif yang ada pada biomassa dengan Cd(II), salah satunya dengan cara pembentukan kompleks. Kekuatan pembentukan kompleks antara ion logam dengan ligan tergantung dari kemampuan mempolarisasi dari ion logam tersebut yang dipengaruhi oleh perbandingan antara muatan dan jari-jari ionnya. Menurut Hughes dan Poole (1990), bahwa kation dengan kemampuan mempolarisasi yang tinggi merupakan pusat muatan positif berkerapatan tinggi yang menghasilkan interaksi yang kuat dengan ligan. Proses adsorpsi dapat juga terjadi dengan pertukaran ion antara biomassa dengan ion Cd (II). Reaksi pertukaran ion antara biomassa dengan ion logam Cd (**Persamaan 2.3**):

$$2GH\text{-}Biomassa + Cd^{2+} \rightarrow 2Cd\text{-}Biomassa + 2GH^{+} \quad .... (2.3)$$

Dimana GH^{+} adalah gugus yang ada pada biomassa yang digantikan oleh Cd^{2+}.

Selain dengan pembentukan kompleks dan pertukaran ion, adsorpsi mungkin juga terjadi melalui pembentukan khelat antara gugus aktif biomassa dengan ion Cd (II) seperti **Gambar 2.4.**



Gambar 2.4 Pengikatan logam valensi dua oleh selulosa
(Schmuhl et al., 2001).

Pencemaran Kadmium (Cd)

Kontaminasi logam berat di lingkungan merupakan masalah besar dunia saat ini. Persoalan spesifik logam berat di lingkungan terutama karena akulmulasinya sampai pada rantai makanan dan keberadaannya di alam yang menyebabkan keracunan terhadap tanah, udara dan air. Pencemaran logam berat memiliki tingkat bahaya tertinggi pada kesehatan manusia. Kadmium (Cd) merupakan salah satu jenis logam berat yang berbahaya karena elemen ini berisiko tinggi terhadap pembuluh darah. Kadmium berpengaruh terhadap manusia dalam jangka waktu panjang dan dapat terakumulasi pada tubuh khususnya pada hati dan ginjal (Suhendrayatna, 2001).

Dampak negatif dari hasil buangan industri yang tidak diolah atau tidak sempurnanya pengolahan hasil buangan (limbah) adalah bahan pencemar. Salah satu limbah yang dapat mencemari lingkungan adalah logam berat, terutama logam berat Cd. Sifat logam berat Cd adalah toksis dan karsinogenik serta akumulatif pada organ tubuh, sehingga berbahaya terhadap kesehatan manusia (Prawita, 2000).

Kadmium adalah logam yang berwarna putih keperakan, lunak dan tahan korosi. Oleh karena sifat-sifatnya, Cd banyak dipakai dalam proses elektroplating dan sebagai stabilizer dalam pembuatan polivinil klorida. Kadmium didapat pula pada limbah berbagai jenis pertambangan logam yang tercampur Cd seperti timah hitam dan seng. Dengan demikian, Cd dapat ditemukan di dalam perairan baik di dalam sedimen maupun di dalam penyediaan air minum (Soemirat, 1996).

Logam Cd membawa sifat racun yang sangat merugikan bagi semua organisme hidup, bahkan juga sangat berbahaya untuk manusia karena elemen ini beresiko tinggi terhadap pembuluh darah. Kadmium berpengaruh terhadap manusia dalam jangka waktu panjang dan dapat terakumulasi pada tubuh khususnya hati dan ginjal. Secara prinsipil pada konsentrasi rendah dapat mengakibatkan terjadinya gangguan pada paru-paru, emphysema dan renal turbular disease yang kronis. Kadmium lebih mudah diakumulasi oleh tanaman dibandingkan dengan ion logam berat lainnya seperti timbal. Logam berat ini bergabung bersama timbal dan merkuri sebagai *"the big three heavy metal"* yang memiliki tingkat bahaya tertinggi pada kesehatan manusia. Menurut badan dunia FAO/ WHO, konsumsi per minggu yang ditoleransikan bagi manusia adalah 400 – 500 μg per orang atau 7 μg per kg berat badan (Suhendrayatna, 2001). Toksisitas Cd dipengaruhi oleh aktivitas ion bebas logam dan konsentrasi totalnya. Konsentrasi Cd^{2+} pada salinitas tinggi lebih rendah daripada konsentrasi Cd^{2+} pada salinitas rendah (Soegianto dkk., 2002).

Logam Cd juga akan mengalami proses transformasi dan bioakumulasi dalam organisme hidup (tumbuhan, hewan dan manusia). Logam ini masuk ke dalam tubuh bersama makanan yang dikonsumsi yang telah terkontaminasi oleh logam Cd dan atau persenyawaannya. Dalam tubuh biota perairan jumlah logam yang terakumulasi akan terus mengalami peningkatan dengan adanya proses biomagnifikasi. Selain itu, tingkatan biota dalam sistem rantai makanan turut menentukan jumlah Cd yang terakumulasi, pada biota yang lebih tinggi stratanya akan ditemukan akumulasi Cd yang lebih banyak, sedangkan pada biota top level merupakan tempat akulmulasi paling besar (Palar, 1994).

pH terhadap Biosorpsi Cd(II)

Untuk menentukan pengaruh pH terhadap biososprsi logam Cd dilakukan dengan cara sebagai berikut: masing-masing sebanyak 1,00 g biomassa dengan % biomassa *Potamogeton sp* dan silika gel optimum dimasukkan ke dalam tabung dan ditambahkan dengan 12,5 ml larutan Cd(II) 20 ppm yang sudah diatur pH-nya dengan penambahan HCl 0,01 M atau NaOH 0,01 M sehingga pH larutan berturut-turut menjadi 2, 3, 4, 5, 6 dan 7. Kemudian dikocok selama 1 jam, dan disentrifuge pada 2800 r.p.m. selama 5 menit. Supernatan dipisahkan dari endapan dan dianalisis dengan dengan spektrofotometer serapan atom (AAS).

Derajat keasaman (pH) merupakan faktor yang sangat mempengaruhi logam dalam larutan, karena keberadaan ion H^+ akan berkompetisi dengan kation untuk berikatan dengan situs aktif. Selain itu pH juga

akan mempengaruhi spesies logam yang ada dalam larutan sehingga akan mempengaruhi terjadinya interaksi ion logam dengan situs aktif adsorben. Penentuan pH optimum dilakukan dengan mengontakkan biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel pada % biomassa optimum dengan 12,5 ml larutan Cd(II) yang sudah diatur pH nya menjadi 2, 3, 4, 5, 6 dan 7.

Tabel 2.2 Cd(II) yang teradsorpsi pada berbagai pH

pH	Cd teradsorpsi (ppm)	% Cd teradsorpsi
2	1,730	8,65 %
3	2,005	10,03 %
4	3,440	17,20 %
5	**6,070**	**30,35 %**
6	5,940	29,70 %
7	5,930	29,65 %

Tabel 2.2 menunjukkan bahwa pada pH rendah (pH 2-4), permukaan adsorben (biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel) bermuatan positif sehingga adsorpsi Cd(II) sangat kecil, sedangkan pada pH yang tinggi permukaan adsorben menjadi bermuatan negatif sehingga akan meningkatkan jumlah Cd(II) yang teradsorpsi.

Adsorpsi Cd(II) meningkat dengan tajam pada daerah pH 4-5 dengan adsorpsi optimum terjadi pada pH = 5 yaitu sebesar 30,35 %, setelah itu terjadi penurunan pada pH 6 dan 7 (Gambar 4.3). Hal itu sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Baig et.al (1999), bahwa adsorpsi Cd(II) oleh biomassa

Solanum Elaeagnifolium (Silverleaf nightshade) meningkat pada pH 5. Penelitian ini tidak dilakukan variasi pH diatas 7 karena pada pH tersebut Cd(II) mulai mengendap, sehingga adsorpsi Cd(II) oleh adsorben pada pH tersebut tidak dapat dilaporkan. Pada pH rendah, dengan jumlah H^+ yang besar ligan permukaan cenderung berada pada keadaan terprotonasi, kation logam juga berkompetisi dengan H^+ untuk mengikat ligan permukaan. Sedangkan pada pH tinggi dimana jumlah OH^- yang besar, ligan permukaan cenderung terdeprotonasi, tetapi pada saat yang sama ligan permukaan berkompetisi dengan OH^- dalam mengikat kation logam. Pengaruh pH selain berpengaruh terhadap muatan pada situs aktif juga berpengaruh pada spesies logam dalam larutan. Ion-ion logam dalam larutan sebelum teradsorpsi oleh adsorben terlebih dulu mengalami hidrolisis, menghasilkan proton dan kompleks hidrokso logam.

Rendahnya %Cd(II) yang dapat teradsorpsi disebabkan karena proses pengontakan secara *batch* dan pemisahan dengan sentrifugasi dimana ikatan lemah yang terjadi antara gugus yang terdapat pada biomassa *Potamogeton sp* dengan Cd(II) lepas kembali ke dalam larutan dan hanya gugus yang berikatan kuat dengan adsorben saja yang masih dapat berikatan. Berdasarkan konsep HSAB (*Hard Soft Acid Bases*) bahwa asam keras lebih suka berikatan dengan basa keras dan asam lunak lebih suka berikatan dengan basa lunak, Cd(II) termasuk dalam kelompok asam lunak, sehingga berdasarkan konsep tersebut Cd(II) berikatan dengan basa lunak, namun diperkirakan bahwa gugus yang terdapat pada biomassa *Potamogeton sp* yang berikatan dengan

Cd(II) adalah gugus karboksilat yang termasuk dalam basa keras sehingga ikatan yang terjadi antara gugus yang terdapat pada biomassa *Potamogeton sp* dengan Cd(II) merupakan ikatan lemah.

Recovery Logam

Penentuan perolehan kembali logam dilakukan dengan cara sebagai berikut: sebanyak 2,00 g biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel pada % biomassa dan pH optimum dipacking ke dalam kolom yang telah berisi dengan 0,50 g glass wooll, kemudian sebanyak 25,0 ml larutan Cd (II) 20,0 ppm yang sudah diatur pada pH optimum dielusikan ke dalam kolom dan dilakukan penambahan buffer asetat untuk mempertahankan pH. Effluen kemudian dianalisis dengan AAS.

Logam yang terakumulasi dalam biomassa kemudian direcoveri dengan mengalirikan 50,0 ml HCl 0,10 M pada kolom dengan laju alir 1 ml/menit. Effluen diambil kemudian dianalisis dengan AAS. Proses penambahan larutan logam dan recoveri dilakukan sebanyak 3 kali. Persen recoveri (perolehan kembali) logam dihitung dengan menggunakan **Persamaan 2.5** (Susanti dkk., 2004).:

$$\%R = \frac{C_R}{C_A} x\,100\% \qquad \text{.....}\textbf{(2.5)}$$

Dimana, %R= persen *recovery*

C_A = konsentrasi ion logam yang teradsorpsi oleh biomassa (C_o – C_e) (mg/L)

C_R = konsentrasi ion logam dari hasil *recovery* (mg/l)

C_e = konsentrsi larutan logam setelah adsorpsi

C_o = konsentrasi larutan logam mula-mula

Proses recoveri berkaitan dengan proses pelepasan ion logam yang terikat pada biomassa. Proses recoveri dilakukan dengan menggunakan kolom tujuannya agar biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel dapat berkontak dengan larutan Cd(II) dan selanjutnya mudah tertarik ke luar bersama sebagian kecil cairan untuk proses recoveri (Suhendrayatna, 2001). Proses recoveri dilakukan dengan mengalirkan 50 ml larutan HCl 0,1 M pada 2 g biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel pada % biomassa optimum yang sudah dikontakkan dengan 25 ml larutan Cd(II) pada pH optimum yang dialirkan melalui kolom.

Tabel 2.3 Pengulangan perlakuan terhadap % recovery Cd(II)

Ulangan ke-	Cd teradsorpsi (ppm)	C_R (ppm)	% recovery
1	19,550	19,495	99,72
2	16,135	15,735	97,52
3	14,950	14,285	95,55

Konsentrasi Cd(II) yang dapat teradsorpsi dan Cd(II) yang dapat diperoleh kembali (recoveri) dapat di lihat pada **Tabel 2.3.** Jumlah Cd(II) yang dapat teadsorpsi pada ulangan 1 lebih besar hal itu disebabkan karena jumlah gugus aktif yang dapat mengikat Cd(II) lebih banyak sehingga jumlah Cd(II) yang dapat teradsorpsi juga lebih banyak. Sedangkan pada ulangan ke 2 jumlah Cd(II) yang dapat teradsorpsi menurun, hal itu disebabkan karena berkurangnya kemampuan biomassa *Potamogeton*

sp yang terimobilkan pada silika gel, yaitu berkurangnya gugus aktif dari biomassa yang dapat mengikat Cd(II) karena gugus aktif biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel telah berikatan dengan Cd(II) pada ulangan 1. Jumlah Cd(II) yang dapat teradsorpsi pada ulangan ke 3 juga menurun (lebih kecil dari ulangan ke 1 dan ke 2) hal itu disebabkan berkurangnya gugus aktif dari biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang dapat mengikat Cd(II) karena gugus aktif biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel telah berikatan dengan Cd(II) pada ulangan ke 1 dan ke 2.

Besarnya Cd(II) yang dapat teradsorpsi oleh biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang dilakukan pada kolom karena tidak hanya Cd(II) yang berikatan kuat dengan gugus-gugus yang terdapat pada biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel saja yang masih berikatan namun Cd(II) yang terikat lemah pada gugus-gugus yang terdapat pada biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel juga tidak lepas, sehingga jumlah Cd(II) yang teradsorpsi jauh lebih besar. Hal ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Gardea-Torresdey, et.al (1998) bahwa pada proses recoveri dengan kolom, jumlah logam yang dapat teradsorpsi jauh lebih besar.

Adsorpsi Cd(II) pada penelitian ini tidak dilakukan variasi waktu karena gugus fungsi biomassa diimobilkan pada pendukung berpori dalam hal ini menggunakan silika gel. Metode *entrapment* (pemerangkapan) sel akan terselubungi oleh pendukung, sehingga biomassa yang terimobilkan

pada silika gel memerlukan waktu yang lebih lama dalam proses interaksinya karena untuk dapat berinteraksi harus menembus dinding pendukung terlebih dahulu.

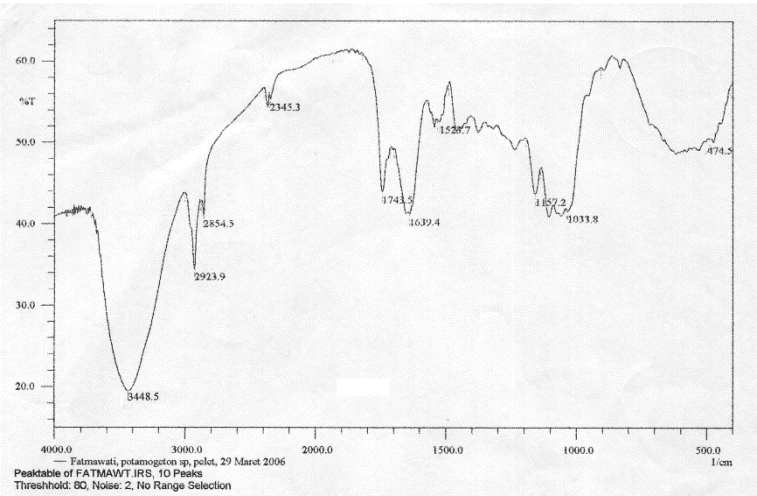
Proses recoveri Cd(II) yang terikat pada biomassa dilakukan dengan menggunakan asam encer dalam penelitian ini menggunakan HCl 0,1 M. Penggunaan asam encer 0,1 M karena asam mineral di atas 0,1 M dapat merusak biomassa (Susanti, dkk., 2004).

Kemampuan perolehan kembali (% recoveri) Cd(II) setelah perlakuan dengan HCl 0,1 M pada biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang sudah mengikat Cd(II) (**Tabel 2.3**) pada recoveri ke 1 sebesar 99,72 %, pada recoveri ke 2 sebesar 97,52 % dan pada recoveri ke 3 sebesar 95,55 %. Persen perolehan kembali (% recoveri) pada recoveri ke 2 dan ke 3 menurun, hal itu disebabkan karena pada ulangan ke 2 dan ke 3 jumlah Cd(II) yang teradsorpsi menurun, sehingga Cd(II) yang dapat direcoveri juga lebih kecil jika dibandingkan pada recoveri ke 1. Perlakuan dengan HCl pada proses ini bertujuan untuk melepaskan Cd(II) yang terikat pada dinding sel biomassa *Potamogeton sp* melalui pertukaran ion **Persamaan 2.1.**

Spektra IR Biomassa Potamogeton sp

Untuk menentukan dan mengidentifikasi gugus fungsi pada biomassa *Potamogeton sp,* biomassa *Potamogeton sp* terimobilkan silika gel dan biomassa *Potamogeton sp* terimobilkan silika gel dikontakkan Cd(II) dilakukan analisis dengan spektroskopi infra

merah. Analisis dengan dengan spektroskopi IR dilakukan dengan cara sebagai berikut: masing-masing sebanyak ± 1 mg sampel biomassa *Potamogeton sp,* biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel dan biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang sudah dikontakkan dengan larutan Cd (II) dibuat pelet menggunakan KBr kering sebanyak 300 mg, hasil pelet masing-masing selanjutnya dianalisis menggunakan spektroskopi infra merah (Shimadzu model FTIR-820 IPC) (Raya dkk., 2001). Spektra IR biomassa *Potamogeton sp* ditunjukkan pada **Gambar 2.5**.

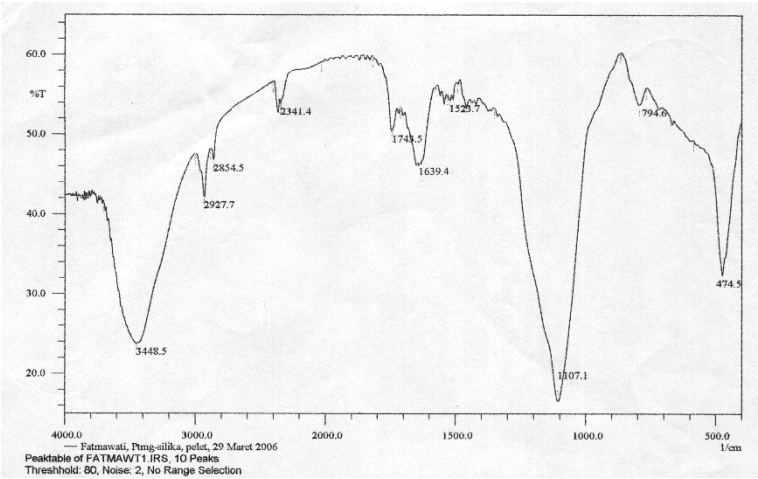


Gambar 2.5 Spektra Infra Merah *Potamogeton sp*

Berdasarkan hasil spektra infra merah pada **Gambar 2.5**, biomassa *Potamogeton sp* memiliki serapan pada bilangan gelombang : 474,5 cm^{-1}, 1033,8 cm^{-1}, 1157,2 cm^{-1}, 1523,7 cm^{-1}, 1639,4 cm^{-1}, 1743, 5 cm^{-1}, 2345,3 cm^{-1}, 2854,5 cm^{-1}, 2923,9 cm^{-1} dan 3448,5 cm^{-1}. Kandungan gugus OH ditandai

dengan puncak serapan yang sangat karakteristik pada spektra asam karboksilat yaitu munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang 3448,5 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur OH. Kandungan gugus –COOH ditandai dengan munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang 1743,5 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur dari gugus –C=O dari gugus –COOH. Pita serapan lemah pada bilangan gelombang 2923,9 cm^{-1} dan 2854,5 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur dari –C-H alifatik. Dalam larutan encer asam karboksilat berada dalam bentuk monomer, dan senyawa tersebut menyerap sekitar 1760 cm^{-1} karena pengaruh penarikan elektron. Sedangkan dalam larutan yang pekat atau dalam bentuk padat (KBr padat), asam bertendensi mengalami dimerisasi melalui ikatan hidrogen. Ini akan melemahkan ikatan C=O dan menyebabkan serapan karbonil turun menjadi sekitar 1639,4 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur asimetri anion $–COO^-$. Pita serapan lemah pada bilangan gelombang 1157,2 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur dari gugus –C-N dari gugus amina.

Identifikasi gugus fungsional yang terdapat pada biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel dianalisis dengan alat spektroskopi infra merah (Shimadzu model FTIR-820 IPC) untuk memperkirakan gugus-gugus yang terdapat pada biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel. Spektra FTIR biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel ditunjukkan pada **Gambar 2.6.**



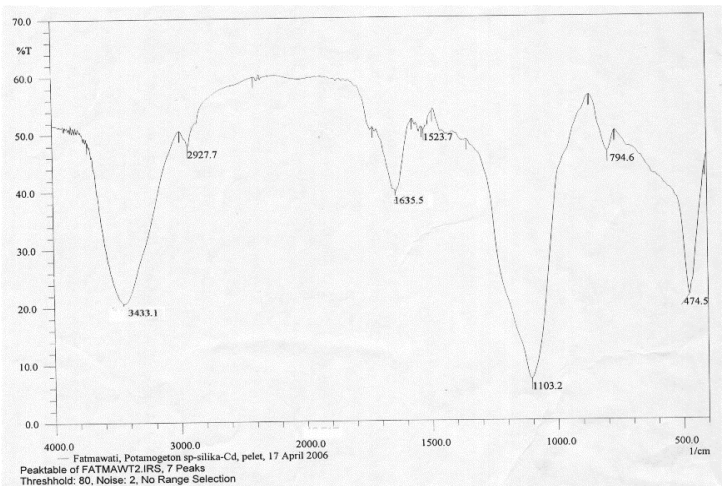
Gambar 2.6

Spektra Infra Merah biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel

Berdasarkan hasil spektra infra merah pada **Gambar 2.6**, biomassa *Potamogeton sp* yang telah terimobilkan pada silika gel memiliki serapan pada bilangan gelombang : 474,5 cm^{-1}, 794,6 cm^{-1}, 1107,1 cm^{-1}, 1523,7 cm^{-1}, 1639,4 cm^{-1}, 1743,5 cm^{-1}, 2341,4 cm^{-1}, 2854,5 cm^{-1} 2927,7 cm^{-1} dan 3448,5 cm^{-1}. Kandungan gugus -OH ditandai dengan puncak serapan yang sangat karakteristik pada spektra asam karboksilat yaitu munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang 3448,5 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur OH. Kandungan gugus –COOH ditandai dengan munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang 1743,5 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur dari gugus –C=O dari gugus –COOH. Pita serapan lemah pada bilangan gelombang 2927,7 cm^{-1} dan 2854,5 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur dari –C-H alifatik. Pita serapan pada bilangan gelombang

1639,4 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur asimetri anion $–COO^-$. Pita serapan kuat pada bilangan gelombang 1107,1cm^{-1} yang merupakan serapan untuk gugus siloksan (Si-O-Si).

Identifikasi gugus fungsional yang terdapat pada biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang sudah dikontakkan dengan larutan Cd(II) dianalisis dengan alat spektroskopi infra merah (Shimadzu model FTIR-820 IPC) untuk memperkirakan gugus-gugus yang terdapat pada biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang sudah dikontakkan dengan larutan Cd(II). Spektra FTIR biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang sudah dikontakkan dengan larutan Cd(II) ditunjukkan pada **Gambar 2.7.**



Gambar 2.7.
Spektra Infra Merah biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang sudah dikontakkan dengan larutan Cd (II)

Berdasarkan hasil spektra infra merah pada **Gambar 2.7** biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang sudah dikontakkan dengan larutan Cd (II) memiliki serapan pada bilangan gelombang 474,5 cm^{-1}, 794,6 cm^{-1}, 1103,2 cm^{-1}, 1523,7 cm^{-1}, 1635,5 cm^{-1}, 2927,7 cm^{-1}, dan 3433,1 cm^{-1}. Kandungan gugus OH ditandai dengan puncak serapan yang sangat karakteristik pada spektra asam karboksilat yaitu munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang 3433,1 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur OH. Pita serapan lemah pada bilangan gelombang 2927,7 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur dari –C-H alifatik. Pita serapan pada bilangan gelombang 1635,5 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur asimetri anion $–COO^-$. Pita serapan kuat pada bilangan gelombang 1103,2 cm^{-1} yang merupakan serapan untuk gugus siloksan (Si-O-Si).

Identifikasi gugus fungsional yang terdapat pada biomassa *Potamogeton sp* yang dipelajari penting untuk memperkirakan interaksinya dengan Cd(II). Identifikasi gugus fungsional yang terdapat pada biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel bertujuan untuk mengetahui perubahan atau pertambahan gugus-gugus yang ada pada biomassa *Potamogeton sp* yang telah terimobilkan pada silika gel dan juga digunakan untuk membandingkan dengan serapan pada biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang sudah dikontakkan dengan larutan Cd (II).

Berdasarkan hasil identifikasi gugus fungsional pada biomassa *Potamogeton sp* yang telah terimobilkan pada silika gel diperkirakan bahwa biomassa *Potamogeton sp* yang telah terimobilkan pada silika gel memiliki gugus-gugus yang hampir

sama dengan gugus-gugus yang terdapat pada biomassa *Potamogeton sp* kecuali gugus C-N dari amina yang tidak tampak lagi dan adanya pertambahan serapan pada bilangan gelombang 1107,1 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi rentangan dari gugus siloksan (Si-O-Si), pertambahan gugus siloksan tersebut disebabkan karena biomassa *Potamogeton sp* diimobilkan pada silika gel. Raya dkk. (2001) melaporkan bahwa, gugus-gugus pada *Chaetoceros calcitrans* terimobilisasi memiliki gugus yang sama dengan *Chaetoceros calcitrans*, sedangkan silika gel hanya memiliki gugus silanol (-Si-OH) dan siloksan (-Si-O-Si).

Identifikasi gugus fungsional yang terdapat pada biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang sudah dikontakkan dengan larutan Cd(II) bertujuan untuk memperkirakan apakah biomassa *Potamogeton sp* yang telah terimobilkan pada silika gel mampu untuk menyerap Cd(II) yang ditandai dengan perubahan atau pergeseran gugus-gugus yang ada pada biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang sudah dikontakkan dengan larutan Cd(II) dibandingkan dengan gugus-gugus fungsi yang ada pada spektra biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang belum dikontakkan dengan larutan Cd(II).

Berdasarkan hasil identifikasi gugus fungsional pada biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang sudah dikontakkan dengan larutan Cd(II) (**Gambar 3.7**), pada biomassa *Potamogeton sp* yang terimobilkan pada silika gel yang sudah dikontakkan dengan larutan Cd(II) terjadi pergeseran gugus-gugus fungsional yaitu pada

bilangan gelombang 3433,1 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur OH, pergeseran pita serapan pada bilangan gelombang 1635,5 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur asimetri anion $–COO^-$ dan terjadinya pergeseran pita serapan pada bilangan gelombang 1103,2 cm^{-1} yang merupakan gugus siloksan (Si-O-Si).

Tabel 2.4 Perbandingan bilangan gelombang biomassa (cm^{-1})

Biomassa *Potamogeton sp*	Biomassa *Potamogeton sp* terimobilkan silika gel	Biomassa *Potamogeton sp* terimobilkan silika gel dikontakkan Cd(II)	Gugus fungsi
3448,5	3448,5	3433,1	Vibrasi ulur -OH
2923,9	2927,7	2927,7	-C-H alifatik
2854,5	2854,5	-	-C-H alifatik
1743,5	1743,5	-	Vibrasi ulur –C=O
1639,4	1639,4	1635,5	Rangkaian asimetri
1157,2	-	-	COO^-
-	1107,1	1103,2	-C-N amin, Si-O-Si

Tabel 2.4 menunjukkan bilangan bilangan gelombang biomassa Potamogeton sp dengan tiga perlakuan yang berbeda. Beberapa gugus fungsi yang mengalami pergeseran bilangan gelombang antara lain: vibrasi ulur –OH, vibrasi ulur –C=O, gugus COO^-, dan gugus –CN amina. Pergeseran bilangan gelombang tersebut mengisyaratkan gugus fingsi tersebut berperan terhadap pengikatan ion Cd(II).

ECENG GONDOK SEBAGAI BIOSORBEN KROM

III

Eceng Gondok

Eceng gondok (*Eichhornia crassipes*) merupakan tumbuhan air yang berasal dari Brazil. Tumbuhan ini menyebar ke seluruh dunia dan tumbuh pada daerah dengan ketinggian berkisar antara 0-1600m di atas permukaan laut yang beriklim tropis dan sub tropis, kecuali pada daerah yang beriklim dingin. Penyebaran tumbuhan ini dapat melalui kanal, sungai dan rawa serta perairan tawar lain dengan aliran lambat (Supriyanto & Muladi, 1999). Tanaman eceng gondok seperti pada **Gambar 3.1**.

Gambar 4.1 Tanaman eceng gondok (https://palembang.tribunnews.com/2017/10/10/)

Eceng gondok merupakan herba yang mengapung, kadang-kadang berakar dalam tanah, menghasilkan tunas merayap yang keluar dari ketiak daun yang dapat tumbuh lagi menjadi tumbuhan baru dengan tinggi 0,4-0,8 m, tumbuhan ini memiliki bentuk fisik berupa daun-daun yang tersusun dalam bentuk

radikal. Setiap tangkai pada helaian daun yang dewasa memiliki ukuran pendek dan berkerut. Helaian daun berbentuk bulat telur lebar dengan tulang daun yang melengkung rapat panjang 7-25 cm, gundul dan warna daun hijau licin mengkilat (Moenandir, 1990).

Lebih lanjut Mason (1991) menerangkan, bahwa kerangka bunga berbentuk bulir, bertangkai panjang, tangkai dengan dua daun pelindung yang duduknya sangat dekat, yang terbawa dengan helaian kecil dan pelepah yang berbentuk tabung dan bagian atas juga berbentuk tabung. Poros bulir sangat bersegi, panjang tabung tenda bunga 1,5-2 cm dengan pangkal hijau dan ujung pucat. Benang sari ada enam, bengkok, tiga dari benang sari tersebut lebih besar dari yang lain. Bakal buah mempunyai tiga ruang dan berisi banyak. Tangkai daun pada eceng gondok bersifat mendangkalkan dan membangun spon yang membuat tumbuhan ini mengambang. Eceng gondok berkembang biak dengan stolon (vegetatif) dan juga secara generatif. Perkembangbiakan secara vegetatif mempunyai peranan penting dalam pembentukan koloni. Perkembangbiakan tergantung dari kadar oksigen yang terlarut dalam air.

Eceng gondok memiliki klasifikasi dalam taksonomi tumbuhan sebagai berikut :

Divisi	: Spermatophyta
Sub divisi	: Angiospermae
Kelas	: Monocotyledoneae
Bangsa	: Bromeliales
Suku	: Pontederiaceae
Marga	: *Eichhornia*
Spesies	: *E. crassipes*

Beberapa kajian ilmiah menyatakan bahwa eceng gondok dapat menetralisir kandungan logam berat yang ada di dalam air, tempat bernaungnya ikan, tempat bertelurnya ikan dan lain-lain (Supriyanto & Muladi, 1999). Analisis kimia eceng gondok dalam keadaan segar diperlihatkan pada **Tabel 3.1.**

Tabel 3.1 Kandungan Kimia Eceng Gondok

Kandungan	Letak	Jumlah (%)
Bahan organik total*	Batang dan daun	36,59
C organik*	Batang dan daun	21,23
N total*	Batang dan daun	0,280
P total*	Batang dan daun	0,0011
K total*	Batang dan daun	0,016
□-Selulosa**	Batang	35,40
Lignin dioksan***	Batang	14,98
Metoksi***	Batang	3,19
Hidroksi fenolat***	Batang	0,54
Saponin*	Daun	-
Flavonoid*	Daun	-
Polifenol*	Daun	-

Sumber : * Winarno (1993)
** Onggo & Triastuti (1998)
*** Sugesty *et al*. (1986)

Preparasi Biomassa Eceng Gondok sebagai Biosorben

Tanaman eceng gondok banyak terdapat di Kelurahan Sei Sipai Martapura, Kabupaten Banjar, Kalimantan Selatan. Tanaman eceng gondok yang telah dikumpulkan dicuci di bawah air mengalir kemudian dicuci dengan akuades. Setelah dicuci bersih, tanaman eceng gondok dipisahkan bagian akar, batang dan daunnya kemudian dipotong hingga ukuran tertentu selanjutnya dikeringkan. Eceng gondok yang telah kering dihaluskan dan dicuci dengan HCl 0,1 M sebanyak 2 kali kemudian dilakukan sentrifugasi dengan kecepatan 2000 rpm. Endapan disaring dan dicuci dengan akuades. Biomassa dikeringkan dalam oven dengan suhu 100°C selama 2 jam, lalu disimpan dalam desikator.

Proses demineralisasi selanjutnya dilakukan terhadap biomassa yaitu dengan mencuci biomassa menggunakan HCl 0,1 M sebanyak 2 kali. Pencucian ini dimaksudkan untuk mendesorpsi logam-logam yang mungkin terdapat dalam biomassa. Hal ini akan menambah situs aktif pada biomassa yang dapat digunakan untuk mengikat logam. Biomassa yang telah dicuci dengan HCl selanjutnya dicuci lagi dengan akuades hingga bebas dari ion Cl^-. Untuk mendeteksi bahwa pada biomassa tidak lagi terdapat ion Cl^- dilakukan dengan penambahan tetes demi tetes $AgNO_3$ pada air pencuci biomassa tersebut sampai tidak lagi terbentuk endapan AgCl yang berwarna putih pada air pencuci yang menandakan bahwa biomassa sudah bebas dari ion Cl^-. Biomassa ini selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 2 jam yang diikuti penyaringan hingga

ukuran 120 mesh. Penyaringan ini bertujuan untuk menambah luas permukaan biomassa yang akan digunakan untuk mengikat ion logam.

Metode biosorpsi yang digunakan pada penelitian ini yaitu metode kolom karena metode ini memiliki beberapa kelebihan jika dibandingkan dengan metode batch. Biosorpsi dengan metode kolom lebih praktis dilakukan karena larutan logam hanya dilewatkan pada biomassa sehingga lebih memudahkan dalam proses pemisahannya. Selain itu menurut Baig *et al*. (1999), proses biosorpsi yang dilakukan dalam kolom lebih efektif karena biomassa berada dalam keadaan diam sehingga lebih mantap untuk mengikat ion logam yang dialirkan.

Imobilisasi Biomassa dalam Silika Gel

Penggunaan biomassa sebagai biosorben memiliki beberapa kelemahan diantaranya ukurannya kecil, menimbulkan kesulitan teknis dalam penggunaannya serta mudah rusak karena dekomposisi oleh mikroorganisme. Kelemahan-kelemahan ini diatasi dengan cara mengimobilkan biomassa sehingga sel biomassa yang terimobil memiliki kekuatan partikel, porositas, dan ketahanan kimia yang tinggi. Selain itu mengimobilkan biomassa juga dapat memudahkan proses pemisahan dengan supernatan, dapat dilakukan pengaturan ukuran butiran biomassa tersebut dan dapat digunakan sebagai pengisi kolom (Lestari *et al*., 2003). Proses sentrifugasi dan filtrasi yang saat ini rutin dilakukan di laboratorium dinilai tidak praktis bila diterapkan pada proses industri, sehingga penerapan imobilisasi

biomassa yang dikemas pada suatu kolom dianggap praktis untuk digunakan (Suhendrayatna, 2001).

Kelemahan lain penggunaan biomassa secara langsung sebagai biosorben untuk kepentingan penghilangan ion-ion logam dari larutan antara lain ukuran partikelnya kecil, berat jenis dan kekuatan mekanik yang rendah, serta mudah rusak karena dekomposisi oleh mikroorganisme. Untuk mengatasi kelemahan-kelemahan tersebut dilakukan imobilisasi terhadap biomassa. Biomassa yang diimobilisasi akan memiliki kekuatan partikel, porositas, ketahanan kimia yang tinggi (Tsezos & Deutschmann, 1990) dan tidak mudah rusak karena dekomposisi oleh mikroorganisme serta biomassa menjadi suatu material keras yang dapat dikemas dalam kolom. Bahan-bahan yang dapat digunakan sebagai bahan pengimobil biomassa antara lain Na-alginat (Yalcinkaya *et al*., 2001), Silika gel (Raya *et al.*, 2001; Lestari *et al*., 2003), polisulfon (Kapoor & Viraraghavan, 1998), poliakrilamida (Ferguson *et al*., 1989), resin epoksi (Tobin *et al*., 1993), polivinil formal (Tsezos & Deutschmann, 1990).

Sistem imobilisasi sangat cocok untuk *recovery* non-destruktif, di mana setelah logam berat dimasukkan, logam tersebut dapat berkontak dengan sejumlah material padatan dan selanjutnya mudah tertarik keluar bersama sebagian kecil cairan untuk proses *recovery* dan pembuangan. Idealnya, proses bioremoval yang melibatkan imobilisasi sel akan mudah diperoleh kembali dan digunakan kembali untuk pengikatan ion logam oleh biomassa (Suhendrayatna, 2001). Hasil penelitian Hendriani (2006) yang menggunakan bekatul sebagai biomassa menunjukkan bahwa kemampuan pengikatan dan

recovery logam oleh bekatul yang diimobilkan pada silika gel lebih besar dibandingkan dengan bekatul yang tidak terimobilkan. Menurut Raya *et al*. (2001), perbandingan optimum biomassa *Chaetocerus calcitrans* dengan bahan pengimobil yaitu silika gel adalah 2 : 25.

Imobilisasi biomassa dilakukan dengan mencampurkan biomassa dan silika gel dengan perbandingan 2 : 25, setelah campuran merata kemudian campuran dikeringkan dalam oven dengan suhu 60°C selama 2 jam. Selanjutnya pada campuran dibasahi dengan sedikit akuades dan dikeringkan lagi dalam oven pada suhu yang sama. Perlakuan *wetting* (pembasahan) ini dilakukan sebanyak tiga kali. Briket silika-biomassa yang dihasilkan digerus dan disaring dengan ukuran 120 mesh (Raya *et al*., 2001).

Gugus fungsi biomassa yang telah diimobilkan pada pendukung berpori dengan metode pemerangkapan sel akan terselubungi oleh pendukung. Meskipun demikian biomassa terimobil masih dapat mengikat logam dengan baik, tetapi proses interaksinya memerlukan waktu yang lebih lama karena untuk dapat berinteraksi harus menembus dinding pendukung terlebih dahulu. Pengikatan biomassa pada pendukung tergantung pada sifat dan diameter pori-pori pendukung. Pendukung yang tidak berpori kurang menguntungkan bila digunakan untuk mengimobilkan sel karena sifat permukaannya yang kurang mampu mengikat sel. Pendukung berpori baik dari bahan organik maupun anorganik mempunyai permukaan yang lebih luas setiap satuan berat sehingga jumlah biomassa yang dapat diikat dapat lebih banyak. Untuk metode imobilisasi dengan pemerangkapan sel

biasanya digunakan bahan berupa gel (Lestari *et al*., 2003).

Biomassa yang digunakan untuk pengisi kolom ialah biomassa yang telah diimobilkan menggunakan silika gel. Pemilihan silika gel sebagai bahan pendukung karena silika gel mudah dibuat menjadi ukuran mesh tertentu. Selain itu, silika gel memiliki sifat kelarutan yang kecil pada pH < 9 dan bersifat relatif inert.

Pencemaran Logam Kromium

Pencemaran logam berat pada ekosistem perairan menjadi permasalahan serius pada dekade terakhir ini. Bahan pencemar yang berasal dari logam berat bersifat racun dan dapat menyebabkan perubahan lingkungan (Ahalya *et al*., 2005). Salah satu bahan pencemar yang banyak mendapat perhatian di seluruh dunia adalah logam kromium (Buerge & Hug, 1998). Logam kromium merupakan bahan yang bersifat racun terutama dalam bentuk Cr(VI). Spesies utama Cr(VI) di lingkungan adalah $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} dan $Cr_2O_7^{2-}$. Spesies Cr(VI) bersifat toksik, korosif serta karsinogen karena diperkirakan membentuk kompleks makromolekul dalam sel (Sperling *et al*., 1992).

Kromium berasal dari bahasa Yunani '*Chroma*' yang berarti warna. Kromium dilambangkan dengan Cr dan merupakan salah satu unsur logam berat (Palar, 1994). Kromium di lingkungan terdapat dalam beberapa spesies dengan toksisitas yang berbeda. Spesies utama Cr(VI) terlarut adalah $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-} dan $Cr_2O_7^{2-}$. Spesies Cr(VI) bersifat toksik, korosif serta karsinogen karena diperkirakan membentuk

kompleks makromolekul dalam sel. Selain itu struktur kimia CrO_4^{2-} mirip dengan SO_4^{2-} sehingga dapat menembus membran sel dengan cepat dan mengalami reduksi dalam sel. Sebaliknya spesies Cr(III) kurang toksik dibandingkan Cr(VI), tidak korosif maupun iritasi, bahkan dalam jumlah kecil merupakan bahan yang diperlukan untuk metabolisme karbohidrat, glukosa, lemak dan protein dalam mamalia dan sebagai kofaktor untuk aktivitas insulin (Sperling *et al*., 1992).

Nilai ambang batas untuk Cr(VI) Menurut IS (International Standard) adalah 0,1 mg/l. Batas untuk limbah cair sampai ke laut adalah 1 mg/l (Mahajan,1985). Menurut Richard & Bourg (1991), konsentrasi kromium sebesar 0,1 mg/kg berat badan dapat mengakibatkan kematian. Baku mutu untuk air minum atau air kelas I menurut Peraturan Pemerintah Nomor 82 Tahun 2001 mensyaratkan kadar kromium maksimum 0,05 mg/l. Konsentrasi rata-rata kromium pada tanah yang belum tercemar adalah sekitar 100 mg/kg tanah, sedangkan pada tanah yang sudah tercemar oleh industri yang menghasilkan limbah kromium, konsentrasinya dapat mencapai ribuan mg/kg tanah (Flores-Veles *et al.,* 1995).

Toksisitas dan mobilitas kromium di lingkungan bergantung pada keadaan oksidasinya. Keadaan oksidasi kromium yang paling stabil di lingkungan adalah +3 dan +6 (Richard & Bourg, 1991). Kromium pada keadaan oksidasi +6 bersifat toksik baik pada manusia, hewan, tumbuhan maupun mikroorganisme dan lebih *mobile* daripada Cr(III) karena pada kondisi basa sampai asam spesies Cr(VI) yaitu CrO_4^{2-}, $HCrO_4^{-}$, dan $Cr_2O_7^{2-}$ tidak teradsorpsi secara kuat oleh tanah (Kozuh *et al.*,

2000). Spesies Cr(III) relatif kurang toksik dibandingkan dengan Cr(VI) bahkan dalam jumlah kecil merupakan bahan pokok yang diperlukan untuk metabolisme karbohidrat dalam mamalia (Sperling *et al.*, 1992). Spesies Cr(III) pada kondisi pH antara 6 dan 11 cenderung membentuk endapan sehingga spesies ini kurang *mobile* di lingkungan (Kozuh *et al.*, 2000).

Metode Kolom pada Biosorpsi

Faktor lain yang juga sangat mempengaruhi adsorpsi logam berat oleh biomassa adalah waktu. Untuk mencapai keadaan kesetimbangan (adsorpsi maksimum) logam berat oleh adsorben diperlukan rentang waktu (Lestari *et al*., 2003). Lamanya waktu adsorpsi untuk eksperimen kolom diwakili oleh laju alir larutan yang dielusikan dalam kolom yang berisi biomassa. Selain itu, faktor lain yang juga mempengaruhi proses biosorpsi adalah konsentrasi adsorben yang digunakan untuk mengikat ion logam (Ahalya *et al*., 2005). Konsentrasi adsorben pada eksperimen kolom diwakili oleh tinggi kolom.

Proses sentrifugasi dan filtrasi (*batch*) yang saat ini rutin dilakukan di laboratorium memiliki kelemahan yaitu kesulitan dalam memisahkan supernatan dari biomassa karena berada dalam satu tempat. Metode ini dinilai tidak praktis bila diterapkan pada proses industri, sehingga penerapan imobilisasi biomassa yang dikemas pada suatu kolom dipandang sangat praktis untuk digunakan dan cocok untuk diaplikasikan dalam skala industri (Suhendrayatna, 2001). Penerapan biosorpsi yang dilakukan dalam suatu kolom saat ini masih sedikit sekali dilakukan

dalam penelitian, sehingga optimasi sistem kolom yaitu tinggi kolom dan laju alir perlu lebih dikaji untuk proses biosorpsi logam berat.

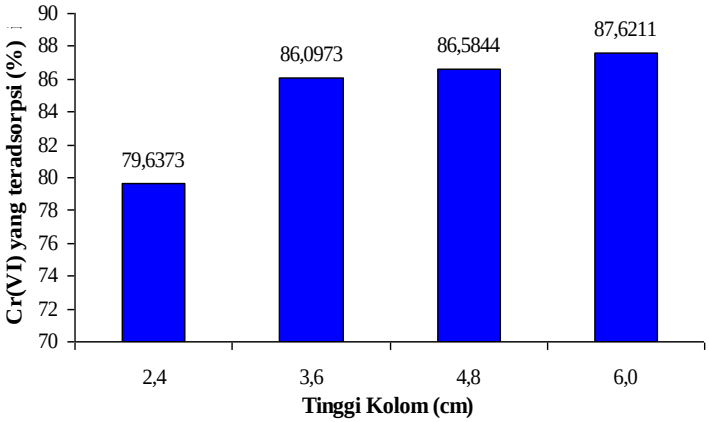
Tinggi Kolom pada Adsorpsi Cr(VI)

Eksperimen penentuan tinggi kolom dilakukan dengan cara sebagai berikut: sebanyak 4, 6, 8, 10 gram biomassa imobil dimasukkan dalam kolom dan dimampatkan sehingga diperoleh tinggi tertentu. pH kolom diatur pada pH optimum adsorpsi dengan mengelusikan larutan buffer sitrat. Sebanyak 100 ml larutan Cr(VI) 20 mg/l yang telah diatur pH nya pada pH optimum dielusikan pada kolom dengan laju alir 1 ml/menit. Effluen ditampung dalam gelas piala dan kadar Cr(VI) dianalisis menggunakan spektrofotometer serapan atom.

Menurut Ahalya *et al*. (2003) salah satu faktor yang juga mempengaruhi proses biosorpsi ialah konsentrasi biomassa dalam larutan logam. Semakin banyak biomassa yang digunakan maka semakin banyak pula situs aktif yang terdapat pada permukaan biomassa. Pada eksperimen kolom, jumlah biomassa diwakili oleh tinggi kolom yang akan dilewati oleh larutan logam.

Untuk mengetahui pengaruh tinggi kolom terhadap adsorpsi Cr(VI) oleh biomassa imobil, maka dibuat berbagai variasi tinggi kolom. Tinggi kolom pada penelitian ini diwakili oleh jumlah biomassa yang dipacking dalam kolom yang selanjutnya ditentukan tingginya dengan mengasumsikan kerapatan dari biomassa adalah sama. Variasi jumlah biomassa yang dipacking dalam kolom yaitu 4, 6, 8 dan 10 gram yang selanjutnya ditentukan tingginya yaitu berturut-

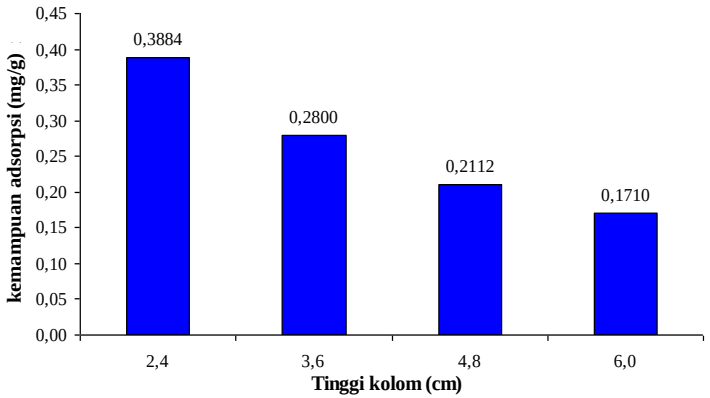
turut 2,4; 3,6; 4,8; dan 6,0 cm dengan diameter kolom 2,2 cm.



Gambar 3.2 Pengaruh tinggi kolom terhadap adsorpsi Cr(VI) oleh biomassa

Pengaruh tinggi kolom terhadap adsorpsi Cr(VI) oleh biomassa imobil dapat dilihat pada **Gambar 3.2**, di mana adsorpsi yang tinggi terhadap Cr(VI) oleh biomassa terjadi pada tinggi kolom 3,6 – 6,0 yaitu dengan jumlah biomassa yang digunakan sebanyak 6–10 gram. Berdasarkan sudut pandang efisiensi penggunaan biomassa, maka dapat dikatakan bahwa tinggi kolom optimum untuk adsorpsi Cr(VI) oleh biomassa imobil terjadi pada tinggi kolom 3,6 cm dengan jumlah biomassa 6 gram yaitu sebesar 86,0973%. Pada kondisi ini, hampir seluruh situs aktif dari biomassa berikatan dengan ion logam atau dikatakan biomassa telah jenuh. Pada tinggi kolom yang lebih besar tidak terjadi peningkatan adsorpsi ion logam Cr(VI) oleh biomassa karena kondisi biomassa yang telah jenuh pada tinggi kolom

optimum, dari segi efisiensi penggunaan biomassa hal ini tidak diinginkan.



Gambar 3.3 Pengaruh tinggi kolom terhadap kemampuan adsorpsi Cr(VI) oleh biomassa imobil

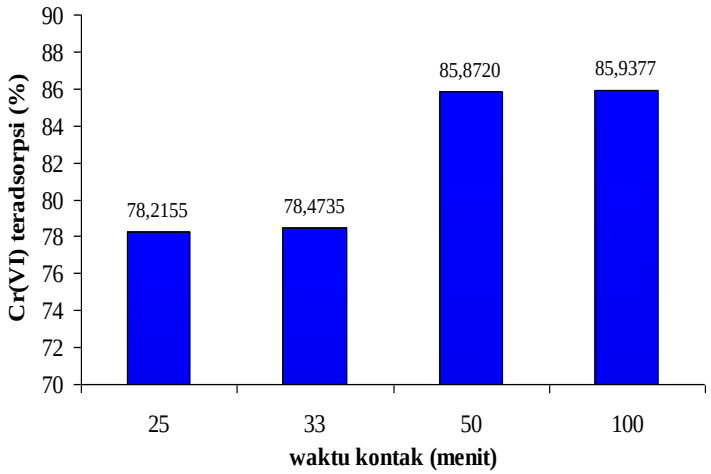
Kemampuan adsorpsi (mg ion logam/gram adsorben) Cr(VI) oleh biomassa eceng gondok yang diimobilkan pada silika gel menurun yaitu dari 0,3884 menjadi 0,1710 dengan bertambahnya tinggi kolom (**Gambar 3.3**). Hal ini terjadi karena biomassa telah jenuh berikatan dengan ion logam, sehingga dengan semakin bertambahnya tinggi kolom, jumlah ion logam yang teradsorpsi tidak mengalami peningkatan yang terlalu signifikan. Dengan kata lain, pembilang (jumlah ion logam yang teradsorpsi) relatif tetap, sedangkan penyebutnya (tinggi kolom) semakin bertambah sehingga kemampuan adsorpsi biomassa tersebut (mg ion logam/gram adsorben) semakin menurun dengan bertambahnya tinggi kolom.

Laju Alir Kolom pada Adsorpsi Cr(VI)

Sementara itu pengaruh laju alir pada kolom ditentukan dengan cara sebagai berikut: biomassa imobil dimasukkan pada kolom dan dimampatkan hingga diperoleh tinggi optimum. pH kolom diatur pada pH optimum adsorpsi dengan mengelusikan larutan buffer sitrat. Sebanyak 100 ml larutan Cr(VI) 20 mg/l dengan pH optimum dielusikan pada kolom dan dilakukan variasi laju alir yaitu 1 ml/menit, 2 ml/menit, 3 ml/menit dan 4 ml/menit. Effluen ditampung dalam gelas piala dan kadar Cr(VI) dianalisis menggunakan spektrofotometer serapan atom.

Faktor lain yang juga sangat mempengaruhi adsorpsi logam berat oleh biomassa adalah waktu kontak antara biomassa dengan larutan logam. Untuk mencapai keadaan kesetimbangan (adsorpsi maksimum) ion logam oleh adsorben diperlukan rentang waktu tertentu (Lestari *et al*., 2003). Lama waktu kontak antara biomassa dengan larutan logam pada eksperimen kolom disebut dengan laju alir. Makin lambat laju alir larutan logam yang dialirkan pada biomassa maka makin lama waktu kontak antara biomassa dan larutan logam.

Pada penelitian ini dilakukan variasi laju alir yaitu 1, 2, 3 dan 4 ml/menit untuk 100 ml larutan logam yang dielusikan pada biomassa atau selama waktu kontak 100, 50, 33 dan 25 menit. Hal ini dimaksudkan untuk mengetahui waktu kontak optimum antara biomassa imobil dengan ion logam.



Gambar 3.4 Pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi Cr(VI) oleh biomassa

Waktu kontak optimum adsorpsi Cr(VI) oleh biomassa eceng gondok yaitu 50 menit atau dengan laju alir 2 ml/menit dengan adsorpsi sebesar 85,8720% (**Gambar 3.4**). Hal ini sejalan dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Gardea-Torresdey *et al*. (1998) yang menggunakan biomassa *Medicago sativa* yang diimobilkan pada silika untuk mengadsorpsi ion tembaga.

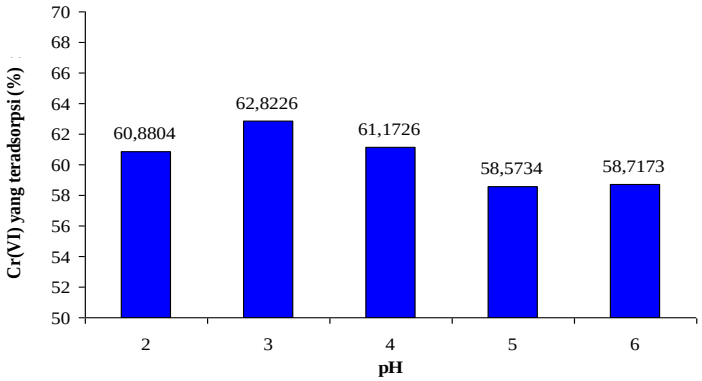
Biomassa yang digunakan pada penelitian ini adalah biomassa yang diimobilkan pada pendukung berpori dengan metode *entrapment* (pemerangkapan), sehingga sel biomassa akan terselubungi oleh pendukung. Meskipun demikian biomassa imobil masih dapat mengikat logam dengan baik, namun proses interaksinya memerlukan waktu yang lebih lama karena harus menembus dinding pendukung terlebih dahulu. Jumlah Cr(VI) yang teradsorpsi semakin bertambah dengan semakin

bertambahnya waktu kontak, hingga sampai pada suatu titik di mana Cr(VI) yang teradsorpsi praktis tidak bertambah. Hal ini dikarenakan seluruh situs aktif yang terdapat pada permukaan adsorben telah jenuh.

Pengaruh pH terhadap Adsorpsi Cr(VI)

Penentuan pH optimum dilakukan dengan cara sebagai berikut: sebanyak 4,0 gram biomassa imobil dimasukkan ke dalam kolom dan dimampatkan hingga tinggi tertentu. pH kolom diatur dengan mengelusi larutan dengan pH 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 hingga didapatkan pH kolom sama dengan pH larutan yang dielusikan. Sebanyak 100 ml larutan Cr(VI) 20 mg/l yang sebelumnya telah diatur pH nya yaitu 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 dan 6,0 dengan menggunakan HCl 0,1 M dan NaOH 0,1 M dielusikan pada kolom dengan laju alir 1 ml/menit. Effluen ditampung dalam gelas piala dan kadar Cr(VI) dianalisis menggunakan spektrofotometer serapan atom.

Derajat keasaman (pH) merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi biosorpsi logam oleh biomassa. pH akan mempengaruhi muatan situs aktif yang terdapat pada biomassa. Selain itu pH juga akan mempengaruhi spesies logam yang ada dalam larutan sehingga akan mempengaruhi terjadinya interaksi ion logam dengan situs aktif dari adsorben (Lestari *et al*., 2003; Horsfall & Spiff, 2004).



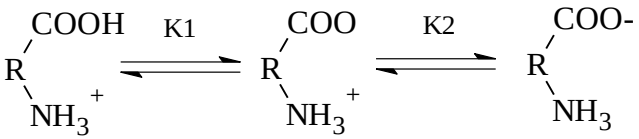
Gambar 3.5 Pengaruh pH terhadap adsorpsi Cr(VI)

Adsorpsi Cr(VI) oleh biomassa eceng gondok yang diimobilkan pada silika gel yang tinggi terjadi pada daerah pH 2-4, dengan adsorpsi optimum terjadi pada pH 3 yaitu sebesar 62,8226% (**Gambar 3.5**), setelah itu terjadi penurunan adsorpsi pada pH 5-6. Fenomena ini dapat dijelaskan berdasarkan tinjauan kualitatif tentang keberadaan spesies logam dan adsorben di dalam larutan sebagai fungsi pH.

Stum dan Morgan (1981) menyatakan bahwa pH sangat mempengaruhi muatan permukaan yang dimiliki oleh biomassa. Muatan permukaan dapat berasal dari reaksi kimia pada permukaan. Permukaan biomassa mengandung berbagai macam gugus fungsional yang dapat terionisasi, sehingga menjadi partikel-partikel yang bermuatan. Muatan partikel-partikel tersebut sangat bergantung pada derajat ionisasi dan pH. Pada silika gel, muatan permukaannya di dalam air dapat dijelaskan dengan sifat asam basa permukaan silika yang terhidrat.

Pada pH rendah, permukaan adsorben atau biomassa memiliki muatan positif karena terjadi

protonasi pada permukaan biomassa. Sebaliknya pada pH tinggi permukaan biomassa cenderung memiliki muatan negatif karena pada permukaan biomassa mengalami deprotonasi. Salah satu contoh muatan permukaan yang terdapat pada biomassa karena hasil protolisis gugus fungsional amino dan karboksilat, seperti **persamaan 3.2**.



…..**(3.2)**

Selain itu, pH juga mempengaruhi spesies logam yang ada dalam larutan. Antara pH 2-6 spesies utama Cr(VI) dalam larutan adalah CrO_4^{2-} dan $Cr_2O_7^{2-}$. Anion logam ini dapat berinteraksi dengan ligan pada permukaan yang memiliki muatan positif. Hal ini menunjukkan bahwa pada pH rendah, kemampuan biomassa mengadsorpsi anion logam lebih besar dibandingkan pada pH yang lebih tinggi.

ALANG-ALANG SEBAGAI BIOSORBEN Pb DAN Zn

IV

Rumput alang-alang (*Imperata cylindrica*)

Salah satu tumbuhan yang dapat digunakan sebagai biomassa adalah *I. cylindrica* atau umumnya dikenal dengan rumput alang-alang. *I. cylindrica* merupakan tumbuhan liar yang tersebar luas di dunia terutama di Asia Tenggara. Tumbuhan ini dapat hidup dalam kondisi lingkungan yang ekstrim, termasuk lingkungan yang banyak terdapat logam berat toksik seperti Zn dan Pb. Bagi petani tumbuhan ini tergolong gulma yang merugikan terhadap hasil pertanian sehingga perlu diberantas (Sastroutomo, 1990).

Untuk meningkatkan nilai guna tumbuhan ini maka *I. cylindrica* dimanfaatkan sebagai adsorben logam berat. Hal ini didasarkan bahwa, setiap bagian tumbuhan mengandung biopolimer, diantaranya selulosa yang merupakan polisakarida arsitektural yang membentuk komponen serat dari dinding sel tumbuhan dan protein yang mengandung gugus fungsional : karboksilat, hidroksil, dan gugus amino yang dapat berinteraksi dengan logam. Hasil penelitian sebelumnya tentang tumbuhan ini menyebutkan bahwa ada kandungan manitol, glukosa, sakarosa, asam malik, asam sitrat, *coixol*, *arundoin*, *cylindrin*, fermenol, simiarenol, anemonin, asam kersik, damar, dan logam alkali (Dalimartha, 2004). Dilihat dari senyawa yang terdapat di

dalamnya maka, *I. cylindrica* dapat digunakan sebagai biomassa untuk menyerap logam berat.

Rumput alang-alang merupakan jenis rumput yang berada hampir di seluruh dunia. Tumbuhan ini dikenal sebagai ilalang karena, sifatnya yang suka melanglang liar di kawasan tropis dan subtropis Afrika, sebagian India, Asia Tenggara, Australia, bahkan tersebar luas di Amerika Utara sampai Selatan, dan di daerah panas pada garis lintang 450 derajat di Selandia Baru dan Jepang (Samiran dkk., 2005).

Alang-alang mudah menyebar luas melalui biji, akar rimpangnya kuat dan bagi petani alang-alang merupakan gulma. Gulma ini termasuk gulma tahunan (perennial) yang memproduksi biji selama beberapa musim (Moenandir, 1993). Jumlah biji per gram 8.720, berat 1000 biji (gram) 0,114, dan biji pertumbuhan 2.195. Tumbuhan ini berrhizoma yang merupakan batang yang menjalar di dalam yang dapat membentuk akar dan tunas daun. Tumbuhan ini merupakan jenis gulma yang memiliki reproduksi vegetatif sehingga lebih mampu bertahan diri terhadap adanya gangguan yang berulang-ulang yang dapat menghambat pembungaan, pembentukan biji dan pemencarannya. Tumbuhan ini akan berbunga dan menghasilkan biji dengan cepat setelah mengalami pemangkasan atau setelah terbakar. Selain itu tumbuhan ini juga dapat tumbuh dan berkembang meskipun dalam kondisi tanah yang kandungan haranya rendah. *I. cylindrica* merupakan jenis gulma yang sering dijumpai pada pertanaman padi gogo dan merupakan musuh para petani karena dapat merusak hasil pertanian. (Sastroutomo, 1990).

Saat ini alang-alang dipandang sebagai tumbuhan obat yang tergolong keluarga rumput-rumputan (*Gramineae*). Di Filipina, akar alang-alang banyak digunakan untuk mengobati disentri, sedangkan di Malaysia dimanfaatkan sebagai obat diare. Di Papua dan Papua New Guinea, digunakan sebagai pembersih darah, obat ginjal, dan penghilang gangguan kandung kencing. Di Brunei, rebusannya dipercaya dapat menurunkan demam. Akar alang-alang mengandung senyawa eter bifenil jenis silindol A dan B. Senyawa silindol A memperlihatkan aktivitas antiradang. Ada juga senyawa *imperanene* yang dapat mencegah pembekuan darah dalam pembuluh darah kelinci. Serta *cylindrene* dan *graminone* B yang berpengaruh mencegah penyempitan pembuluh nadi (Matsunaga dkk., (1995) *dalam* Samiran & Ismail, 2005).

Setiap tumbuhan yang berhijau daun mengandung gugusan kimiawi yang sama, tinggi rendah kadarnya yang berlainan. Gugusan kimiawi tersebut terdiri atas zat kimia, yang masing-masing tidak berdiri sendiri yang terdiri atas beberapa zat yang sederhana maupun yang kompleks. Gugusan-gugusan tersebut dapat dibagi ke dalam enam golongan yaitu air, zat-zat mineral yang tampak sebagai abu, protein, karbohidrat, lemak dan vitamin. Selain itu dalam tubuh tumbuhan juga terdapat protein yang dibentuk dengan zat karbohidrat sebagai bahan baku yang terdiri dari unsur-unsur berikut : C, H, O, N, besi, fosfat dan belerang. Molekul protein terdiri atas molekul inti ditambah untaian zat asam amino yang banyak jenisnya (Rismunandar, 1989). Protein mempunyai gugus aktif yang dapat mengikat logam melalui ujung amino dan karboksilat, rantai peptida

yang terprotonasi dan dengan rantai samping residu asam amino (Jasmidi dkk., 2002).

Preparasi Biomassa I. cylindrica

Preparasi biomassa dilakukan dengan mengambil bagian akar, batang dan daun tumbuhan *I. cylindrica*. Bagian akar, batang dan daun tersebut dicuci dengan air bersih hingga benar-benar bersih dari kotoran, kemudian dibilas dengan akuades. Bagian akar, batang, dan daun yang telah bersih dikeringkan dalam oven selama 24 jam pada suhu 60°C, setelah itu dihaluskan dengan menggunakan blender dan diayak dengan saringan 100 mesh. Biomassa direndam dalam HNO_3 0,3 M selama 24 jam yang bertujuan untuk melepaskan pengotor atau ion logam yang terikat pada dinding sel biomassa *I. cylindrica* melalui pertukaran ion.

Setelah dilakukan perendaman dalam HNO_3, biomassa dicuci lagi dengan akuades. Kemudian dilarutkan dalam NH_4OH 1,0 M dengan tujuan untuk melepaskan pengotor yang menyumbat pori-pori permukaan biomassa *I. cylindrica* sehingga luas permukaannya bertambah. Selanjutnya biomassa dicuci lagi dengan akuades dan disentrifuge pada 3000 rpm selama 5 menit. Endapan yang diperoleh dikeringkan dan disimpan dalam desikator untuk digunakan pada langkah selanjutnya.

Pencemaran Logam Berat

Pencemaran logam berat walaupun bukan hal yang baru tetapi hingga saat ini masih menjadi masalah yang serius karena tingkat keracunannya sangat tinggi bagi makhluk hidup (Susanti dkk., 2004).

Logam berat yang memasuki sistem metabolisme tubuh akan terakumulasi dan tidak dapat diuraikan, sehingga kontak yang terus menerus dengan lingkungan yang mengandung logam berat bahkan pada konsentrasi yang sangat rendah dapat membahayakan kesehatan manusia (Baig dkk., 1999). Salah satunya adalah logam Pb yang dapat masuk ke sistem tubuh manusia melalui makanan dan sistem pernafasan. Logam Zn merupakan salah satu logam yang bersifat essensial bagi tubuh, namun keberadaan logam Zn dalam konsentrasi berlebih akan menimbulkan efek yang tidak baik atau dapat bersifat racun bagi tubuh (Soemirat, 1996).

Pencemaran oleh timbal dapat terjadi karena kegiatan penambangan, peleburan, pembersihan dan industri serta berasal dari komponen gugus alkil timbal yang digunakan sebagai bahan aditif bensin. Seng adalah logam yang terdapat pada industri alloy, keramik, kosmetik, pigmen dan karet. Lumpur pembuangan pada proses galvanisasi besi biasanya mengandung seng dengan kadar tinggi (Suhendrayatna, 2001).

Mengingat faktor resiko yang ditimbulkan oleh pencemaran logam berat, maka pengambilan ion-ion logam dari lingkungan penting untuk dilakukan. Beberapa metode telah dilakukan untuk pengambilan logam dari lingkungan perairan, misalnya pengendapan logam berat sebagai hidroksida logam. Namun logam-logam seperti Hg, Cd, Pb dan Zn tidak dapat mengendap dengan sempurna. Kekurangan ini dapat diatasi dengan menggunakan teknik elektrodeposisi, akan tetapi teknik yang mutakhir ini menjadi mahal karena membutuhkan peralatan relatif

mahal dan sistem monitoring yang terus menerus (Hughes dan Poole, (1989) *dalam* Raya dkk., 2001)

Logam Timbal (Pb) dan Seng (Zn)

Timbal atau dalam kehidupan sehari-hari lebih dikenal dengan nama timah hitam, dalam bahasa ilmiahnya dinamakan *Plumbum*, dan logam ini disimbolkan dengan Pb. Penyebaran logam timbal di bumi sangat sedikit. Jumlah timbal yang terdapat di seluruh lapisan bumi hanyalah 0,0002% dari jumlah seluruh kerak bumi. Melalui proses geologi, timbal terkonsentrasi dalam deposit seperti bijih logam. Persenyawaan bijih logam timbal ditemukan dalam bentuk *galena* (PbS), *anglesit* ($PbSO_4$) dan dalam bentuk *minim* (Pb_3O_4). Bijih-bijih logam timbal ini bergabung dengan logam-logam lain seperti perak (*argentum-Ag*), seng (*zincum-Zn*), arsen (*arsenicum-Ar*), logam stibi (*stibium-Sb*) dan dengan logam bismut (*bismuth-Bi*) (Palar, 1994).

Timbal (Pb) termasuk logam berat berbahaya, karena memiliki toksisitas yang tinggi. Logam ini sangat berbahaya bila ditemukan dengan konsentrasi tinggi dalam lingkungan, baik itu air, tanah maupun udara (Rijalinoor, 2003). Kandungan timbal di dalam tanah rata-rata 16 ppm, tetapi pada daerah-daerah tertentu mungkin dapat mencapai beberapa ribu ppm. Mobilitas timbal di tanah dan tumbuhan cenderung lambat dengan kadar normalnya pada tumbuhan berkisar 0,5-3 ppm (Kristanto, 2002).

Pencemaran timbal dapat terjadi karena kegiatan penambangan, peleburan, pembersihan dan industri (Soemirat, 1996). Pada waktu dulu timbal digunakan sebagai konstituen di dalam cat, baterai

dan saat ini banyak digunakan dalam bensin. Sumber utama timbal yang ada di udara adalah berasal dari komponen gugus alkil timbal yang digunakan sebagai bahan aditif bensin. Timbal organik (TEL = *tetra ethyl lead*) sengaja ditambahkan ke dalam bensin untuk meningkatkan nilai oktan. Komponen ini beracun terhadap seluruh aspek kehidupan. Timbal menunjukkan beracun pada sistem syaraf, hematologik, hematotoksik dan mempengaruhi kerja ginjal. Konsumsi mingguan elemen ini yang direkomendasikan oleh WHO toleransinya bagi orang dewasa adalah 50 µg per kg berat badan dan untuk bayi atau anak-anak 25 µg per kg berat badan. (Suhendrayatna, 2001).

Timbal masuk ke dalam tubuh melalui beberapa cara, yaitu melalui makanan dan minuman, udara dan perembesan atau penetrasi pada selaput atau lapisan kulit (Palar, 1994). Pada tubuh, timbal dapat terdistribusi di dalam darah, jaringan lunak (ginjal, sumsum tulang, liver, otak) dan jaringan dengan mineral (tulang dan gigi) (Wijanto, 2003). Keracunan Pb akan menimbulkan gejala antara lain; rasa logam di mulut, garis hitam pada gusi, muntah-muntah, perubahan kepribadian, kelumpuhan, dan kebutaan. Gejala lain dari keracunan ini berupa anemia dan albuminuria (Soemirat, 1996).

Zink atau zinc (atau biasanya dikenal sebagai seng) adalah unsur kimia dengan lambang kimia Zn, nomor atom 30, dan massa atom relatif 65,39. Zink tidak diperoleh dengan bebas di alam, melainkan dalam bentuk terikat. Mineral yang mengandung zink di alam bebas antara lain *kalamin, franklinit, smithsonit, willenit* dan *zinkit*.

Pada dunia industri zink mempunyai arti penting yaitu :

(a) melapisi besi atau baja untuk mencegah proses karat
(b) digunakan untuk bahan baterai
(c) zink dan alinasenya digunakan untuk cetakan logam, penyepuhan listrik dan metalurgi bubuk
(d) zink dalam bentuk oksida digunakan untuk industri kosmetik, plastik, karet, sabun, pigmen dalam cat dan tinta
(e) zink dalam bentuk sulfida digunakan untuk industri tabung televisi dan lampu pendar
(f) zink dalam bentuk klorida digunakan untuk pengawetan kayu.

(Anonim, 2002).

Penggunaaan elemen ini pada proses galvinasi besi sangat luas. Seng biasanya dijumpai pada tanah dengan level 10-300 ppm dengan perkiraan kasar rata-rata 30-50 ppm. Lumpur pembuangan biasanya mengandung seng dengan kadar tinggi. Elemen ini lebih bersifat aktif di tanah (Suhendrayatna, 2001). Seng adalah logam yang didapat antara lain pada industri alloy, keramik, kosmetik, pigmen dan karet (Soemirat, 1996).

Rata-rata tubuh orang dewasa mengandung 1,4-2,5 g Zn (total). Sebagian besar Zn tersebut berada dalam tulang dan tidak dapat digunakan untuk metabolisme. Urat daging mengandung sekitar 65% karena massanya yang besar. Konsentrasi Zn tertinggi ada dalam jaringan penutup (termasuk kulit, rambut, kuku), dalam retina dan dalam organ reproduksi pria. Konsentrasi yang lebih rendah ada dalam hampir semua sel lain. Seperti halnya dengan besi dan tembaga, konsentrasi Zn plasma/serum

mendekati 1 µg/ml (100 µg/dl). Darah secara keseluruhan mengandung Zn sekitar 10 kali lebih tinggi karena adanya anhidrase karbonik dalam sel darah merah (Linder, 1992). Toksisitas Zn pada hakekatnya rendah, tubuh memerlukan Zn untuk proses metabolisme tetapi dalam kadar tinggi dapat bersifat racun. Di dalam air minum akan menimbulkan rasa kesat dan dapat menimbulkan gejala muntaber (Soemirat, 1996).

Biosorpsi Logam Berat

Biosorpsi logam didefinisikan sebagai terakumulasinya dan terkonsentrasinya zat polusi (pollutan) dari suatu cairan pada materi biologi, selanjutnya melalui proses *recovery*, material ini dapat dibuang ramah terhadap lingkungan (Suhendrayatna, 2001). Untuk tujuan ini bisa digunakan biomassa yang berasal dari tumbuhan, ganggang atau alga, ragi dan jamur, bakteri. Berbagai penelitian juga telah dilakukan dengan menggunakan biomassa antara lain dari lumut (Low et al., 1977 dalam Marganof, 2003), daun teh (Tan & Majid, 1989 dalam Marganof, 2003), alfalfa (*Medicago Sativa*) (Gardea-Torresdey et al., 1998), *Solanum alaeagnifolium* (Baig et al., 1999), *Larrea tridentata* (Gardea-Torresdey et al., 1998), tongkol dan kulit ari jagung (Igwe et al., 2005), *Caladium bicolor* (Horsfall & Spiff, 2004).

Biosorpsi sangat efektif menghilangkan ion logam berat terutama pada limbah dengan volume besar dan konsentrasi ion logam yang sangat rendah. Biosorpsi mudah dilakukan karena reaksinya cepat dan biomassa yang digunakan mudah diperoleh,

murah karena prosesnya dapat balik sehingga biomassa dapat dipakai berulang-ulang dan ramah lingkungan karena ion logam berat yang terikat dapat diperoleh kembali dan dipisahkan sehingga tidak dihasilkan limbah baru yang beracun. Proses biosorpsi merupakan gabungan dari berbagai proses akumulasi yang bersifat pasif dan tidak tergantung pada proses metabolisme dari biomassa. Proses biosorpsi melibatkan adsorpsi kimia dan fisik, pertukaran ion, interaksi koordinasi, kompleksasi, kelatisasi, dan mikropresipitasi (Goksungur dkk., 2003).

Proses biosorpsi ini bersifat bolak balik dan cepat. Proses bolak balik ikatan ion logam berat di permukaan sel ini dapat terjadi pada sel mati dan sel hidup pada suatu biomass. Proses biosorpsi dapat lebih efektif dengan kehadiran pH tertentu dan kehadiran ion-ion lainnya di media di mana logam berat dapat terendapkan sebagai garam yang tidak terlarut. Proses ini terjadi ketika ion logam berat mengikat dinding sel dengan dua cara yang berbeda, pertama pertukaran ion di mana ion monovalen (Na) dan divalen (Mg dan Ca) pada dinding sel digantikan oleh ion-ion logam berat dan kedua adalah formasi kompleks antara ion-ion logam berat dengan gugus fungsi seperti karbonil, amino, tiol, hidroksi, fosfat, dan hidroksi-karboksil yang berada pada dinding sel (Suhendrayatna, 2001).

Pengikatan ion logam oleh biomassa pada umumnya merupakan mekanisme penggantian ion, di mana terjadi interaksi elektrostatik antara kelompok muatan negatif di dalam dinding sel dan kation logam. Protein dan polisakarida merupakan gugus fungsi yang berperan penting dalam mengikat ion logam.

Gugus ligan yang tersedia merupakan gugus bermuatan negatif seperti karboksilat, fosfat, fosfodiester dan thiolat atau gugus amida yang berkoordinasi dengan atom pusat logam melalui pasangan elektron bebas (Jasmidi dkk., 2001).

Derajat keasaman (pH) sangat berpengaruh terhadap proses adsorpsi logam di dalam larutan, karena pH akan mempengaruhi muatan pada situs aktif atau ion H^+ akan berkompetisi dengan kation untuk berikatan dengan situs aktif dan pH juga berpengaruh pada spesies logam dalam larutan. Ion-ion logam dalam larutan sebelum teradsorpsi oleh adsorben, terlebih dahulu mengalami hidrolisis, menghasilkan proton dan kompleks hidrokso logam seperti reaksi pada **Persamaan 4.2**, sebagai berikut :

$$M^{2+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons M(OH)^+(aq) + H^+(aq) \quad (\mathbf{4.2})$$

Dimana M adalah logam berat bervalensi dua (Horsfall & Spiff, 2004).

Selain pH, faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi adalah waktu. Pengikatan ion logam umumnya terjadi pada awal reaksi dan pada reaksi selanjutnya akan berjalan seragam, atau bahkan bisa terjadi penurunan karena dinding sel biomassa sudah mengalami dekomposisi lebih lanjut (Jasmidi dkk., 2002). Pada waktu dimana telah terjadi kesetimbangan antara biomassa dan logam disebut sebagai waktu optimum. Oleh karena itu pH dan waktu optimum sangat berpengaruh terhadap proses adsorpsi oleh biomassa tanaman (Lestari dkk., 2003).

Baru-baru ini banyak dikembangkan riset yang mengarah pada masalah untuk mengatasi pencemaran logam berat di lingkungan. Salah satu

metode yang relatif mudah dan bahan yang digunakan relatif murah adalah menggunakan biomassa tumbuhan sebagai adsorben logam berat. Metode ini sangat efektif, karena selain kemampuannya dalam pengikatan ion-ion logam berat juga pengambilan kembali (desorpsi) ion-ion logam yang terikat pada biomassa relatif mudah (Lestari dkk., 2003).

Penelitian yang mengarah pada persaingan adsorpsi logam berat pada biomassa telah banyak dilakukan. Beberapa penelitian itu antara lain, hasil penelitian Gardea-Torresdey dkk., (1998) menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi logam oleh biomassa *Medicago sativa* (Alfalfa) secara berurutan adalah Pb(II)>Cr(III)>Cd(II)>Zn(II). Mahan dkk., (1989) juga telah meneliti penyerapan beberapa logam berat oleh biomassa *Chrorella pyrenoidosa* terjadi dengan afinitas berkurang, dengan urutan : Pb>Fe>Cu>Cd>Zn>Mn>Mo>Sr>Ni>V>Se>As>Co pada konsentrasi 4 mg/liter. Hasil penelitian Zeljka Filipovic-Kovacevic dkk, (2000), menunjukkan bahwa kemampuan biosorpsi *Aspergillus niger* terhadap beberapa logam secara berurutan adalah Cu(II)>Zn(II) >Ni(II)>Cr(VI). Penelitian ini menggunakan biomassa *I. cylindrica* sebagai adsorben untuk mengadsorpsi campuran Pb^{2+} dan Zn^{2+},untuk mengetahui persaingan adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} pada biomassa *I. cylindrica*.

Variasi pH pada Adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+}

Pengaruh pH adsorpsi ditentukan dengan cara sebagai berikut: sebanyak 1,00 g biomassa dimasukkan ke dalam 5 buah Erlenmeyer dan ditambahkan masing-masing 200 ml HCl 0,01 M untuk

memperoleh konsentrasi 5 mg/ml. pH larutan dibuat menjadi 2, 3, 4, 5 dan 6 dengan menambahkan NaOH dan larutan (dari masing-masing pH) disentrifuge pada 2800 rpm selama 5 menit dan supernatan dipisahkan, sedangkan endapan yang dihasilkan dikumpulkan. Disiapkan 200 ml larutan campuran Pb^{2+} 20 ppm dan Zn^{2+} 20 ppm dan pH larutan dibuat menjadi 2, 3, 4, 5 dan 6. Larutan campuran tersebut ditambahkan kepada masing-masing endapan dengan pH yang sama. Semua tabung dikocok selama satu jam, kemudian dilakukan sentrifuge pada 2800 rpm selama 5 menit dan supernatan yang dihasilkan dipisahkan dari endapan. Supernatan dianalisis dengan menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (AAS).

Derajat keasaman (pH) merupakan faktor yang sangat mempengaruhi proses adsorpsi ion logam dalam larutan, karena keberadaan ion H^+ dalam larutan akan berkompetisi dengan kation untuk berikatan dengan situs aktif. Selain itu pH juga akan mempengaruhi spesies ion yang ada dalam larutan sehingga akan mempengaruhi terjadinya interaksi ion dengan situs aktif adsorben (Lestari dkk., 2003). Penentuan pH optimum adsorpsi dilakukan dengan mengontakkan biomassa *I. cylindrica* dengan larutan Pb^{2+} dan Zn^{2+} yang sudah diatur pH nya menjadi 2, 3, 4, 5 dan 6 dan hasilnya dapat dilihat pada **Tabel 4.1.**

Tabel 4.1 Pengaruh pH untuk adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} pada biomassa *Imperata cylindrica*

pH	Konsentrasi awal (ppm)	Pb		Zn	
		Konsentrasi teradsorpsi (ppm)	Teradsorpsi (%)	Konsentrasi teradsorpsi (ppm)	Teradsorpsi (%)
2	10,00	6,676	66,76	3,925	39,25
3	10,00	6,685	66,85	5,385	53,85
4	10,00	9,232	92,32	7,025	70,25
5	10,00	**9,862**	**98,62**	7,125	71,25
6	10,00	9,811	98,11	**8,565**	**85,65**

Tabel 4.1 menunjukkan bahwa saat pH 2, Pb^{2+} dan Zn^{2+} sudah mulai teradsorpsi pada biomassa *I. cylindrica*. Selanjutnya dengan meningkatnya pH maka adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} pada biomassa *I. cylindrica* juga semakin bertambah. Pada pH 2-3 jumlah Pb^{2+} yang teradsorpsi tidak terjadi peningkatan yang begitu tajam, tetapi ketika mencapai pH 4 adsorpsi meningkat tajam.

Adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} akan terus bertambah seiring dengan meningkatnya pH, tetapi pada suatu saat akan terjadi kesetimbangan adsorpsi yaitu pada saat pH optimum. **Tabel 4.1** menunjukkan

bahwa jumlah Pb^{2+} yang teradsorpsi pada biomassa *I. cylindrica* mencapai pH optimum pada pH 5 sebesar 98,62%, sedangkan jumlah Zn^{2+} yang teradsorpsi pada biomassa *I. cylindrica* mencapai pH optimum pada pH 6 sebesar 85,65%. Hal ini sesuai dengan penelitian Gardea-Torresday dkk., (1998) tentang adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} pada biomassa *Medicago sativa* yang menunjukkan bahwa adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} mencapai pH optimum pada kisaran pH 5-6.

Pada penelitian ini tidak dilakukan variasi pH di atas pH 6 karena pada kondisi pH tersebut baik Pb^{2+} maupun Zn^{2+} mulai mengendap sehingga adsorpsi logam oleh adsorben pada pH tersebut tidak dapat dilaporkan. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yaitu pada *Solanum elaeagnifolium* (Gardea-Torresday dkk., 1999).

Pada pH rendah, permukaan dinding sel dari biomassa terprotonasi atau bermuatan positif, sehingga adsorpsi logam yang terjadi sangat kecil, karena gugus karboksilat cenderung berada dalam bentuk netral, dengan reaksi (**Persamaan 4.3**):

$$R\text{-}COO^- + H^+ \longrightarrow R\text{-}COOH \quad \text{.....(4.3)}$$

Pada pH tinggi, permukaan dinding sel biomassa bermuatan negatif, sehingga adsorpsi logam menjadi lebih besar. Semakin tinggi pH juga akan membuat semakin banyak gugus $R\text{-}COO^-$ biomassa yang dapat bertindak sebagai ligan dalam pembentukan kompleks juga semakin banyak, dengan reaksi (**Persamaan 4.4**):

$$R\text{-}COOH \longrightarrow R\text{-}COO^- + H^+ \quad \text{.....(4.4)}$$

Adanya muatan negatif ini akan menimbulkan interaksi antara logam yang bermuatan positif dengan situs aktif pada permukaan dinding sel yang bermuatan negatif. Pada saat yang sama, ligan permukaan akan berkompetisi dengan OH^- dalam mengikat kation logam, sehingga akan mengakibatkan terjadinya peningkatan adsorpsi logam oleh biomassa.

Selain berpengaruh terhadap muatan situs aktif pH juga berpengaruh pada spesies logam dalam larutan. Ion-ion logam dalam larutan sebelum teradsorpsi oleh adsorben terlebih dulu mengalami hidrolisis, menghasilkan proton dan kompleks hidrokso logam seperti reaksi berikut (**Persamaan 4.5**):

$$M^{2+}(aq) + H_2O(l) \rightleftharpoons M(OH)^+(aq) + H^+(q) \quad \text{..(4.5)}$$

Dimana M^{2+} adalah Pb^{2+} atau Zn^{2+} (Horsfall & Spiff, 2004).

Variasi konsentrasi pada adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+}

Pengaruh konsentrasi awal terhadap biosorpsi dilakukan dengan casa sebagai berikut: biomassa ditimbang sebanyak 1,00 g dalam 5 buah Erlenmeyer kemudian ditambahkan 200 ml CH_3COONa untuk memperoleh suatu konsentrasi 5 mg/ml. Setelah dilakukan penyesuaian pH (pada pH optimum), larutan dimasukkan ke dalam tabung sentrifuge.

Setiap larutan disentrifuge pada 2800 rpm selama 5 menit dan supernatan dibuang. Disiapkan 200 ml larutan campuran Pb^{2+} 10 ppm dan Zn^{2+} 10 ppm, larutan campuran Pb^{2+} 15 ppm dan Zn^{2+} 15 ppm, larutan campuran Pb^{2+} 20 ppm dan Zn^{2+} 20 ppm, larutan campuran Pb^{2+} 25 ppm dan Zn^{2+} 25 ppm, larutan campuran Pb^{2+} 30 ppm dan Zn^{2+} 30 ppm yang telah disesuaikan pHnya (pada pH optimum) dengan menggunakan buffer CH_3COONa. Larutan campuran tersebut ditambahkan pada masing-masing endapan dan dikocok selama satu jam, kemudian dilakukan sentrifuge pada 2800 rpm selama 5 menit. Supernatan dianalisis dengan Spektrofotometer Serapan Atom (AAS).

Konsentrasi awal Pb^{2+} dan Zn^{2+} yang dikontakkan pada biomassa *I. cylindrica* juga berpengaruh pada proses adsorpsi. Variasi konsentrasi ini bertujuan untuk memperoleh konsentrasi maksimum Pb^{2+} dan Zn^{2+} yang teradsorpsi pada biomassa *I. cylindrica*. Jika konsentrasi logam yang teradsorpsi sudah mencapai maksimum, maka jumlah logam yang teradsorpsi akan relatif konstan. Pada penelitian ini variasi konsentrasi awal yang digunakan adalah 5; 7,5; 10; 12,5; dan 15 ppm untuk kedua ion Pb^{2+} dan Zn^{2+} dan hasilnya dilihat pada **Tabel 4.2.**

Tabel 4.2 Pengaruh konsentrasi awal untuk adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} pada biomassa *I. cylindrica*

Konsentrasi (ppm)	Pb		Zn	
	Konsentrasi teradsorpsi (ppm)	Teradsorpsi (%)	Konsentrasi teradsorpsi (ppm)	Teradsorpsi (%)
5,00	4,457	89,14	1,905	38,10
7,50	6,796	90,61	2,665	35,53
10,00	**9,095**	**90,95**	**4,360**	**43,60**
12,50	11,226	89,81	4,105	32,84
15,00	11,145	74,30	4,112	27,40

Hasil penelitian menunjukkan jumlah Zn^{2+} yang dapat teradsorpsi pada biomassa *I. cylindrica* meningkat seiring dengan bertambahnya konsentrasi Zn^{2+} yang dipakai dan begitu juga terhadap Pb^{2+}. Pada Zn^{2+} terjadi peningkatan yang relatif tajam mulai dari konsentrasi 5 ppm hingga 10 ppm. Selanjutnya, setelah konsentrasinya mencapai 10 ppm, kenaikan konsentrasi Zn^{2+} relatif tidak banyak menaikkan jumlah logam yang teradsorpsi. Pada ion Pb^{2+} peningkatan yang relatif tajam terjadi pada konsentrasi 5 ppm sampai 12,5 ppm dan setelah itu adsorpsi Pb^{2+} relatif konstan. Kapasitas adsorpsi ion Zn^{2+} dan Pb^{2+} pada biomassa *I. cylindrica* yang terjadi pada pemberian konsentrasi awal 10 ppm sebesar 9,095 ppm untuk Pb^{2+} dan 4,36 ppm untuk Zn^{2+}.

Tabel 4.2 memperlihatkan perbedaan jumlah Pb^{2+} yang teradsorpsi lebih banyak dibandingkan jumlah Zn^{2+} yang teradsorpsi. Perbedaan ini tidak dapat dijelaskan berdasarkan kekuatan pembentukan

kompleks antara logam dengan ligan. Kekuatan pembentukan kompleks ini salah satunya bergantung pada kemampuan polarisasi dari ion-ion tersebut yaitu perbandingan antara muatan dan jari-jari ionnya. Timbal mempunyai jari-jari ion 1,20 Å sedangkan ion seng jari-jari ionnya 0,74 Å . Menurut Sanderson (1964) *dalam* Jasmidi dkk., (2002) ion yang berukuran lebih kecil akan menghasilkan interaksi yang kuat dengan ligan karena mempunyai kemampuan polarisasi yang tinggi. Pada penelitian ini hal itu tidak terjadi Pb^{2+} yang jari-jari ionnya lebih besar lebih banyak teradsorpsi pada biomassa *I. cylindrica* dibandingkan ion seng yang jari-jari ionnya lebih kecil. Fakta ini dapat dijelaskan berdasarkan sifat keasaman logam tersebut.

Pearson (1963) *dalam* Amri (2004) mengemukakan prinsip HSAB (*Hard and Soft Acid Bases*) dengan mengklasifikasikan asam basa Lewis menurut sifat keras dan lunaknya. Kation yang bersifat asam keras akan berinteraksi kuat dengan ligan yang bersifat basa keras. Sebaliknya kation yang bersifat asam lunak akan berinteraksi kuat dengan ligan yang bersifat basa lunak. Ion timbal dan ion seng bersifat asam antara, tetapi Pb^{2+} cenderung bersifat asam lunak dibandingkan dengan Zn^{2+}. Berdasarkan prinsip tersebut Pb^{2+} akan berinteraksi lebih kuat dengan ligan basa lunak, pada penelitian ini Pb^{2+} yang lebih banyak teradsorpsi pada biomassa *I. cylindrica* sehingga dapat dikatakan bahwa ligan yang terdapat dalam dinding sel biomassa *I. cylindrica* bersifat basa lunak. Oleh karena itu jumlah Pb^{2+} yang teradsorpsi pada biomassa *I. cylindrica* lebih besar daripada Zn^{2+}. Hal ini sesuai dengan penelitian

Jasmidi dkk., (2002) tentang biosorpsi Pb(II) dan Zn(II) oleh biomassa *Saccharomyces cerevisiae*.

Variasi waktu pada adsorpsi Pb2+ dan Zn2+

Pengaruh waktu biosorpsi dilakukan dengan eksperimen sebagai berikut: biomassa ditimbang sebanyak 1,00 g dalam 5 buah Erlenmeyer kemudian ditambahkan 200 ml CH_3COONa untuk memperoleh suatu konsentrasi 5 mg/ml. Setelah dilakukan penyesuaian pH (pada pH optimum), larutan dimasukkan ke dalam tabung sentrifuge. Setiap larutan disentrifuge pada 2800 rpm selama 5 menit dan supernatan dibuang. Disiapkan 200 ml larutan campuran Pb^{2+} 20 ppm dan Zn^{2+} 20 ppm yang telah disesuaikan pHnya dan konsentrasinya (pada pH optimum dan kapasitas adsorpsi), kemudian larutan campuran tersebut ditambahkan pada masing-masing endapan. Semua tabung dibiarkan selama interval waktu 20, 30, 40, 50 dan 60 menit, kemudian dilakukan sentrifuge pada 2800 rpm selama 5 menit. Supernatan dianalisis dengan Spektrofotometer Serapan Atom (AAS).

Faktor lain yang juga sangat berpengaruh terhadap adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} pada biomassa *I. cylindrica* adalah waktu. Untuk mencapai keadaan kesetimbangan (adsorpsi maksimum) logam oleh adsorben, maka diperlukan rentang waktu. Pada rentang waktu tertentu akan terjadi kesetimbangan antara adsorben (biomassa) dan adsorbat (logam), di mana waktu yang diperlukan untuk mencapai keadaan kesetimbangan ini disebut sebagai waktu optimum penyerapan logam berat (Lestari dkk., 2003).

Jumlah logam yang teradsorpsi meningkat seiring pertambahan waktu sampai pada suatu titik, dimana seluruh situs aktif pada biomassa telah jenuh oleh logam, maka jumlah logam yang teradsorpsi tidak mengalami perubahan yang signifikan. Untuk mempelajari pengaruh waktu terhadap adsorpsi logam dengan biomassa maka diinteraksikan larutan dengan biomassa pada beberapa variasi waktu, yaitu pada 20, 30, 40, 50 dan 60 menit, yang ditunjukkan pada **Tabel 4.3**

Tabel 4.3 Pengaruh waktu untuk adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} pada biomassa *I. cylindrica*

Waktu (menit)	Konsentrasi awal (ppm)	Pb		Zn	
		Konsentrasi teradsorpsi (ppm)	Teradsorpsi (%)	Konsentrasi teradsorpsi (ppm)	Teradsorpsi (%)
20	10,00	**9,477**	**94,77**	**4,990**	**49,90**
30	10,00	9,549	95,50	5,020	50,20
40	10,00	9,654	96,54	4,980	49,80
50	10,00	9,559	95,60	4,450	44,50
60	10,00	9,505	95,05	4,710	47,10

Tabel 4.3 menunjukkan Pb^{2+} dan Zn^{2+} sudah dapat teradsorpsi pada biomassa *I. cylindrica* dalam waktu yang relatif singkat. Adsorpsi Pb^{2+} pada biomassa *I. cylindrica* terus meningkat sampai 40 menit dan adsorpsi Zn^{2+} pada 30 menit, kemudian mengalami penurunan setelah interaksinya stabil. Waktu optimum biomassa *I. cylindrica* untuk mengadsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} terjadi pada waktu interaksi 20 menit dengan adsorpsi maksimum untuk

Pb^{2+} terjadi pada 40 menit sedangkan untuk Zn^{2+} terjadi pada waktu 30 menit. Waktu yang diperlukan pada proses adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} oleh biomassa *I. cylindrica* relatif singkat. Hal ini disebabkan interaksi yang terjadi merupakan interaksi pasif yang tidak melibatkan proses metabolisme (Lestari dkk., 2003). Pada waktu 20 menit Pb^{2+} yang teradsorpsi sebesar 9,477 ppm sedangkan Zn^{2+} yang teradsorpsi sebesar 4,99 ppm. Adsorpsi maksimum Pb^{2+} pada biomassa *I. cylindrica* sebesar 9,654 ppm dan adsorpsi maksimum Zn^{2+} sebesar 5,02 ppm.

Berdasarkan **Tabel 4.3** diatas, dapat terlihat bahwa pada waktu 20 menit Pb^{2+} yang teradsorpsi sebesar 94,77% sedangkan Zn^{2+} yang teradsorpsi sebesar 49,90%. Setelah melewati waktu optimum, maka interaksi akan berjalan stabil. Adsorpsi maksimum Pb^{2+} pada biomassa *I. cylindrica* sebesar 96,54% dan adsorpsi maksimum Zn^{2+} sebesar 50,20%. Berdasarkan penelitian Susilawati (2006) menunjukkan bahwa waktu optimum adsorpsi Cu^{2+} pada biomassa *Hydrilla verticillata* terjadi pada waktu 15 menit dan adsorpsi maksimum terjadi pada waktu 30 menit. Hasil penelitian tersebut tidak jauh berbeda dengan hasil penelitian ini yang menunjukkan bahwa waktu optimum biomassa *I. cylindrica* untuk adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} terjadi pada waktu 20 menit.

Pengikatan ion logam umumnya terjadi pada awal-awal reaksi dan pada reaksi selanjutnya akan berjalan seragam, atau bahkan bisa terjadi penurunan karena dinding sel biomassa sudah mengalami dekomposisi lebih lanjut (Jasmidi dkk., 2002). Adsorpsi ion logam pada dinding sel biomassa disebabkan karena terjadinya ikatan pada permukaan dinding sel (*surface-binding*), melalui mekanisme

fisika dan kimia, seperti pertukaran ion dan pembentukan kompleks.

Data yang diperoleh menunjukkan bahwa jumlah Pb^{2+} dan Zn^{2+} yang teradsorpsi pada biomassa *I. cylindrica* sangat berbeda jauh. Berarti terjadi persaingan antara Pb^{2+} dan Zn^{2+} untuk dapat teradsorpsi pada biomassa *I. cylindrica*. Ion Pb^{2+} lebih banyak teradsorpsi daripada ion Zn^{2+}, hal ini dapat dijelaskan berdasarkan perbandingan keasamannya. Secara umum, kation yang bersifat asam keras akan berinteraksi kuat dengan ligan yang bersifat basa keras, sebaliknya kation yang bersifat asam lunak akan berinteraksi kuat dengan ligan yang bersifat basa lunak (Susanti dkk., 2004). Ion timbal bersifat asam yang lebih lunak dibandingkan ion seng, sehingga ion timbal akan dengan mudah berinteraksi dengan ligan basa lunak yang terdapat dalam dinding sel biomassa.

Recovery pada adsorpsi Pb2+ dan Zn2+

Proses recoveri dipelajari degan eksperimen sebagai berikut: sebanyak 200 ml HCl 0,1 M ditambahkan pada biomassa yang telah teradsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} (endapan). Endapan yang digunakan dalam penelitian ini adalah endapan yang dikondisikan pada pH, kapasitas adsorpsi dan waktu optimum adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+}. Endapan dibiarkan bereaksi dengan asam selama waktu optimum adsorpsi, kemudian dilakukan sentrifuge. Supernatan dianalisis dengan menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (AAS).

Proses *recovery* berkaitan dengan proses pelepasan ion logam (Pb^{2+} dan Zn^{2+}) yang terikat

pada biomassa *I. cylindrica*. Proses *recovery* dilakukan dengan melarutkan biomassa yang telah terikat logam dalam larutan asam encer yaitu HCl 0,1 M. Penggunaan HCl dengan konsentrasi di atas 0,1 M dapat merusak biomassa (Susanti dkk., 2004). Hasil perolehan kembali (*recovery*) adsorpsi Pb^{2+} dan Zn^{2+} pada biomassa *I. cylindrica* dapat dilihat pada **Tabel 4.4**.

Tabel 4.4 *Recovery*) Pb^{2+} dan Zn^{2+} pada biomassa *I. cylindrica*

Logam	C teradsorpsi (ppm)	C_R (ppm)	*Recovery* (%)
Pb^{2+}	9,654	8,153	84,45
Zn^{2+}	4,980	2,845	57,13

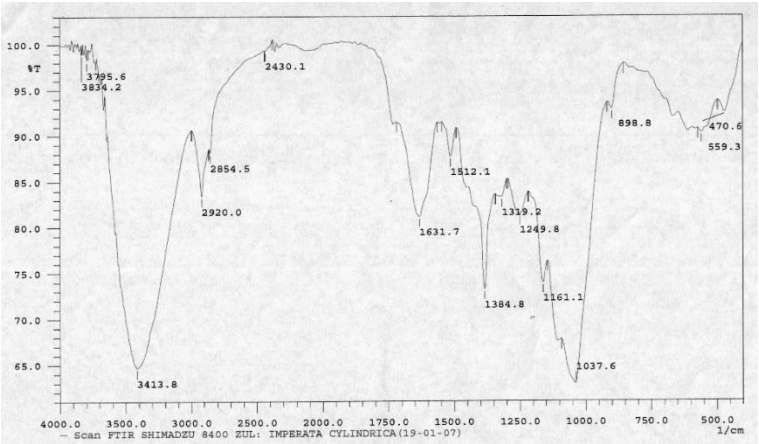
Konsentrasi Pb^{2+} dan Zn^{2+} yang dapat diperoleh kembali (*recovery*) dapat dilihat pada **Tabel 4.4.** Jumlah Zn^{2+} yang dapat diperoleh kembali hanya 57,13%, berarti hanya sebagian saja Zn^{2+} yang dapat terlepas dari biomassa *I. cylindrica*. Jumlah Pb^{2+} yang dapat diperoleh kembali adalah 84,45%, berarti Pb^{2+} dapat terlepas dengan mudah dari biomassa *I. cylindrica* setelah perlakuan dengan HCl. Perlakuan dengan HCl pada proses ini bertujuan untuk melepaskan ion logam yang terikat pada dinding sel biomassa melalui mekanisme pertukaran ion. Proses terikatnya Pb^{2+} pada dinding sel biomassa *I. cylindrica* terjadi melalui mekanisme pertukaran ion saja sehingga dapat dengan mudah lepas dari dinding sel tersebut melalui pertukaran ion H^+.

Hal ini juga dapat dijelaskan berdasarkan kemampuan polarisasinya. Menurut Hughes & Poole (1989) *dalam* Jasmidi dkk., (2002), menyatakan bahwa kation dengan kemampuan polarisasi yang

tinggi merupakan pusat muatan positif yang berkerapatan tinggi menghasilkan interaksi yang kuat dengan ligan dan ion yang berukuran kecil bermuatan tinggi akan memiliki kekuatan ikatan yang makin besar daripada ion yang berukuran besar bermuatan rendah. Timbal yang bermuatan +2 jari-jari ionnya 1,20 Ǻ dan seng bermuatan +2 jari-jari ionnya 0,74 Ǻ, karena jari-jari ion seng jauh lebih kecil timbal maka ion seng mempunyai kemampuan polarisasi yang lebih tinggi akibatnya interaksi ion seng dengan ligan-ligan pada dinding sel biomassa *I. cylindrica* lebih kuat daripada ion timbal. Oleh karena itu ion seng lebih sulit untuk dilepaskan dari dinding sel hanya melalui proses pertukaran ion saja.

Gugus fungsi biomassa I. cylindrica

Biomassa *I. cylindrica* yang dianalisis merupakan biomassa yang alami atau belum diinteraksikan dengan logam Pb^{2+} ataupun Zn^{2+} . Biomassa *I. cylindrica* tersebut dianalisis dengan FTIR Shimadzu 8400 untuk mengidentifikasi keberadaan gugus-gugus fungsional yang terdapat pada biomassa *I. cylindrica*. Hasil analisis gugus fungsional yang berupa spektra Inframerah *I. cylindrica* tersebut dapat dilihat pada **Gambar 4.1.**



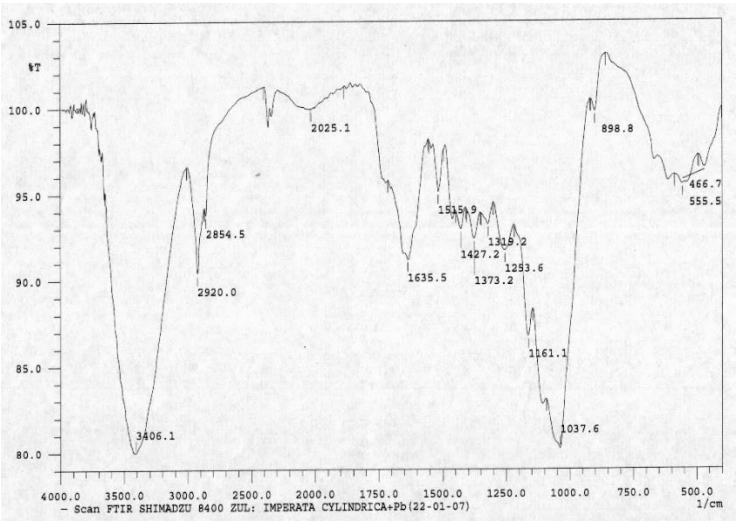
Gambar 4.1 Spektra Inframerah Biomassa *I. cylindrica*

Berdasarkan spektra Inframerah biomassa *I. cylindrica* yang disajikan pada **Gambar 4.1**, terdapat beberapa puncak-puncak serapan pada bilangan gelombang sebagai berikut, 3413,8 ; 2920,0 ; 2854,5 ; 2430,1 ; 1631,7 ; 1512,1 ; 1384,8 ; 1319,2 dan 1037,6 cm^{-1}. Pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang 3413,8 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur –OH. Serapan lemah pada bilangan gelombang 2920,0 cm^{-1} dan 2854,5 cm^{-1} yang mengidentifikasikan adanya vibrasi ulur dari –CH alifatik. Vibrasi ulur –OH dari ikatan hidrogen juga teridentifikasi pada bilangan gelombang 2430,1 cm^{-1} dengan pita serapan yang lemah. Pada bilangan gelombang 1631,7 cm^{-1} muncul pita serapan yang cukup kuat yang menunjukkan vibrasi ulur asimetri anion $–COO^-$. Pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang 1384,8 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur –C-H dari CH_3 dan pita serapan pada bilangan gelombang 1319,2 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur –C-O asam karboksilat dalam

bentuk dimer. Getaran dari –O-CH_3 teridentifikasi pada bilangan gelombang 1037,6 cm^{-1} (Tan, 1998).

Gugus fungsi biomassa I. cylindrica kontak Pb dan Zn

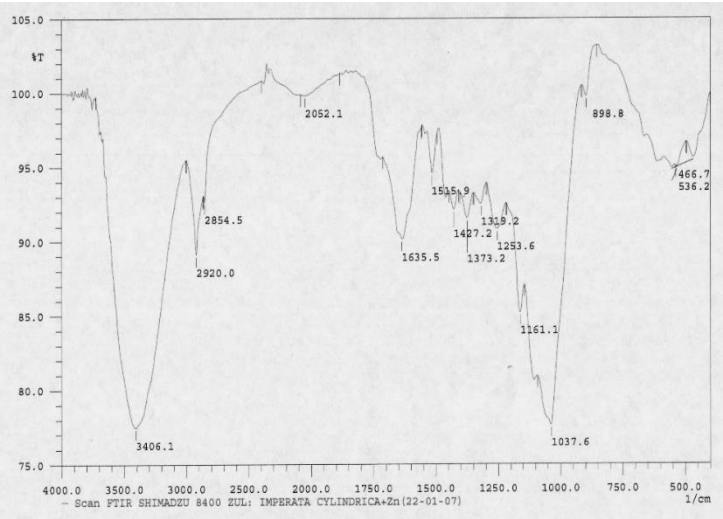
Biomassa *I. cylindrica* dianalisis dengan FTIR Shimadzu 8400 yang sebelumnya telah dikontakkan dengan Pb^{2+} pada pH optimum, kapasitas adsorpsi dan waktu optimum. Hal ini dilakukan agar Pb^{2+} yang teradsorpsi pada biomassa *Imperata cylindrica* lebih besar sehingga pegeseran serapan yang terjadi dapat teridentifikasi dengan baik. Pergeseran serapan ini menunjukkan bahwa ion logam yang dikontakkan telah terikat pada gugus fungsi biomassa. Spektra FTIR biomassa *Imperata cylindrica* setelah dikontakkan dengan Pb^{2+} ditunjukkan pada **Gambar 4.2.**



Gambar 4.2 Spektra Inframerah Biomassa *I. cylindrica* setelah dikontakkan dengan Pb^{2+}

Berdasarkan spektra Inframerah biomassa *I. cylindrica* setelah dikontakkan dengan Pb^{2+} yang tersaji **Gambar 4.2**, menunjukkan adanya beberapa serapan pada bilangan gelombang 3406,1 ; 2920,0 ; 2854,5 ; 2025,1 ; 1635,5 ; 1515,9 ; 1319,2 ; 1037,6 cm^{-1}. Pada beberapa pita serapan terjadi pergeseran bilangan gelombang antara lain pada bilangan gelombang 3413,8 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur –OH menjadi semakin lemah serapannya dan mengalami pergeseran menjadi 3406,1 cm^{-1}. Pada bilangan gelombang 1384,8 cm^{-1} mengalami pergeseran menjadi 1373,2 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur –C-H dari CH_3. Pergeseran puncak juga terjadi pada bilangan gelombang 1631,7 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur asimetri anion $–COO^-$ menjadi 1635,5 cm^{-1}. Pita serapan pada bilangan gelombang 1512,1 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur C=C aromatik juga mengalami pergeseran menjadi 1515,9 cm^{-1}.

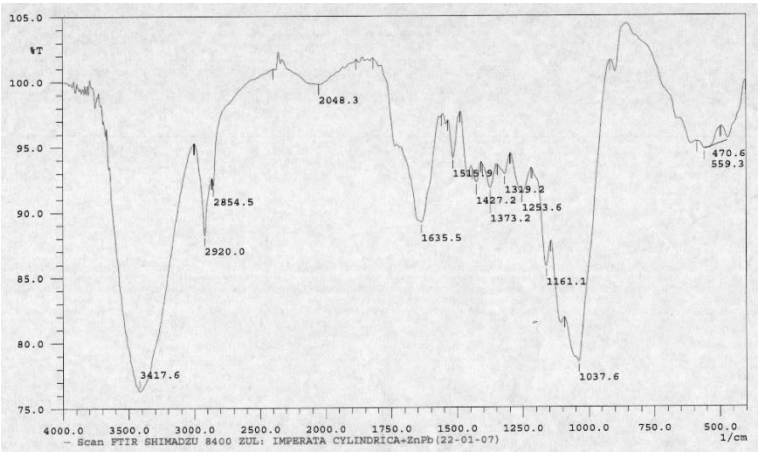
Biomassa *I. cylindrica* yang dianalisis merupakan biomassa setelah dikontakkan dengan Zn^{2+} kemudian dilakukan analisis dengan FTIR Shimadzu 8400 untuk mengidentifikasi keberadaan gugus-gugus fungsional. Spektra Inframerah yang diperoleh pada analisis biomassa yang telah dikontakkan dengan Zn^{2+} ini dibandingkan dengan spektra Inframerah biomassa *I. cylindrica* alami dengan cara melihat terjadinya pergeseran bilangan gelombang pada gugus fungsi tertentu. Spektra Inframerah biomassa *I. cylindrica* setelah dikontakkan dengan Zn^{2+} ditunjukkan pada **Gambar 4.3** .



Gambar 4.3 Spektra Inframerah *I. cylindrica* setelah dikontakkan dengan Zn^{2+}.

Berdasarkan spektra Inframerah biomassa *I. cylindrica* setelah dikontakkan dengan Zn^{2+} yang tersaji **Gambar 4.3**, menunjukkan adanya beberapa serapan pada bilangan gelombang 3406,1 ; 2920,0 ; 2854,5 ; 2052,1 ; 1635,5 ; 1515,9 ; 1319,2 ; 1037,6 cm^{-1}. Pada bilangan gelombang 3413,8 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur –OH menjadi semakin lemah serapannya dan mengalami pergeseran menjadi 3406,1 cm^{-1}. Vibrasi ulur –C-H dari CH_3 yang teridentifikasi pada bilangan gelombang 1384,8 cm^{-1} mengalami pergeseran menjadi 1373,2 cm^{-1}. Pada bilangan gelombang 1631,7 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur asimetri anion $–COO^-$ juga bergeser menjadi 1635,5 cm^{-1} dan pada bilangan gelombang 1512,1 cm^{-1} serapan menjadi lebih kuat menjadi 1515,9 cm^{-1} yang menunjukkan adanya C=C aromatik.

Biomassa setelah dikontakkan dengan Pb^{2+} dan Zn^{2+} pada pH optimum, kapasitas adsorpsi dan waktu optimum dianalisis dengan FTIR Shimadzu 8400 untuk mengidentifikasi gugus fungsional yang terdapat pada biomassa setelah dikontakkan dengan Pb^{2+} dan Zn^{2+}. Spektra biomassa setelah dikontakkan dengan Pb^{2+} dan Zn^{2+} dapat dilihat pada **Gambar 4.4.**



Gambar 4.4 Spektra Inframerah Biomassa *I. cylindrica* setelah dikontakkan dengan Pb^{2+} dan Zn^{2+}.

Berdasarkan spektra Inframerah biomassa *I. cylindrica* yang telah dikontakkan dengan Pb^{2+} dan Zn^{2+} yang tersaji **Gambar 4.4**, menunjukkan adanya beberapa serapan pada bilangan gelombang 3417,6 ; 2920,0 ; 2854,5 ; 2048,3 ; 1635,5 ; 1515,9 ; 1319,2 ; 1037,6 cm^{-1}. Pita serapan pada bilangan gelombang 3413,8 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur –OH menjadi menguat dan terjadi pergeseran bilangan gelombang menjadi 3417,6 cm^{-1}. Pada bilangan gelombang 1384,8 cm^{-1} juga mengalami pergeseran

menjadi 1373,2 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur –C-H dari CH_3. Pergeseran puncak juga terjadi pada bilangan gelombang 1631,7 cm^{-1} menjadi 1635,5 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur asimetri anion –COO^- sedangkan pada bilangan gelombang 1512,1 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur C=C terjadi serapan yang lebih kuat menjadi 1515,9 cm^{-1}.

Identifikasi gugus fungsional yang terdapat pada biomassa penting dipelajari untuk mengetahui gugus-gugus yang mengikat Pb^{2+} dan Zn^{2+}. Hal tersebut terjadi dengan ditandai perubahan atau pergeseran gugus-gugus yang ada pada spektra biomassa dibandingkan dengan gugus-gugus fungsi yang ada pada spektra biomassa setelah dikontakkan dengan Pb^{2+}, Zn^{2+}, serta campuran Pb^{2+} dan Zn^{2+}. Perbandingan serapan biomassa alami dan setelah dikontakkan dengan Pb^{2+}, Zn^{2+} serta campuran Pb^{2+} dan Zn^{2+} ditunjukkan pada **Tabel 4.5.**

Tabel 4.5 Perbandingan serapan biomassa *I. cylindrica*, biomassa *I. cylindrica* yang telah dikontakkan dengan Pb^{2+}, Zn^{2+} serta campuran Pb^{2+} dan Zn^{2+}.

Biomassa	Biomassa yang telah dikontakkan dengan Pb^{2+}	Biomassa yang telah dikontakkan dengan Zn^{2+}	Biomassa yang telah dikontakkan dengan Pb^{2+} dan Zn^{2+}	Perkiraan gugus fungsi
3413,8	3406,1	3406,1	3417,6	Vibrasi ulur -OH
2920,0	2920,0	2920,0	2920,0	Rangkaian CH dari CH_3
2854,5	2854,5	2854,5	2854,5	Rangkaian CH_2 dan CH_3
1631,7	1635,5	1635,5	1635,5	Vibrasi ulur asimetri anion $–COO^-$
1512,1	1515,9	1515,9	1515,9	C=C aromatik
1384,8	1373,2	1373,2	1373,2	Rangkaian CH dari CH_3
1319,2	1319,2	1319,2	1319,2	Rangkaian C-O dari karboksilat
1037,6	1037,6	1037,6	1037,6	Getaran O-CH_3

Berdasarkan hasil identifikasi gugus fungsional pada biomassa *Imperata cylindrica* setelah dikontakkan dengan Pb^{2+} (Gambar 4.6) terjadi pergeseran gugus-gugus fungsional yaitu pada bilangan gelombang 3406,1 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur –OH dan pergeseran pita serapan pada bilangan gelombang 1635,5 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur asimetri anion $–COO^-$, hal ini menunjukkan bahwa gugus fungsi biomassa yang mengikat Pb^{2+} adalah gugus karboksilat. Pada bilangan gelombang 1373,2

cm^{-1} juga mengalami pergeseran yang menunjukkan vibrasi ulur –C-H dari CH_3. Spektra biomassa setelah dikontakkan dengan Zn^{2+} **(Gambar 4.3)** juga menunjukkan pergeseran pita serapan pada bilangan gelombang yang sama dengan spektra biomassa setelah dikontakkan dengan Pb^{2+}.

Pada spektra biomassa *I.cylindrica* yang telah dikontakkan dengan Pb^{2+} dan Zn^{2+} (**Gambar 4.4)** terjadi pergeseran pita serapan pada bilangan gelombang 3417,6 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur –OH dan pergeseran pita serapan pada bilangan gelombang 1635,5 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur asimetri anion $–COO^-$. Hal yang sama juga terjadi pada bilangan gelombang 1373,2 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur –C-H dari CH_3 juga mengalami pergeseran. Berdasarkan pergeseran pita serapan yang terjadi pada bilangan gelombang yang hampir sama tersebut maka dapat dikatakan bahwa biomassa jika dikontakkan dengan satu logam Pb^{2+} atau Zn^{2+} dibandingkan dengan campuran logam Pb^{2+} dan Zn^{2+} akan terikat pada gugus fungsi yang sama yaitu pada gugus karboksilat, hidroksil dan metil.

DAFTAR PUSTAKA

Adiwisastra. (1985). Keracunan, Sumber, Bahaya serta Penanggulangannya. Angkasa.

Ahalya, N., R.D. Kanamadi, and T.V. Ramachandra. 2005. Biosorption of Chromium(VI) from Aqueous Solutions by the Husk of Bengal gram (Cicer arientinum). Electronic Journal of Biotechnology, Vol.8 (3); p. 258-264.

Alisa, C. A. G., Albirqi P, M. S., & Faizal, I. (2020). Kandungan Timbal dan Kadmium pada Air dan Sedimen di Perairan Pulau Untung Jawa, Jakarta. Akuatika Indonesia. https://doi.org/10.24198/jaki.v5i1.26523

Anonim. 2002. Zink. *Wikipedia*.
http://id.wikipedia.org/wiki/Seng
Diakses tanggal 20 Maret 2006

Amri, A., Supranto, and M. Fahrurozi. 2004. Kesetimbangan Adsorpsi Optional Campuran Biner Cd(II) dan Cr(III) dengan Zeolit Alam Terimpregnasi 2-merkapto benzotiazol. Jurnal Natur Indonesia, No.6 (2): hal.111-117.

Atkins, P.W. 1982. Physical Chemistry. 2nd Edition. Oxford
Anonim. 2003. Curly Leaf Pondweed Potamogeton. Pondweed Family Vermont Class B Noxious Weed. http:// www.wapms.org/plants/potamogeton.html. Diakses tanggal 20 Desemer 2005.
University Press. London. p. 433-436.

Baig, T.H., A.E.Garcia, K.J. Tiemann & J.L. Gardea-Torresdey. 1999. *Adsorption of Heavy Metal Ions by the Biomass of Solanum Elaeagnifolium (Silverleaf nightshade)*, hlm. 131-142. Proceedings of the 1999

Conference on Hazardous Waste Research. Departemen of Chemistry and Environmental Sciences and Engineering, University of Texas at El Paso, El Paso.

Buerge, I.J & S.J Hug. 1998. Influence of Organic Ligan on Chromium (VI) Reduction by Iron (II). *Environ.Sci.Technol 32* : 1092-2099.

Calvacante, J.A., S.C.S. Rocha, and M.G.C. da Silva,. 2004. Influence of the Marine Algae Drying on the Capacity of Removal of the Chromium. Journal of School Chemical Engineering, Vol. B; p. 844-851.

Cappucino, J.G., and N. Sherman. 1983. Microbiology: A Laboratory Manual. Addison-Wesley Publishing Co. Canada. p.295-317.

Coates, J. 2000. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. Encyclopedia of Analitycal Chemistry. p. 1-23. John Wiley & Sons Ltd. Chichester, USA.

Cossich, E.S., C.R.G. Tavares, and T.M.K. Ravagnani. 2002. Biosorption of Chromium(III) by Sargassum sp. Biomass. EJB Electronic Journal of Biotechnology ISSN, Vol. 5 No. 2: 0717-3458.

Dalimartha, S. 2004. Jaga-jaga Penting untuk Anda. http://www.jaga-jaga.com. Diakses tanggal 13 Maret 2006

Dwidjoseputro, D. 1994. Dasar-Dasar Mikrobiologi. Penerbit Djambatan, Jakarta. hal. 152-154.

Ferguson, C.R., M.R. Peterson & T.H. Jeffers. 1989. Removal of Metal Contaminants from Waste Waters Using Biomass Immobilized in Polysulfone Beads.

Biotechnology in Minerals and Metal processing : 2-8.

Fessenden, R.J. dan J.S. F. 1989. Kimia Organik, Jilid 2, Edisi Ketiga (terjemahan oleh Pudjaatmaka, A.H). Penerbit Erlangga, Jakarta. Hal. 353.

Figueira, M.M, B. Volensky, V.S.T. Cimenelli, dan F.A. Roddick. 2000. Biosorption of Metal in Brown Seaweed Biomass. Elsevier Science: 196-204.

Filipovic-Kovacevic, Z., L. Sipos, & F. Briski . 2000. Biosorption of Chromium, Copper, Nickel and Zinc Ions onto Fungal Pellets of *Aspergillus niger* 405 from Aqueous Solution. *Food, Technology, Biotechnology*, 38 (3) : 211-216.

Flores-Velez, L.M, G. Ruiz, M.E Reyes, C. Heydrich & B. Reyes . 1995. Speciation of Cr(VI) In Soil. Extracts by Polarographic Method. *Intern J. Environ Anal Chem Rev 61* : 177-178.

Gardea-Torresdey, J.L., J.H. Gonzalez, K.J. Tiemann, dan O. Rodriquez. 1998. Biosorption of Cadmium, Chromium, Lead, and Zinc By Biomass of Medicago Sativa (Alfalfa). Jornal of Hazardouz Materials, 57: 29-39.

Gardea-Torresdey, J.L., G. De la Rosa, and J.R. Peralta Videa. 2004. Use of Phytofiltration Technologies in the Removal of Heavy Metals: A Review. Pure Application of Chemistry, Vol. 76 No.4: p.801-813.

Goksungur, Y., Uren S., & Guvenc, U. 2003. Biosorption of Copper Ions by Caustic treated Waste Baker's Yeast Biomass. *Turk Journal of Biology (27)* : 23-29.

Grycova, B., Pryszcz, A., Matejova, L., & Lestinsky, P. (2018). Influence of activating reagents on the porous

structure of activated carbon. Chemical Engineering Transactions, 70. https://doi.org/10.3303/CET1870317

Hadiputra, M. A., & Damayanti, A. (2013). Kajian Potensi Makrozoobentos sebagai Bioindikator Pencemaran Logam Berat Tembaga (Cu) di Kawasan Ekosistem Mangrove Monorejo Pantai Timur Surabaya. Prosiding Seminar Nasional Manajemen Teknologi XVIII.

Hairiah. 2005. Hubungan Laju Pertumbuhan Tanaman Air Rumput Naga Potamogeton sp Dengan Unsur Hara N, P dan K di Saluran Irigasi Riam Kanan. Skripsi FMIPA Biologi, Universitas Lambung Mangkurat, Banjarbaru. (tidak dipublikasikan).

Hendriani, S. 2006. *Kajian Biosorpsi Biomassa Bekatul Terhadap Timbal(II)*. *Skripsi*. Program Sarjana Strata-1 FMIPA, Universitas Lambung Mangkurat, Banjarbaru. Hal.33.

Hermin, K. 2004. Evaluasi Daya Hidrolitik Enzim Glukoamilase dari Filtrat Kultur Aspergillus niger. Jurnal Ilmu Dasar, Vol. 5 No. 1; hal. 16-20.

Herrero, R., B. Cordero, P. Lodeiro, and C. Rey-Castro. 2002. Interactions of Cadmium(II) and protons with dead biomass of marine algae Fucus sp. Departamento de Química Física e Enxeñería Química I, p.1-33. Coruña, Spanyol.

Horsfall, M., Abia, A. A., & Spiff, A. I. (2003). Removal of Cu (II) and Zn (II) ions from wastewater by cassava (Manihot esculenta Cranz) waste biomass. African Journal of Biotechnology, 2(10). https://doi.org/10.4314/ajb.v2i10.14853

Horsfall J.M. and A.I. Spiff. 2004. Studies on The Effect of pH on The Sorption of Pb2+ and Cd2+ Ions From Aqueous Solutions by Caladium bicolor (Wild Cocoyam) Biomass. Electronic Journal of Biotechnology ISSN, Vol. 7 No. 3: 0717-348.

Horsfall, A. & Spiff. 2003. Removal of Cu (II) and Zn (II) Ions from Wastewater by Cassava (*Manihot esculenta* Cranz) Waste Biomass. *African Journal of Biotechnology. 2 (10)*: 360 – 364.

Horsfall, M.Jr., and A.L. Spiff. 2005. Equilibrium Sorption Study of Al3+, Co2+ and Ag+ in Aqueous Solution by Fluted Pumpkin (Telfaria Occidentalis HOOK f) Waste Biomass. Acta Chimica Slovenia, No.52 :p.174-181.

Hughes, M.N. and R.K. Poole. 1990. Metal and Microorganism. Chapman and Hall. London.

Igwe J.C, D.N. Ogunewe, & A.A. Abia. 2005. Competitive adsorption of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) Ions from Aqueous and Non-aqueous Solution by Maize Cob and Husk. *African Journal of Biotechnology*, 4 (10) : 1113-1116.

Inthorn, D., N. Sidtitoon, S. Silapanuntakul, and A. Incharoensakdi. 2002. Sorption of Mercury, Cadmium and Lead by Microalga. Science Asia, 28: 253 – 261.

Jane Wyatt, C., Fimbres, C., Romo, L., Méndez, R. O., & Grijalva, M. (1998). Incidence of heavy metal contamination in water supplies in Northern Mexico. Environmental Research, 76(2). https://doi.org/10.1006/enrs.1997.3795

Jasmidi, E. Sugiharto, dan Mudjiran. 2002. Pengaruh Lama dan Kondisi Penyimpanan Biomassa terhadap Biosorpsi Timbal (II) dan Seng (II) oleh Biomassa

Saccharomyces cerevisiae. Indonesian Journal of Chemistry: 11-14.

Rijalinoor. 2003. Studi Kandungan Logam Berat Pb Di Saluran Kenjeran dan Kerang Di Muara Saluran. *INFO-TEKNIK* ,4 (1) : 35-44.

Kaim, W., and B. Schwedersky. 1994. Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life. An Introduction and Guide. John Wiley & Sons, Hlm : 363-376. New York, USA.

Kacar, Y., C. Arpa, S. Tan, A. Denizli, O. Genc, and M.Y. Arica. 2002. Biosorption of Hg(II) and Cd(II) From Aquaneous Solution: Comparison of Biosorptive Capacity of Alginate and Imobilized Live and Heat Inactivated Phanerochaete chrysosporium. Process Biochemistry, 37: 601-610.

Kapoor, A. & T. Viraraghavan.1998. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solutions Using Immobilized Fungal Biomass in Continuous Mode. *Water Res. 32* **:**1968-1977.

Katz, S.A., and H. Salem. 1993. The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: a review. Journal of Applied Toxicology, Vol.13(3), p. 217-224.

Komari, N., Utami, U. B. L., & Malinda, N. (2012). Adsorpsi Pb2+ dan Zn2+ pada Biomassa Imperata cylindrica. Jurnal Kimia VALENSI. https://doi.org/10.15408/jkv.v2i5.298

Kovacevic, Z.F., L. Sipos, and F. Briski. 2000. Biosorption of Chromium, Copper, Nickel and Zinc Ions onto Fungal Pellets of Aspergillus niger 405 from Aqueous Solution. Journals of Food Technology, Vol. 28 (3); p. 211-216.

Kozuh, N, J. Stupar & B.Gorenc. 2000. Reduction and Oxidation Processes of Chromium In Soils. *Environ Sci Technol 34* : 112-119.

Kristanto, P. 1995. *Ekologi Industri*. Universitas Kristen PETRA & Penerbit ANDI. Yogyakarta. Hlm.60-63.

Lacina, C., G. Germain, and A.N. Spiros. 2003. Utilization for Biotreatment of Raw Wastewaters. African Journal of Technology, Vol. 2 (12); p. 620-630.

Lestari, S., E. Sugiharto, dan Mudasir. 2003. Studi Kemampuan Adsorpsi Biomassa Saccharomyces cerevisiae yang Terimobilkan pada Silika Gel Terhadap Tembaga (II). Teknosains 16A (3): 357 – 371.

Lestari, Y. P., & Aminatun, T. (2018). EFEKTIVITAS VARIASI BIOMASSA TANAMAN Hydrilla verticillata DALAM FITOREMEDIASI LIMBAH BATIK EFFECTIVENESS BIOMASS VARIATION OF Hydrilla verticillata PLANT IN. Jurnal Prodi Biologi, 4.

Linder, M.C. 1992. *Biokimia Nutrisi & Metabolisme*. Penerjemah Aminuddin Parakkasi. UI, Jakarta. hlm 279-333.

Lodeiro, P., B. Cordero, J. L. Barriada, R. Herrero, and M. E. Sastre de Vicente. 2002. Biosorption of Cadmium by Biomass of Brown Marine Macroalgae. p. 1-29.

Loukidou, M.X., A.I. Zouboulis, T.D. Karapantsios, and K.A. Matis. 2004. Equilibrium and Kinetic Modelling of Cromium(VI) biosorption by Aeromonas caviae. Journal of Colloids and Surfaces, p. 93-104.

Lukito, S. (2001). Tanaman Air. Agromedia, Jakarta.hal. 168.

Marganof. (2003). Potensi Limbah Udang Sebagai Penyerap Logam Berat (Timbal, Kadmium dan Tembaga) di Perairan. Journal Ilmiah Institute Pertanian Bogor, 2(1).

Mahajan, S. P. 1985. *Polution Control in Process Industries*. Indian Institute of Technology Bombay. Hill Publishing Company, New Delhy. Hal.23.

Mason. 1991. Biology *of Fresh Water Polution*. Logmas Group LTD. London and New York.

Mata, Y. N., Blázquez, M. L., Ballester, A., González, F., & Muñoz, J. A. (2008). Characterization of the biosorption of cadmium, lead and copper with the brown alga Fucus vesiculosus. Journal of Hazardous Materials, 158(2–3). https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.084

Moenandir, J. 1990. *Pengendalian Gulma (Ilmu Gulma-Buku I) Universitas Brawijaya*. Rajawali Pers, Jakarta.

Nabizadeh R., K. Naddafi, R. Saeedi, A.H. Mahvi, F. Vaezi, K. Yaghmaeian and S. Nazmara. 2005. Kinetic and Equilibrium Studies of Lead and Cadmium Biosorption from Aqueous Solutions by Sargassum spp. Biomass. Iran Journal Environmental and Health Science, Vol. 2; No. 3; p. 159-Nomanbhay, S.M. and K. Palanisamy. 2005. Removal of heavy metal from industrial wastewater using chitosan coated oil palm shell charcoal. Electronic Journal of Biotechnology, Vol: 8(1): p. 43-51.

Mabey, J.E., M.J. Anderson, and P.F. Gilles. 2004. CADRE: the Central Aspergillus Data Repository. Nucleic Acid Research, Vol.32; p.401-405.

Miretzky, P., A. Saralegui, and A.F. Cirelli. 2005. Simultaneous Heavy Metal Removal Mechanism by

Dead Macrophytes. Chemosphere, No. 62: p. 247-254.

Onggo, H. dan J. Triastuti. 1998. Pembuatan dan Karakterisasi Pulp Eceng Gondok. http://www.lipi.go.id/www.cgi?publikasi&1045802309
.
Diakses tanggal : 25 Agustus 2006.

Palar, H, 1994, Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat, PT. Rineka Cipta, Jakarta. Hal. 121-122.

Park, D., Y.S. Yun, J.H. Jo, and J.M. Park. 2005. Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of Aspergillus niger. Water Research , Vol. 39 ; p. 533–540.

Prawita, A. 2000. Limbah Tempurung Kelapa (Cocos nucifera L) Untuk Mengatasi Cemaran Logam Berat Beracun Cd (II). Jurnal Natural. Vol. 6. No. 1.

Preetha, B., and T. Viruthagiri. 2005. Biosorption of Zinc(II) by Rhizopus arrhizus: equlibrium and Kinetic Modelling. African Journal of Biotechnology, Vol. 4(6); p. 506-508.

Priyadarshanee, M., & Das, S. (2021). Biosorption and removal of toxic heavy metals by metal tolerating bacteria for bioremediation of metal contamination: A comprehensive review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(1). https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104686

Rahayu, G. 2004. Mikroorganisme Eukariota; Cendawan. Makalah dalam Penelitian Mikrobiologi Dosen PTN Se-Kalimantan dan Nusa Tenggara. Departemen Biologi FMIPA IPB dan Bagian Proyek Peningkatan Kualitas Sumber Daya Manusia. Bogor. hal. 92-105.

Ratnawati, E., Ermawati, R., & Naimah, S. (2010). Teknologi Biosorpsi oleh Mikroorganisme, Solusi Alternatif untuk Mengurangi Pencemaran Logam Berat. Jurnal Kimia Dan Kemasan. https://doi.org/10.24817/jkk.v32i1.2739

Raya, I., Narsito, dan B. Rusdiarso. 2001. Kinetika Adsorpsi Ion Logam Aluminium (III) dan Kromium (III) oleh Biomassa Chaetoceros calcitrans yang Terimobilkan pada Silika Gel. Indonesian Journal of Chemistry. Vol. 1: 1 – 6.

Ray, L., S. Paul, D. Bera and P. Chattopadhyay. 2005. Bioaccumulation of Pb(II) from Aqueous Solution by Bacillus cereus M1(16). Journal of Hazardous Substance Research. Vol 5; p. 1-20.

Richard, F.C & A.C.H Bourg. 1991. Aqoueous Geochemistry of Chromium, a Review. *Wat Res 25* ; 807.

Rismunandar. 1989. Mendayagunakan Tanaman Rumput. Sinar Baru. Bandung. Hal. 18-24.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., Maurin, G., & Llewellyn, P. (2013). Adsorption by powders and porous solidss. Introduction. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications: Second Edition.

Sastrapradja, S., & Bimantara, R. (1981). Tumbuhan Air. LIPI.Bandung.

Sastrohamidjojo, H. 1992. Spektroskopi Inframerah. Liberty. Yogyakarta. Hal: 15-16.

Sastroutomo, S. S. 1990. *Ekologi Gulma*. Penerbit PT Gramedia Pustaka, Jakarta. hlm 22-25.

Schmuhl, R., H.M. Krieg, and K. Keizer. 2001. Adsorption of Cu(II) and Cr(VI) ions by chitosan: Kinetics and equilibrium studies. Water SA. Vol. 27 No. 1.

Setiawan, A., Basyiruddin, F., & Dermawan, D. (2019). Biosorpsi Logam Berat Cu(II) Menggunakan Limbah Saccharomyces Cereviseae. Jurnal Presipitasi : Media Komunikasi Dan Pengembangan Teknik Lingkungan. https://doi.org/10.14710/presipitasi.v16i1.29-35

Soegianto, A., Nurtiati, dan S.I. Wardhani. 2002. Toksisitas Cd Terhadap Udang Macrobrachium sintangese de Man (Crustacea Decanoda) yang Terpelihara pada Medium dengan Salinitas Berbeda. Jurusan Biologi, FMIPA. Universitas Airlangga.

Soemirat, J. S., (1996). Kesehatan Lingkungan. UGM Press.Yogyakarta.

Sperling, M, Xu. S & B.Welz. 1992. Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) In Water Using Flow Injection On Lime Preconcentration With Selective Adsorption On Activated Alumina And Flame Atomic Adsoprtion Spectrometric Detection. *Anal Chem 64*: 3101-3108.

Stum W & Morgan J.J. 1981. *Aquatic Chemistry*. John Wiley and Sons, New York.

Sugesty, S., N. Bahar & A. Dina. 1986. Lignin dan Kadar Metoksil dari Beberapa Bahan Baku untuk Pulp. *Berita Selulosa, Juni/September, 1986. Vol. XXII* : 2-3.

Suhendrayatna. 2001. Bioremoval Logam Berat dengan Menggunakan Microorganisme: Suatu Kajian

Kepustakaan. Bioteknologi untuk Indonesia Abad 21 Vol. 1; hal. 1– 9.

Supriyanto, H. & S. Muladi. 1999. *Kajian Eceng Gondok Sebagai Bahan Baku Industri dan Penyelamatan Lingkungan Hidup di Daerah Perairan*. Fakultas Kehutanan Universitas Mulawarman, Samarinda. Hal. 1-6.

Susanti, E., Y. Utomo, dan N. Zakia. 2004. Biosorpsi Ion Logam Berat oleh Ragi Roti. Forum Penelitian, 1: 37 – 50.

Tan, K.H. 1998. Dasar-Dasar Kimia Tanah. Cetakan ke-5. Terhemahan Didiek Hadjar Goenadi. Gadjah Mada University Press, Yogyakarta. hal. 68-72.

Tiemann, K.J., R. Webb, J.L. Gardea Torresdey, J.L. Arenas, N.M.C. Fransisco. 1998. Ability Of Immobilized Cyanobacteria to Remove Metal Ions from Solution and Demonstration of the Presence of Metallothionein Genes Invarious Strains. Journal of Hazardous Substances Research, Vol ; p. 1-12.

Tiemann, K. J., Gardea-Torresdey, J. L., Gamez, G., & Dokken, K. (1998). Interference studies for multimetal binding by medicago sativa (alfalfa). Proceedings of the 1998 Conference on Hazardous Waste Research.

Tjitrosoepomo, G. 2000. Taksonsomi Tumbuhan (Spermatophyta). Universitas Gadjah Mada University Press. Yogyakarta. Hal. 386-387.

Tobin J.M., B. *L'Homme* & J.C. Roux. 1993. Immobilisation Protocols and Effects on Cadmium Uptake by *Rhizopus arrhizus* Biosorbents. *Biotechnol. Techniques* **7 :**739-744.

Tsezos M. & A.A. Deutschmann. 1990. An Investigation of Engineering Parameters for The Use of Immobilized

Biomass Particles in Biosorption. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 48 **:** 29-39.

Urifah, D., Dwicahyono, H. B., & Yulliastuti, R. (2017). Adsorpsi Logam Timbal (Pb) Oleh Tanaman Hydrilla (Hydrilla verticillata). Jurnal Riset Teknologi Industri, 11(2). https://doi.org/10.26578/jrti.v11i2.3043

Volesky, B & Z.R. Holan. 1995. Biosorption of Heavy Metals. *Biotechnology Progress Vol. 11 (3)* : 235-250.

Volesky, B. (2007). Biosorption and me. In Water Research (Vol. 41, Issue 18). https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.05.062

Volk, W.A., dan W.F. Marganof. 1993. Mikrobiologi Dasar. Jilid 1. Erlangga, jakarta. hal. 184-190.

Wijanarko, A., P.P.D.K. Wulan, and W.Chandra. 2006. Adsorption of Alkyl Benzene Sulfonate Surfactant on Activated carbon for Biobarrier Purpose. Proceedings of the 1st International Conference on Natural Resources Engineering & Technology 2006. Jakarta, Indonesia. p. 584-590.

Winarno, D. 1993. *Pengaruh pemberian Kompos Eceng Gondok dan Pupuk Fosfat Terhadap Sifat Kimia Tanah Untisol dengan Tanaman Uji Cabe Merah*. Fakultas Pertanian Universitas Mulawarman, Samarinda.

Wu, D., Sun, N., Ding, J., Zhu, B., & Lin, S. (2019). Evaluation and structure–activity relationship analysis of antioxidant shrimp peptides. Food & Function, 10(9), 5605–5615.

Yakup, Y. S. 2002. *Gulma dan Teknik Pengendaliannya*. Cetakan ketiga. Edisi Revisi. PT Raja Grafindo Persada, Jakarta. hlm 33.

Yalcinkaya, Y., M.Y. Arica, L. Soysal, A. Denizli, O. Genc & S. Bektas. 2002. Cadmium and Mercury Uptake by Immobilized *Pleurotus sapidus*. *Turk J. Chem*, 26 : 441-452.

Yan, G., & Viraraghavan, T. (2000). Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on Mucor rouxii. Water SA, 26(1).

TENTANG PENULIS

Noer Komari, S.Si, M.Kes

Lahir di Surabaya, tanggal 10 Oktiber 1967. Staf pengajar atau dosen di Fakultas MIPA ULM sejak 1995 sampai sekarang. Studi S-1 di Jurusan Kimia ITS Surabaya lulus tahun 1993; S-2 di Jurusan Ilmu Kesehatan Masyarakat Universitas Airlangga Surabaya lulus tahun 2001. Beberapa penelitian terkait dengan bidang biosorpsi logam berat, kajian senyawa organik, pemanfaatan enzim dan kajian in silico virtual screening dan molekular docking banyak tersebar di internet. Beberapa pengabdian antara lain pembuatan arang sekam padi untuk silika gel, pengolahan produk ikan tengiri, pemanfaatan buah nanas dan limbahnya dan lain lain. Telah mengikuti beberapa kali seminar nasional dan internasional.

TENTANG PENULIS

Dwi Rasy Mujiyanti, S.Si, M.Si

Lahir di Gresik, 16 Mei 1981., sebagai anak kedua dari tiga bersaudara dari Bapak Achmad Muchtar (Alm) dan Ibu Hj. Rodhiyah. Studi D-III Analisis Kimia di Universitas Brawijaya lulus tahun 2002; S-1 Kimia Universitas Brawijaya lulus tahun 2004; S-2 program studi Ilmu Kimia minat Kimia Anorganik di pascasarjana Universitas Gadjah Mada selama 2 tahun dengan predikat "dengan pujian" lulus tahun 2007. Penulis merupakan seorang staff pengajar atau dosen program studi Kimia di Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lambung Mangkurat sejak tahun 2007.

TENTANG PENULIS

Dr. Eko Suhartono, M.Si

Dosen di Departemen Biokimia dan Biomolekuler Fakultas Kedokteran ULM sejak Agustus 1993. Penulis dilahirkan di Surabaya pada tanggal 7 September 1968 dan menamatkan kuliah di Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya pada tanggal 7 September 1991. Kemudian Februari 1999, tamat dari Program Pascasarjana Universitas Gadjah Mada Yogyakarta jurusa S2 Kimia dengan bidang minat Kimia Fisika. Pada tahun 2004, meraih predikat dosen berprestasi tingkat ULM. Selanjutnya, pada tahun 2015 menyelesaikan Program Doktor di Universitas Brawijaya Malang dan dinyatakan sebagai lulusan terbaik dengan predikat Cumlaude.

Matakuliah yang diampu pada program S1 antara antara lain Kimia, Biokimia, Toksikologi Lingkungan dan Industri, serta Metodologi Penelitian, sedangkan pada program magister S2, antara lain Biostatistik, Toksikologi Industri dan Lingkungan, Pencemaran Lingkungan, dan lain-lain. Selain mengampu matakuliah, penulis aktif membimbing skripsi, thesis, dan disertasi.

Penulis aktif meneliti, menulis buku serta publikasi pada jurnal nasional terakreditasi dan internasional bereputasi. Hingga saat ini, penulis telah menerbitkan 7 buku referensi, publikasi 55 artikel pada jurnal terindeks scopus/WoS dengan H index 6, sedangkan pada Google Scholar tercatat 221 artikel dengan H index 17. Selain itu, penulis juga memiliki 6 HAKI, yakni 5 hak cipta dan 1 paten. Penulis pernah menjadi dosen tamu di Shangji University Korea Selatan pada tahun 2008, di Unsyiah Aceh pada tahun 2018, dan di UPR Palangkaraya 2017-sekarang. Penulis juga aktif mengikuti kegiatan ilmiah di berbagai negara di Asia Tenggara, Korea, Jepang, Dubai, Kanada, dan Belanda.

Dari aspek manajemen, penulis pernah menjabat sebagai Kalab Kimia-Biokimia FK-ULM (1999-2004), Pembantu Dekan Bidang Kemahasiswaan FK-ULM (2004-2012); Ketua Tim Evaluasi Kinerja Akademik Dikti (2016-sekarang); Ketua Pengelola Jurnal dan HAKI FK-ULM (2016-sekarang); Ketua Lemdik Telkom School Banjarbaru (2019-sekarang). Selain itu, penulis juga pernah menjadi Manajer Quality Control PT. Maspion Tevlon Surabaya (1992-1993); Manajer Laboratorium PT. Bumi Kencana Mitra Surabaya (1997-1998); Ketua Penyusunan Studi Kelayakan RSU Pelita Insani Martapura (2010-2011); Wakil Direktur RSIA Mutiara Bunda (2010-2016), Ketua Pengelola Jurnal Fakultas Kedokteran AIPKI wilayah 4 (2017-sekarang)