

MODIFIKASI GUGUS AKTIF PERMUKAAN BIOMASSA *Azolla microphylla* MELALUI REAKSI ESTERIFIKASI DENGAN ASAM SITRAT

Latifah Dwi Kartika Nurfitriingsih, Danar Purwonugroho*, Mohammad Misbah Khunur

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya

Jl. Veteran Malang 65145

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835

Email: danar@ub.ac.id

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang modifikasi gugus aktif permukaan biomassa *Azolla microphylla*. Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan jumlah gugus karboksil pada permukaan biomassa *A. microphylla* melalui reaksi diesterifikasi dengan asam sitrat. Esterifikasi biomassa dilakukan dengan cara mengeringkan suspensi biomassa dalam larutan asam sitrat 0,8 M pada temperatur 60 °C, dilanjutkan dengan memanaskannya pada temperatur 120 °C selama 3,5 jam. Karakterisasi biomassa setelah diesterifikasi dilakukan menggunakan, SEM-EDX, FT-IR, serta titrasi dengan larutan NaOH. Foto SEM memperlihatkan morfologi permukaan yang sangat berbeda antara biomassa setelah dan sebelum diesterifikasi. Spektra EDX menunjukkan terjadinya peningkatan kadar C dan O pada biomassa setelah diesterifikasi. Keberhasilan esterifikasi biomassa juga ditunjukkan oleh spektra IR dan hasil analisis volumetri. Pita serapan baru pada 1733,89 cm⁻¹ menunjukkan adanya tambahan gugus karbonil ester pada biomassa setelah diesterifikasi. Sementara itu, hasil analisis volumetri menunjukkan adanya penambahan gugus asam pada biomassa setelah diesterifikasi dengan asam sitrat.

Kata kunci: *Azolla microphylla*, biomassa, esterifikasi, asam sitrat.

ABSTRACT

Research on modification of surface active groups of *Azolla microphylla* biomass has been performed. This research aimed to increase the number of carboxyl groups on the surface of *A. microphylla* biomass through esterification reaction with citric acid. Esterification of biomass was done by drying the biomass suspension in 0.8 M citric acid solution at a temperature of 60 °C, followed by heating at a temperature of 120 °C for 3.5 hours. Characterization of biomass after esterification was performed using SEM-EDX, FT-IR, and titration with NaOH solution. SEM image showed the different surface morphology between the esterified biomass and the origin. EDX spectra showed an increase in levels of C and O in esterified biomass. The success of the esterification of the biomass was also indicated by IR spectra and the results of volumetric analysis. New absorption band at 1733.89 cm⁻¹ indicates the presence of additional ester carbonyl group on biomass. Meanwhile, the result of volumetric analysis showed the addition of the acid groups in the biomass after esterified with citric acid.

Key words: *Azolla microphylla*, biomass, esterification, citric acid.

PENDAHULUAN

Biomassa *Azolla* telah banyak diteliti kemampuannya sebagai adsorben ion logam berat dengan metode *batch* maupun sistem mengalir. Adsorpsi ion logam berat oleh biomassa *Azolla* sangat dipengaruhi oleh pH larutan. Kondisi optimum adsorpsi kromium(III) oleh biomassa *Azolla pinnata* terjadi pada pH 5 [1]. Sementara itu kondisi optimum adsorpsi timbal(II) dan kadmium(II) oleh biomassa *Azolla microphylla* masing-masing terjadi pada pH

4 dan pH 5 [2]. Fakta bahwa pH optimum adsorpsi ion logam berat oleh biomassa *Azolla* terjadi pada pH 4-5 tersebut menunjukkan adanya peran penting dari gugus asam lemah yang terdapat pada permukaan biomassa tanaman. Salah satu gugus asam lemah yang terdapat pada permukaan biomassa tanaman dan berperan penting pada pengikatan ion logam kationik adalah gugus karboksil [3,4]. Penambahan gugus karboksil pada permukaan biomassa diduga dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi biomassa terhadap ion logam kationik [5].

Penambahan gugus karboksil pada permukaan biomassa tanaman dapat dilakukan dengan beberapa cara, diantaranya adalah esterifikasi dengan asam sitrat [5,6,7], suksinasi dengan suksinat anhidrat [8], dan reaksi dengan asam askorbat [9]. Modifikasi gugus aktif permukaan yang dinilai lebih efektif dan mudah adalah modifikasi melalui reaksi esterifikasi dengan asam sitrat [5,6,7].

Penelitian ini mengkaji modifikasi gugus aktif permukaan biomassa *A. microphylla* melalui reaksi esterifikasi dengan asam sitrat. Sifat keasaman gugus aktif biomassa ditentukan dengan metode titrasi menggunakan larutan NaOH. Karakterisasi biomassa setelah reaksi esterifikasi dilakukan menggunakan SEM-EDX dan FTIR.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan adalah biomassa *A. microphylla*, $\text{Cd}(\text{Cl})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HNO_3 (65%, $\rho = 1,41 \text{ g/mL}$), NaOH, dan HCl 37% ($\rho = 1,19 \text{ g/mL}$), dan asam sitrat. Alat-alat yang digunakan ayakan 120 mesh dan 150 mesh, oven Fisher Scientific 655 F, pengaduk magnetik Thermo Scientific SP131320-33Q, pengocok listrik (shaker) WiseShake SHO-2D, sentrifuge Fisher Scientific, timbangan Ohaus PA214, dan spektrofotometer serapan atom (SSA) Philips PU 9100X, dan FTIR Shimadzu 8400S, SEM-EDX.

Prosedur

Preparasi Adsorben Biomassa *A. microphylla*

A. microphylla kering ditumbuk kemudian diayak dengan ayakan ukuran 120 mesh. Partikel biomassa yang lolos dari ayakan 120 mesh diayak kembali dengan ayakan ukuran 150 mesh. Biomassa *A. microphylla* berukuran 120-150 mesh dicuci dua kali dengan HCl 0,01 M, kemudian dicuci kembali dengan akuades hingga pH filtrat sama dengan pH akuades dan tidak membentuk endapan dengan larutan AgNO_3 0,1 M. Biomassa *A. microphylla* yang sudah bersih dikeringkan dalam oven pada temperatur 60 °C hingga dicapai berat konstan.

Modifikasi Biomassa *A. microphylla* dengan Asam Sitrat

Bubuk biomassa hasil preparasi ditimbang sebanyak 5 g kemudian ditambah dengan 50 mL larutan asam sitrat ($C_6H_8O_7$) 0,8 M dan diaduk selama 2 jam pada temperatur ruang. Suspensi biomassa-sitrat yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada temperatur 60 °C selama 24 jam. Selanjutnya temperatur oven dinaikkan menjadi 120 °C selama 3,5 jam. Biomassa esterifikasi diangkat dari oven, kemudian dicuci beberapa kali hingga pH netral. Biomassa yang telah dicuci dikeringkan dalam oven pada temperatur 60 °C, dan disimpan dalam desikator hingga berat konstan.

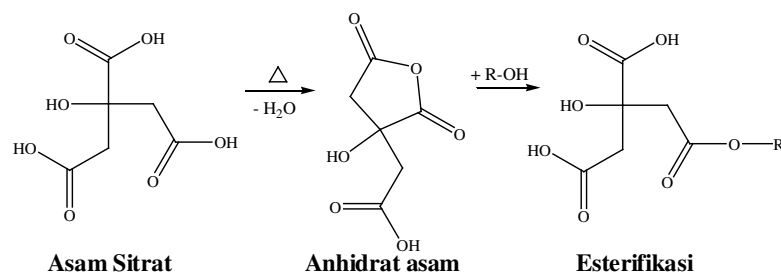
Uji Keasaman Biomassa *A. microphylla* Setelah Diesterifikasi

Ditimbang 0,1 g biomassa esterifikasi kemudian disuspensikan dalam 25 mL akuades di dalam erlenmeyer 250 mL. Suspensi dikocok menggunakan pengocok listrik 125 rpm selama 5 menit. Selanjutnya campuran dititrasi dengan NaOH 0,1 M. Perlakuan yang sama dilakukan untuk biomassa non esterifikasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses Esterifikasi Biomassa *A. microphylla*

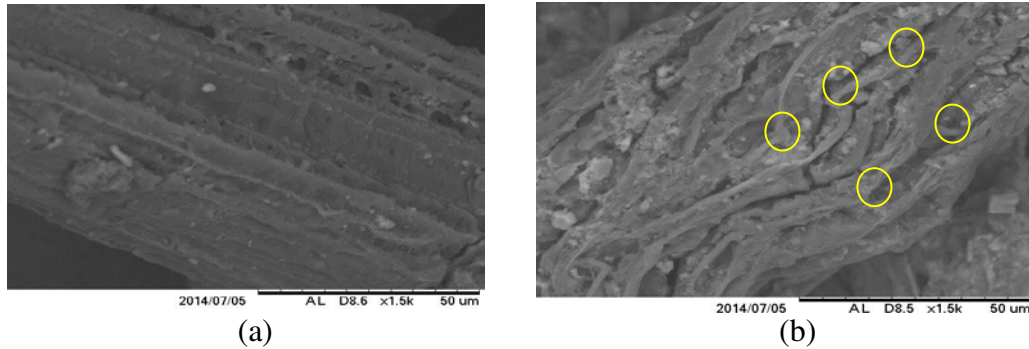
Secara umum reaksi esterifikasi terjadi ketika asam karboksilat ditambah dengan alkohol menghasilkan suatu senyawa ester. Esterifikasi pada biomassa *A. microphylla* mulai terjadi ketika bubuk biomassa berukuran 120-150 mesh sebanyak 5 g ditambah dengan asam sitrat 0,8 M sebanyak 50 mL. Pengadukan campuran menghasilkan interaksi antara biomassa dengan asam sitrat. Gugus karboksil dari asam sitrat akan bereaksi dengan gugus hidroksil dari glukosa biomassa ketika campuran biomassa-sitrat dipanaskan pada temperatur 120 °C. Proses pemanasan akan menghasilkan anhidrat asam yang bersifat reaktif. Reaksinya sebagai berikut:



Gambar 1. Reaksi esterifikasi asam sitrat dengan biomassa *A. microphylla*

Karakterisasi SEM-EDX

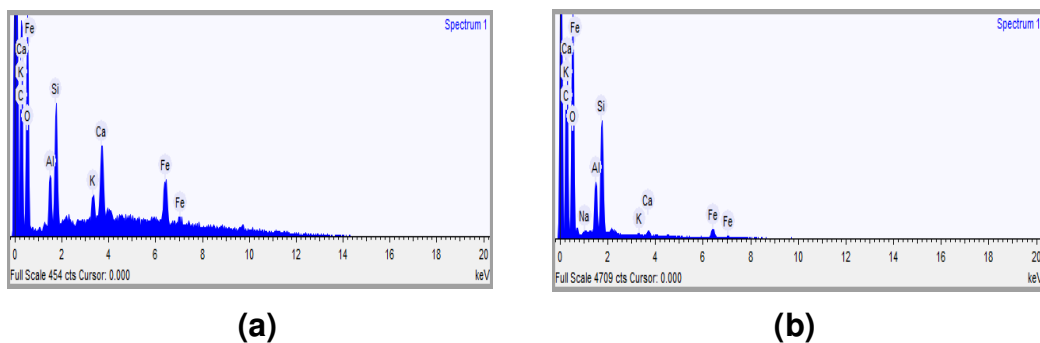
Karakterisasi untuk mengetahui keberhasilan esterifikasi yaitu dengan menggunakan SEM-EDX. SEM yang dilakukan menggunakan perbesaran 1500x dengan membandingkan antara morfologi biomassa esterifikasi dengan morfologi biomassa non esterifikasi.



Gambar 2. SEM biomassa *A. microphylla* non esterifikasi perbesaran 1500 kali (a), SEM biomassa *A. microphylla* esterifikasi perbesaran 1500 kali (b)

Pada morfologi permukaan biomassa esterifikasi terdapat tambahan gugus karboksil dari asam sitrat sehingga menyebabkan permukaannya tidak seragam (b). Sedangkan pada biomassa non esterifikasi morfologi permukaannya cenderung seragam karena tidak ada gugus aktif tambahan dari asam sitrat (a).

Hasil SEM biomassa *A. microphylla* esterifikasi didukung dengan adanya spektra dan data EDX seperti pada Gambar 3 dan Tabel 1.



Gambar 3. Spektra EDX biomassa *A. microphylla* non esterifikasi (a), Spektra EDX biomassa *A. microphylla* esterifikasi (b)

Hasil EDX menunjukkan pada biomassa non esterifikasi terdapat kandungan unsur-unsur logam dengan persentase yang tinggi. Ketika dilakukan esterifikasi persentase kandungan unsur-unsur tersebut menurun, namun terjadi peningkatan hanya pada unsur C dan O. Hal ini menunjukkan bahwa perlakuan esterifikasi menyebabkan unsur-unsur tersebut tergantikan oleh gugus aktif karboksil dari asam sitrat.

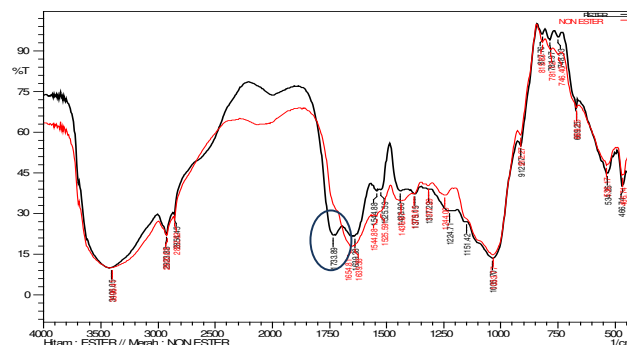
Berkurangnya unsur lain diduga karena terjadi penambahan unsur C dan O yang lebih banyak akibat proses esterifikasi. Hal ini dapat dilihat pada tabel perbandingan kandungan unsur biomassa esterifikasi dan non esterifikasi.

Tabel 1. SEM-EDX kandungan unsur pada morfologi permukaan biomassa non esterifikasi dan esterifikasi

Biomassa Non Esterifikasi		Biomassa Esterifikasi	
Unsur	Kandungan(%)	Unsur	Kandungan(%)
C	49,810	C	51,754
O	40,654	O	43,553
Si	2,658	Si	2,620
Al	1,179	Al	1,151
Ca	2,036	Ca	0,138
Fe	3,070	Fe	0,614
K	0,593	K	0,053

Karakterisasi FT-IR

Keberhasilan esterifikasi dapat diketahui dengan mengkaji lebih lanjut menggunakan spektroskopi FT-IR. Pada FT-IR diperoleh spektra gugus fungsi dari permukaan biomassa.



Gambar 4. Spektra FT-IR biomassa *A. microphylla* esterifikasi (garis hitam) dan non esterifikasi (garis merah)

Setelah permukaan biomassa ditambah dengan asam sitrat muncul puncak baru pada bilangan gelombang $1733,89\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi ulur gugus C=O dari ester. Munculnya puncak baru tersebut mengindikasikan pada permukaan biomassa telah terjadi proses esterifikasi.

Analisa Volumetri dengan NaOH

Titration dilakukan untuk melihat tingkat keasaman dari biomassa esterifikasi dan biomassa non esterifikasi. Hasil titrasi menunjukkan pada biomassa esterifikasi diperlukan

penambahan basa NaOH sebanyak 1,4 mL hingga mencapai titik akhir titrasi. Pada biomassa non esterifikasi diperlukan penambahan basa NaOH sebanyak 0,5 mL hingga mencapai titik akhir titrasi. Biomassa ester lebih banyak membutuhkan basa karena mempunyai tingkat keasaman yang lebih tinggi. Hal tersebut menunjukkan bahwa jumlah gugus karboksil pada biomassa esterifikasi lebih banyak dibandingkan biomassa non esterifikasi. Sehingga dinyatakan telah terjadi reaksi esterifikasi antara biomassa *A. microphylla* dengan asam sitrat.

KESIMPULAN

Biomassa *A. microphylla* mempunyai kemampuan dalam mengikat logam berat di air. Kemampuannya dapat ditingkatkan lagi melalui esterifikasi dengan asam sitrat untuk menambah gugus aktif. Hasil esterifikasi dikarakterisasi menggunakan SEM-EDX yang menunjukkan adanya penambahan unsur C dan O, FT-IR yang menunjukkan adanya puncak baru vibrasi ulur gugus C=O ester pada bilangan gelombang $1733,89\text{ cm}^{-1}$ serta analisa volumetri dengan NaOH. Berdasarkan hasil karakterisasi, pada biomassa *A. microphylla* esterifikasi mempunyai karakter yang berbeda dibandingkan biomassa non esterifikasi.

UCAPAN TERIMAKASIH

Universitas Brawijaya Malang khususnya Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia Fakultas MIPA yang telah memberikan tempat untuk menyelesaikan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

1. Purwonugroho, D., S. Wardhani, dan U. Andayani, 2007, Pemisahan Krom(III) dari Media Air Menggunakan Biomassa *Azolla pinnata* yang Diamobilisasi Pada Matriks Polisilikat, *Natural*, 11(3), 1-6.
2. Purwonugroho, D., S. Wardhani, Darjito, D. A. Shandi, and D. Chan, 2011, Biosorption of lead(II) and cadmium(II) by biomass of *Azolla microphylla*-silica in continuous system, *Proceedings of International Conference on Basic Science*, Malang, 312-314, 17-18 Feb 2011.
3. He, J. and Chen, J. P., 2014, A Copenhensive Review on Biosorption of Heavy Metals by Alga Biomass: Materials, Performances, Chemistry, and Modeling Simulation Tools, *Bioresource Technology*, 160, 67-78

4. 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 Appl. Chem.*, 76(4), 801-813.
5. Mao, J., Won, S.W., Choi, S.B., Lee, M.W., and Yeoung-Sang, Y., 2009, Surface Modification of The *Corynebacterium glutamicum* Biomass to Increase Carboxyl Binding Site for Basic Dye Molecules, *Biochemical Engineering Journal* 46, pp 1-6
6. Yunita, T., Danar , P., M. Misbah, K, 2013, Adsorpsi Tembaga(II) Menggunakan Biomassa *Azolla microphylla* Diesterifikasi dengan Asam Sitrat, *Kimia Student journal* Vol. 2, No. 1, pp. 435-441
7. Thanh, N. D., Ha Lam Nhung, 2009, Cellulose Modified with Citric Acid and its Absorption of Pb and Cd Ions, *13rd International Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-13)*, 1-30, pp 1-13
8. Bina, B., Kermani, M., Movahedian, and Khazaei, Z., 2006, Biosorption and Recovery of Copper and Zinc from Aqueous Solution by Nonliving Biomass of Marine Brown Algae of *Sargassum* sp Pakistan *Journal of Biological Sciences*, Vol. 9, No. 8, pp 1525-1530.
9. Khumairoh, W., Hastuti, R., dan Haris, A., 2013, Pengaruh Penambahan Asam Askorbat pada Bulu Ayam Sebagai Adsorben Terhadap Kemampuan Adsorpsi Ion Logam Kadmium (Cd^{2+}) dalam Larutan, *Chem Info*, Vol. 1, No. 1, pp 369-377