

**STUDI BIOSORPSI ION LOGAM Cr (III) DAN Cr (VI)
TERHADAP BIOMASSA ALGA HIJAU DAN ALGA HIJAU
TERPROTONASI**

Oleh :

PURIYATI

0606040425



**Program Ekstensi Kimia
Departemen Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Indonesia
Depok
2008**

**STUDI BIOSORPSI ION LOGAM Cr (III) DAN Cr (VI)
TERHADAP BIOMASSA ALGA HIJAU DAN ALGA HIJAU
TERPROTONASI**

Skripsi

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana
Sains dalam Bidang Kimia**

PURIYATI

0606040425



Program Ekstensi Kimia

Departemen Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Indonesia

Depok

2008

SKRIPSI : STUDI BIOSORPSI ION LOGAM Cr (III) DAN Cr (VI)
TERHADAP BIOMASSA ALGA HIJAU DAN ALGA
HIJAU TERPROTONASI

NAMA : PURIYATI

NPM : 0606040425

SKRIPSI INI TELAH DIPERIKSA DAN DISETUJUI

DEPOK, DESEMBER 2008

Asep Saefumillah, Ph.D

Pembimbing

Tanggal Lulus Ujian Sidang Sarjana :

Penguji I :

Penguji II :

Penguji III :

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, segala puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas rahmat dan hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan tepat waktu, skripsi ini berjudul "Studi biosorpsi ion logam Cr (III) dan Cr (VI) terhadap biomassa alga hijau dan alga hijau terprotonasi"

Skripsi ini disusun sebagai salah satu syarat menyelesaikan program Strata I Ekstensi di Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia. Pada kesempatan ini dengan segala ketulusan dan kerendahan hati, penulis ingin menyampaikan rasa terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Drs. Erzi Rizal selaku Pembimbing Akademik, Asep Saefumillah, Ph.D selaku Pembimbing Penelitian, seluruh staf pengajar Departemen Kimia FMIPA UI yang telah dengan tulus memberikan ilmu, serta seluruh staf Tata Usaha FMIPA UI.

Ucapan terima kasih secara khusus kepada Ibu dan Bapak tercinta yang telah memberikan perhatian, dukungan materi maupun moril, doa dan kasih sayang yang tulus, Adik-adikku Anisah dan Putri atas doa dan bantuannya. Penulis juga mengucapkan terimakasih kepada sahabatku dan teman seperjuangan selama penelitian Wulan, Ratih (Cece), terima kasih atas bantuan dan pengalamannya, Rekan-rekan sesama penelitian Ratich, Marni, Lia, Weri, Imel, Riza, Ina, Hesti. Rekan – rekan kimia terapan 2003 (Sari, Achi, Vira, Any) terima kasih atas doa dan semangatnya, rekan-rekan

Ekstensi kimia 2006 (rianna, ari, dila,amrina), senior ku Wanti, rekan-rekan reguler kimia (Alex, Andi, Visti, Redy), rekan-rekan di lab afiliasi, teman-teman dan orang-orang yang telah membantu namun tidak bisa penulis sebutkan satu persatu, serta berbagai pihak yang telah membantu dalam penyelesaian skripsi ini baik secara langsung maupun tidak langsung selama penelitian, memberikan semangat, motivasi dan doa.

Mengingat kemampuan dan pengalaman penulis yang masih dalam tahap belajar, penulis menyadari bahwa skripsi ini jauh dari sempurna. Oleh karena itu segala kritik dan saran akan penulis terima dengan senang hati dan semoga skripsi ini bermanfaat bagi kita semua, amien.

Depok, Desember 2008

Penulis

ABSTRAK

Ion logam Cr (III) dan Cr (VI) merupakan logam berat yang dapat membahayakan bagi lingkungan. Oleh karena itu diperlukan cara untuk dapat menangani limbah tersebut, salah satu caranya yaitu menggunakan biomassa alga hijau sebagai biosorben yang dapat menyerap logam berat. Selain itu juga dilakukan protonasi biomassa dengan menggunakan larutan HCl 0,1 M yang diharapkan menghasilkan serapan (daya adsorpsi) terhadap ion logam Cr (III) dan Cr (VI). Penelitian ini menggunakan beberapa variasi yaitu, pH awal larutan logam, waktu kontak, dan konsentrasi awal larutan logam. Dari hasil penelitian menunjukkan bahwa biosorpsi optimum untuk ion logam Cr (III) berada pada pH 7 sebesar 94,68 % sedangkan biosorpsi optimum untuk ion logam Cr (VI) berada pada pH 2 sebesar 64,79 %. Penyerapan maksimum untuk ion logam Cr (III) dan Cr (VI) berada pada waktu kontak 60 menit. Dari hasil penelitian ini menunjukkan bahwa serapan terbesar untuk ion logam Cr (III) terjadi pada konsentrasi 10 mg/L dan untuk ion logam Cr (VI) terjadi pada konsentrasi 80 mg/l. Biomassa alga hijau terprotonasi dapat digunakan sebagai biosorben ion logam Cr (III) dan Cr (VI).

Kata kunci: biosorpsi, biomassa alga, krom heksavalent, krom
ix + 56 hal.;gbr.;lamp.;tab.

Bibliografi : 31 (1995 - 2008)

DAFTAR ISI

	Halaman
KATA PENGANTAR	i
ABSTRAK	iii
DAFTAR ISI	iv
DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR TABEL	viii
DAFTAR LAMPIRAN	ix
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	4
1.3 Hipotesa	5
1.4 Tujuan Penelitian	5
1.5 Metode Penelitian	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	8
2.1 Alga	8
2.2 Protonasi Alga	9
2.3 Logam Berat	11
2.3.1 Krom	12
2.4 Biosorpsi Logam	14

2.5 Jenis Interaksi pada Biosorpsi Logam	16
2.6 Adsorpsi	17
2.6.1 Isoterm Freundlich	18
2.6.2 Isoterm Langmuir	18
2.7 Spektrofotometer Serapan Atom	20
2.8 Spektrofotometer UV – Vis	21
2.6 Fourier Transform Infrared (FTIR)	22
BAB III METODA PENELITIAN	24
3.1 Desain Penelitian	24
3.2 Metode Penelitian	25
3.3 Lokasi dan Waktu penelitian	25
3.4 Alat dan Bahan	26
3.4.1 Alat	26
3.4.2 Bahan	26
3.5 Cara Kerja	27
3.5.1 Persiapan Biomassa	27
3.5.2 Karakterisasi Biomassa	27
3.5.3 Pembuatan Larutan Induk	28
3.5.4 Protonasi Biomassa Alga	28
3.5.5 Perlakuan Penelitian	29
3.5.5.1 Pengaruh variasi pH larutan analit	29
3.5.5.2 Pengaruh variasi waktu kontak	30

3.5.5.3 Pengaruh variasi konsentrasi larutan analit	30
3.5.6 Penentuan kadar ion logam yang terserap	31
3.5.7 Penentuan Kadar Cr (VI)	31
3.5.8 Recovery Biomassa	32
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	33
4.1 Karakterisasi FTIR Biomassa Alga Hijau	33
4.2 Adsorpsi Ion Logam Cr (III) dan Cr (VI) dengan Variasi pH	36
4.3 Adsorpsi Ion Logam Cr (III) dan Cr (VI) dengan Variasi Waktu kontak	41
4.4 Adsorpsi Ion Logam Cr (III) dan Cr (VI) dengan Variasi Konsentrasi	44
4.5 Pengaruh Selektivitas Penyerapan Biomassa Alga	50
4.5 Recovery Biomassa	52
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	54
5.1 Kesimpulan	54
5.2 Saran	56
DAFTAR PUSTAKA	57
LAMPIRAN	62

DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
4.1.a Spektra FTIR biomassa alga tanpa protonasi	33
4.2.b Spektra FTIR biomassa alga terprotonasi	35
4.2 Adsorpsi ion logam Cr (III) dengan variasi pH	37
4.3 Adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan variasi pH	39
4.4 Adsorpsi ion logam Cr (III) dengan variasi waktu kontak	42
4.5 Adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan variasi waktu kontak	43
4.6 Adsorpsi ion logam Cr (III) dengan variasi konsentrasi	45
4.7 Adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan variasi konsentrasi	46
4.8.a Grafik linieritas isoterm langmuir ion logam Cr (III)	47
4.8.b Grafik linieritas isoterm langmuir ion logam Cr (VI)	48
4.9.a Model isoterm adsorpsi Freundlich ion logam Cr (III)	49
4.9.b Model isoterm adsorpsi Freundlich ion logam Cr (VI)	50

DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
2.2 Sifat – sifat fisika dari logam krom	13
4.1 Adsorpsi ion logam Cr (III) dengan variasi pH	37
4.2 Adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan variasi pH	39
4.3 Adsorpsi ion logam Cr (III) dengan variasi waktu kontak	42
4.4 Adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan variasi waktu kontak	43
4.5 Adsorpsi ion logam Cr (III) dengan variasi konsentrasi	44
4.6 Adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan variasi konsentrasi	46
4.7 Nilai koefisien korelasi (R) ion logam Cr (III) dan Cr (VI)	48
4.8 Pengaruh selektivitas penyerapan biomassa alga hijau	51
4.9 Recovery biomassa	52

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	Halaman
1 Gambar Biomassa Alga Hijau	62
2 Bagan Kerja	63
3 Bagan Pengukuran biosorpsi logam oleh biomassa	64
4 Bagan Kerja Variasi pH	65
5 Bagan Kerja Variasi waktu kontak	66
6 Bagan Kerja Variasi Konsentrasi	67
7. Kurva Standar Logam	68
8. Tabel Persamaan Langmuir	70
9. Tabel Persamaan Freundlich	71
10. Rumus Perhitungan	72
11. Gambar grafik serapan Cr (III) dan Cr (VI) / biomassa	73

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Seiring kota Jakarta yang semakin maju dan menuju kota megapolitan yang mengakibatkan jumlah penduduk semakin meningkat, yang secara bersamaan juga meningkatkan aktivitas masyarakatnya pada berbagai bidang, khususnya pada bidang industri. Hal ini mengandung resiko menurunnya kualitas lingkungan sekitarnya. Perairan Jakarta khususnya pada Teluk Jakarta merupakan tempat bermuaranya berbagai sungai besar atau kecil, tempat penampungan air buangan industri dan rumah tangga, serta merupakan tempat buangan sampah kota, yang secara terus-menerus mengalami pencemaran berkesinambungan. Salah satu buangan atau sampah yang dapat menyebabkan pencemaran adalah logam berat yang dihasilkan dari limbah industri dan rumah tangga.

Sumber pencemaran logam berat dihasilkan dari berbagai industri, antara lain industri tekstil, pelapisan logam, baterai, cat dan industri baterai (Haryadi, 1996). Logam berat yang dihasilkan oleh industri tersebut yaitu, seperti kadmium, timbal, nikel, tembaga, arsen dan krom yang dapat menimbulkan dampak negatif bagi lingkungan dan makhluk hidup.

Salah satu proses industri yang menyumbangkan logam berat tertinggi adalah industri pelapisan logam, dimana pada proses pelapisan logam,

limbah yang dihasilkan didapat dari berbagai proses yaitu proses pembersihan, penyepuhan, dan pencucian. Industri pelapisan logam tersebut belum menggunakan pengolahan limbah yang memadai, melainkan hanya menggunakan bak penampung sebagai tempat pembuangan limbah sementara. Selanjutnya limbah hasil industri tersebut di buang ke perairan dan menuju ke laut, dan logam berat tersebut masuk ke dalam perairan dan mengendap pada sedimen, sementara pada sedimen tersebut banyak terdapat makhluk hidup yang tumbuh antara lain, kerang, udang, ikan dan biota laut lainnya, yang secara langsung maupun tidak langsung logam berat tersebut akan teradsorp pada biota-biota yang terdapat pada perairan. Tingginya kandungan logam berat pada perairan akan diikuti oleh peningkatan kadar logam berat dalam organisme seperti udang, kerang dan biota laut lainnya. Selanjutnya pemanfaatan organisme ini sebagai bahan makanan akan dapat membahayakan kesehatan manusia.

Oleh karena itu diperlukan pengembangan lebih lanjut tentang penanganan limbah logam berat tersebut. Salah satu cara yang sedang dikembangkan adalah dengan menggunakan biomassa alga sebagai adsorben logam berat. Alga dalam bentuk sel mati (biomassa) diketahui memiliki kemampuan yang cukup tinggi untuk mengadsorpsi ion - ion logam. Hasil penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa gugus fungsi yang terdapat dalam alga mampu melakukan pengikatan dengan ion logam, gugus fungsi tersebut adalah gugus karboksil, sulfidril, amino, imidazol, sulfat dan

sulfonat yang terdapat di dalam dinding sel dan sitoplasma (Sinly evan putra, 2006)

Biomassa (sel mati) dari beberapa spesies alga efektif untuk menghilangkan ion-ion logam dari lingkungan perairan maupun dari biota yang tercemar logam berat (Greene dkk,1986; Mahan dkk,1989; Harris dan Ramelow,1990). Harris dan Ramelow(1990) telah meneliti kemampuan biomassa alga dari spesies *C. Vulgaris* dan *S. Quardriqauda* untuk menyerap ion-ion logam : Ag,Cu,Cd dan Zn. Zhao,dkk(1994) meneliti kemampuan alga spesies *C.prolitera* dan *P.pavonica* untuk menyerap ion-ion logam toksik di dalam air.

Dalam pengelolaan limbah industri yang mengandung ion logam berat, pemanfaatan biomassa alga baik dalam bentuk biomassa bebas maupun yang termodifikasi sebagai biosorben efektif dapat dilakukan, karena metode ini sangat efisien, biaya relatif murah, hasil samping tidak berbahaya, biosorben dapat diregenerasi dan ion logam yang teradsorpsi dapat di-recovery kembali (Kratochvil dan Volesky, 1998).

Alga merupakan tumbuhan utama yang menghuni lingkungan air, baik tawar maupun air laut. Alga mungkin terbentuk secara alami tetapi dengan adanya nutrisi yang ditambahkan oleh manusia akan menyebabkan pertumbuhan alga yang berlebihan. Hal tersebut disebabkan oleh masuknya unsur - unsur hara atau nutrisi tanaman yang berasal dari buangan hara yang mencapai badan air, seperti fosfat dan nitrogen merupakan senyawa dasar pada tumbuhan sebagai sumber makanan. Akibatnya dapat menimbulkan

eutrofikasi, yaitu "alga bloom" pertumbuhan alga yang sangat pesat sehingga menutupi seluruh lapisan permukaan perairan. Pada musim kemarau pertumbuhan alga akan sangat pesat. Oleh karena itu alga tersebut dimanfaatkan sebagai biosorben logam berat dalam rangka untuk meminimalisasi pencemaran perairan oleh logam berat (Saefumillah, 2003).

1.2 Perumusan Masalah

Pemisahan logam-logam berat pada perairan dengan cara fisika dan kimia belum memenuhi kriteria efektif dan efisien, sehingga perlu dikembangkan sistem pengolahan dengan menggunakan mikroorganisme mati. Mikroorganisme alga dapat menyerap logam-logam berat dari lingkungan. Dari hasil penelitian sebelumnya, penelitian studi awal pemanfaatan alga hijau sebagai biosorben ion logam Cd^{2+} , Zn^{2+} dan Cr^{3+} (Wulandari wanti, 2007). Berdasarkan hasil penelitian tersebut maka kali ini akan dipelajari biosorpsi logam Cr (III) dan Cr (VI) melalui simulasi di laboratorium dengan menggunakan variasi jumlah biomassa, pH awal, konsentrasi logam berat serta adanya protonasi kimiawi terhadap biomassa alga yaitu dengan menambahkan HCl, pada perlakuan awal terhadap alga sehingga akan dilihat adanya perbedaan besarnya daya adsorpsi oleh alga yang diprotonasi dan alga yang tidak diprotonasi. Oleh karena itu perlu dilakukan analisa lebih lanjut mengenai proses biosorpsi ion logam Cr (III) dan Cr (VI) dengan menggunakan biomassa alga hijau yang didapat dari Situ

Agathis kampus Universitas Indonesia Depok. Sehingga dapat diketahui aplikabilitasnya sebagai biosorben komersial dimasa yang akan datang.

1.3 Hipotesa

Hipotesa-hipotesa yang dapat dikemukakan adalah sebagai berikut :

- Biomassa alga hijau dapat digunakan untuk menyerap ion logam Cr (III) dan Cr (VI)
- Penyerapan logam oleh biomassa dipengaruhi oleh konsentrasi awal logam Cr (III) dan Cr (VI), pH dan waktu kontak biomassa terhadap larutan logam.
- Penambahan HCl untuk protonasi biomassa, pada awal perlakuan biomassa awal sebelum dikontakkan dengan larutan logam krom yang diharapkan terjadi perbedaan daya adsorpsi ion logam Cr (III) dan Cr (VI).
- Biomassa dapat digunakan kembali sebagai biosorben .

1.4 Tujuan Penelitian

- Pemanfaatan biomassa alga hijau dari Situ Agathis kampus Universitas Indonesia, Depok sebagai biosorben logam berat.
- Mempelajari penyerapan ion logam Cr (III) dan ion logam Cr (VI) oleh biomassa alga hijau dan alga hijau terprotonasi
- Mengetahui efektifitas HCl yang ditambahkan pada biomassa alga hijau yang digunakan untuk mengadsorpsi Cr (III) dan Cr (VI)

- Mempelajari pengaruh beberapa parameter terhadap penyerapan logam berat yang terdapat pada larutan logam Cr (III) dan Cr (VI) oleh biomassa alga hijau
- Mempelajari selektifitas penyerapan biomassa terhadap ion logam Cr (III) dan ion logam Cr (VI) yang berada bersama dalam satu larutan.

1.5 Metode Penelitian

Penelitian kali ini menggunakan alga hijau jenis yang didapat dari situ Agathis kampus Universitas Indonesia, Depok. Prinsip yang digunakan adalah *sistem batch*, dimana biomassa dikontakkan dengan larutan logam krom selama waktu tertentu dalam suatu wadah polietilen. Variabel-variabel bebas yang digunakan pada penelitian ini adalah pH larutan logam krom, konsentrasi awal analit logam Cr (III) dan Cr (VI) dan waktu kontak larutan logam dengan biomassa. Selain itu juga dilakukan protonasi alga sebagai biosorben yaitu melalui penambahan HCl sebelum alga dikontakkan dengan larutan logam, sehingga diharapkan terjadi perbedaan daya serap yang dihasilkan dari biosorben hasil modifikasi dan biosorben tanpa modifikasi. Pengukuran logam dilakukan dengan menggunakan alat SSA (Spektrometer Serapan Atom) untuk mengukur kadar logam Cr (III) dan Spektrofotometer UV-Vis untuk mengukur kadar logam Cr (VI), FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang terkandung pada alga, dan SEM (Scanning Electron Microscopy) untuk melihat morfologi dari alga. Selain itu kapasitas suatu biomassa sebagai

adsorben dapat digambarkan dengan menggunakan kesetimbangan adsorpsi isotherm adsorpsi Langmuir dan isotherm adsorpsi Freundlich.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Alga

Alga merupakan tumbuhan utama yang menghuni lingkungan air, baik tawar maupun air laut. Disamping itu, ada pula yang hidup menempel pada tumbuhan lain khususnya yang bersel satu dan ada yang hidup pada jaringan makhluk hidup lain. Alga yang multiseluler dapat berupa benang, lembaran dan ada pula yang berbentuk menyerupai tumbuhan tingkat tinggi. Berdasarkan jenis pigmennya yang dominan, alga dibedakan menjadi empat kelas, yaitu Chlorophyta (alga hijau), Chrysophyta (alga keemasan), Phaeophyta (alga pirang/coklat) dan Rhodophyta (alga merah).

Alga hijau merupakan kelompok alga yang paling beragam karena ada yang bersel tunggal, koloni dan bersel banyak. Pigmen yang dimilikinya adalah klorofil yang mengandung karoten, yang banyak ditemukan di danau, kolam ataupun laut (Linnaeus, 1754).

Alga mungkin terbentuk secara alami tetapi nutrisi yang ditambahkan oleh manusia akan menyebabkan pertumbuhan alga yang berlebih. Pertumbuhan alga yang sangat pesat disebabkan oleh masuknya unsur-unsur hara atau nutrisi tanaman yang berasal dari buangan hara yang mencapai badan air, seperti fosfat dan nitrogen merupakan senyawa dasar pada tumbuhan sebagai sumber makanan. Akibat yang dapat dilihat dari eutrofikasi adalah "alga bloom" pertumbuhan alga yang pesat sehingga

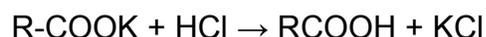
menutupi seluruh lapisan permukaan perairan, gambar alga bloom dapat di lihat pada lampiran.

Blooming pertumbuhan alga ini merupakan suatu masalah yang sangat serius bagi kualitas ekosistem air. Dampaknya keseimbangan ekosistem danau menjadi terganggu, kandungan oksigen terlarut menjadi sangat rendah, sejumlah spesies alga dapat bersifat toksik bagi makhluk hidup seperti ikan, air danau menjadi sangat berbau dan secara estetis air dan lingkungan danau menjadi tidak menyenangkan dan nyaman bagi kegiatan rekreasi (Saefumillah, 2003).

2.2 Protonasi Alga

Protonasi adalah proses penambahan ion H^+ , dimana biasanya digunakan larutan yang bersifat asam misalnya HCl, yang berfungsi untuk merubah sisi aktif yang terdapat pada biomassa alga hijau dan menghomogenkan sisi aktif biomassa alga yang dapat berinteraksi dengan proton (H^+), dimana sebelumnya diduga terdapat ion – ion natrium dan kalium maupun ion – ion yang lainnya pada biomassa alga hijau tersebut. Proses protonasi alga menggunakan larutan HCl dimana HCl merupakan larutan elektrolit sehingga ketika dilarutkan akan mudah terionisasi menjadi H^+ dan Cl^- . Penambahan H^+ diharapkan akan memprotonasi sisi aktif biomassa alga hijau.

Contoh reaksi pertukaran ion pada saat proses protonasi alga:



Pada pH rendah (pH dibawah 3) permukaan biomassa secara keseluruhan menjadi bermuatan positif atau kurang negatif, karena terjadinya protonasi gugus-gugus fungsional, melalui pasangan elektron bebasnya sehingga kation Cr (III) relatif sulit berinteraksi dengan biomassa, berakibat daya serap biomassa rendah (Mawardi, 2008). Sebaliknya pada pH rendah, gugus-gugus terprotonasi dapat berinteraksi elektrostatis dengan ion Cr (VI), yang dalam larutan terdapat dalam bentuk spesies anion HCrO_4^- , CrO_4^{2-} dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, semakin tinggi pH, pusat aktif berupa gugus amina, amida, karbonil akan cenderung netral, sementara gugus karboksil akan cenderung bermuatan negatif (membentuk ion karboksilat), sehingga kation logam yang terserap semakin meningkat, kemudian relatif konstan saat tercapai kesetimbangan, dimana pusat aktif telah jenuh dengan logam yang terserap. Demikian sebaliknya dengan ion Cr (VI), penyerapan akan berkurang sejalan dengan berkurangnya pusat aktif yang bermuatan positif. Cr (VI) yang telah dikontakkan dengan biomassa alga yang terprotonasi selain mengalami proses biosorpsi diduga direduksi sebagian menjadi Cr (III) (Mawardi, 2008)

2.3. Logam Berat

Logam berat adalah logam yang memiliki nomor atom antara 22 sampai 92, terletak dalam periode tiga sampai tujuh yang terdapat dalam susunan berkala. Logam berat adalah semua jenis logam yang memiliki berat jenis lebih besar dari 5 g/cm^3 , sedangkan yang mempunyai berat jenis kurang dari 5 g/cm^3 dikenal sebagai logam ringan. Unsur-unsur yang termasuk

dalam logam berat adalah besi, timah, kadmium, arsen, merkuri, kromium, tembaga, seng, timbal dan lain-lain (Palar, 1994).

Berdasarkan sifat kimia dan fisiknya, maka tingkat atau daya racun logam berat terhadap hewan air dapat diurutkan (dari tinggi ke rendah) sebagai berikut : merkuri (Hg), kadmium (Cd), seng (Zn), timah hitam (Pb), krom (Cr), nikel (Ni), dan kobalt(Co) (Sutamihardja dkk, 1982). Menurut Darmono (1995) daftar urutan toksisitas logam paling tinggi ke paling rendah terhadap manusia yang mengkonsumsi ikan adalah sebagai berikut : $Hg^{2+} > Cd^{2+} > Ag^{2+} > Ni^{2+} > Pb^{2+} > As^{2+} > Cr^{2+} > Sn^{2+} > Zn^{2+}$.

Logam berat menjadi berbahaya karena sistem bioakumulasi, dimana terjadi peningkatan konsentrasi unsur kimia tersebut dalam tubuh makhluk hidup sesuai piramida makanan. Akumulasi atau peningkatan konsentrasi logam berat di alam mengakibatkan konsentrasi logam berat di tubuh manusia adalah yang tertinggi. Jumlah logam berat yang terakumulasi lebih cepat dibandingkan dengan jumlah yang terkresi dan terdegradasi.

2.3.1 Krom (Cr)

Krom berwarna putih, merupakan logam yang keras, digunakan sebagai pelapis logam. Krom merupakan salah satu logam berat dengan massa jenis 7,19 g/mL, mempunyai nomor atom 24 dan massa atom 51,996. Pada Tabel Periodik krom terletak pada golongan VIB, periode ke empat. Sumber utama kromium di alam yaitu senyawa chromite ($FeCr_2O$), chromic

oxide (Cr_2O_3). Kromium merupakan unsur yang tahan korosi karena unsur kromium dapat bereaksi dengan udara menjadi kromium oksida (Cr_2O_3) (Catton dan Wilkinson, 1989).

Kromium merupakan logam toksik yang mempunyai beberapa tingkat oksidasi, tetapi yang paling stabil berada di alam adalah Cr (III) dan Cr (VI). Namun Cr (VI) dianggap paling toksik karena biasanya Cr(VI) dapat berikatan dengan oksigen membentuk CrO_4^{2-} dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Cr (VI) dianggap karsinogen karena dapat menyebabkan mutagenic dan kanker (Cieslak-golonk, 1995). Cr (VI) banyak dihasilkan dari polusi hasil dari limbah industri seperti : industri tekstil, penyamakan kulit dan elektroplating. Dari proses elektroplating dihasilkan Cr (VI) mendekati angka 100 mg/L, nilai ini jauh lebih besar dari ambang batas Cr yaitu sekitar 0,05-1mg/L (Filippis dan Pallaghy, 1994).

Pada lingkungan perairan krom dapat berada dalam beberapa unsur (Rai, dkk, 1987). Untuk unsur utama Cr (III) dan Cr (VI) terlarut, keberadaannya di lingkungan dipengaruhi oleh pH dan adanya materi lain di lingkungan yang dapat saling berinteraksi. Unsur krom (VI) dalam perairan mempunyai kelarutan tinggi dan bersifat sangat toksik, korosif serta karsinogenik karena dapat membentuk kompleks makromolekul dalam sel. Unsur krom (III) atau Cr^{3+} diperlukan dalam jumlah kecil untuk metabolisme gula pada manusia, kurang toksik dibandingkan dengan krom (VI), dan bersifat tidak korosif (Wikipedia, Oktober 2008). Namun keracunan dapat disebabkan oleh unsur kromium berupa iritasi pada kulit dan mata, gangguan

pencernaan, gangguan hati, gangguan ginjal, dan gangguan pembentukan darah (Baroto, 2006)

Tabel 2.2 sifat fisika dan kimia Kromium

No	Spesifikasi	Kromium (Cr)
1	Nomor atom	24
2	Nomor massa	52
3	Elektronegativitas	1,66 g/mol
4	Berat jenis	7,15 g/cm ³
5	Titik didih	2944 K
6	Titik lebur	2180 K
7	Jari-jari atom	1,30 Å
8	Ionisasi	652 kJ/mol

sumber : <http://hg.seopart.com/dir/id.2wikipedia.2eorg/wiki/kromium>

2.4 Biosorpsi Logam

Biosorpsi logam berat oleh mikroorganisme dapat terjadi melalui dua proses, yaitu proses biosorpsi pasif (adsorpsi) dan proses biosorpsi secara aktif (absorpsi) (White et al, 1995). Biomassa yang biasanya digunakan untuk proses biosorpsi yaitu alga, jamur, dan bakteri. Namun proses biosorpsi yang dimaksud dalam penelitian ini adalah proses penyerapan logam yang tidak

tergantung pada metabolisme, terutama terjadi pada permukaan dinding sel dan permukaan eksternal lainnya, melalui mekanisme kimia dan fisika, misalnya pertukaran ion, pembentukan kompleks dan adsorpsi, yang secara keseluruhan disebut biosorpsi (Gadd dan white, 1993; Gadd, 1992; Hancock , 1996). Proses biosorpsi terjadi sebagai konsekuensi dari interaksi antara situs yang bermuatan negatif pada permukaan dinding sel mikroorganisme dan komponen eksopolimer lainnya dengan ion logam yang bermuatan positif atau melalui reaksi antara agen pengompleks ekstraselluler dengan ion logam (Tebo, 1995).

Mekanisme Proses Biosorpsi

Cara pengambilan (adsorpsi) logam berat oleh biomassa dapat dibagi dua yakni :

1. Passive uptake (adsorpsi tidak bergantung metabolisme)

Proses ini terjadi ketika ion logam berat terikat pada dinding sel biosorben yang terjadi pada biomassa alga mati. Mekanisme *passive uptake* dapat dilakukan dengan dua cara, pertama dengan cara pertukaran ion di mana ion pada dinding sel digantikan oleh ion-ion logam berat dan kedua adalah pembentukan senyawa kompleks antara ion-ion logam berat dengan gugus fungsional seperti karbonil, amino, thiol, hidroksi, fosfat, dan hidroksi-karboksil secara bolak balik dan cepat.

2. Aktif uptake (adsorpsi bergantung pada metabolisme)

Mekanisme masuknya logam berat melewati membran sel sama dengan proses masuknya logam esensial melalui sistem transpor membran yang terjadi pada alga hidup, hal ini disebabkan adanya kemiripan sifat antara logam berat dengan logam esensial dalam hal sifat fisika-kimia secara keseluruhan. Proses *aktif uptake* pada mikroorganisme dapat terjadi sejalan dengan konsumsi ion logam untuk pertumbuhan dan akumulasi intraselular ion logam.

Kelompok utama biopolymer yang sangat berperan dalam proses pengikatan ion logam oleh biomassa adalah protein, polisakarida dan asam nukleat (Hughes, 1990). Peptida dan protein mengandung gugus fungsi yang dapat berfungsi sebagai ligan dalam mengikat kation logam, sedangkan polisakarida merupakan komponen utama penyusun biomassa seperti glikopeptida, chitosan dan chitin (Mawardi, 2008)

2.5 Jenis Interaksi pada Biosorpsi Logam oleh Mikroorganisme

Terdapat tiga tipe interaksi antara ion logam dengan biomassa, yaitu : Interaksi ionik, interaksi polar dan interaksi campuran.

Interaksi ionik adalah interaksi yang terjadi antara kation logam dengan gugus anion dengan makromolekul pada permukaan dinding sel. Interaksi tersebut mirip dengan interaksi dalam resin penukar kation,

kekuatan dan kespesifikannya tergantung pada jari - jari ion dan muatan logam, derajat ionisasi anion makromolekul pada pH operasional dan persaingan dari muatan positif tertentu dalam polimer (Hancock, 1996)

Interaksi polar adalah interaksi ion dipol antara kation logam dengan gugus polar seperti $-OH$, $-NH_2$ dan $C=O$ yang terdapat pada polisakarida penyusun dinding sel mikroorganisme. Gugus fungsi tersebut dapat membentuk ikatan kovalen koordinasi dengan ion logam transisi. Kekuatan gugus-gugus tersebut sama baiknya dengan gugus bermuatan negatif. Pembentukan ikatan kovalen koordinasi tergantung pada kemampuan beberapa gugus khelat dalam makromolekul.

Interaksi campuran adalah interaksi gabungan antara interaksi ionik dengan interaksi polar. Protein penyusun gugus aktif, yang dapat mengikat logam melalui ujung amino dan karboksilat atau melalui rantai polipeptida yang terprotonasi. Maka interaksi - interaksi dengan kation-kation logam menjadi sangat kuat dan spesifik. Beberapa protein yang terdapat di permukaan sel atau protein yang merembes dari membran atau sitoplasma sel-sel mati yang dapat mengikat kation dengan cara ini. Suatu ikatan logam yang lebih spesifik oleh protein terjadi karena adanya gugus thiol ($-SH$) dalam residu sistein. Kerumunan $-SH$ yang terdapat dalam metallothionin, membentuk ikatan kovalen koordinasi yang kuat dan spesifik dengan beberapa logam toksik (Butt dan Ecker, 1987).

2.6 Adsorpsi

Proses adsorpsi atau penyerapan adalah suatu proses permukaan dimana suatu molekul gas atau larutan yang disebut adsorbat terikat di dalam suatu padatan yang disebut adsorben. Proses pengikatan ion-ion logam yang terdapat pada larutan logam dengan menggunakan alga berlangsung melalui beberapa cara, seperti : pertukaran ion, pembentukan kompleks dan adsorpsi (Harris dan Ramelow, 1990).

Penyerapan ion-ion logam pada permukaan sel mikroorganisme dapat digambarkan melalui kurva Freundlich atau Langmuir, menggunakan data-data konsentrasi logam yang terikat dan yang masih terdapat dalam larutan, namun yang paling umum digunakan adalah isoterm Langmuir (Hughes dan Poole, 1990).

2.6.1 Adsorpsi Isotherm Freundlich

Persamaan adsorpsi isoterm Freundlich merupakan persamaan yang menunjukkan hubungan antara jumlah zat yang terserap dengan konsentrasi zat dalam larutan, yang dinyatakan dengan persamaan :

$$m = kc^{1/n}$$

Persamaan adsorpsi isoterm Freundlich diatas dapat ditulis dalam bentuk persamaan linier, yaitu:

$$\log m = \log k + \frac{1}{n} \log c$$

dimana :

- m adalah jumlah zat yang terserap per gram zat penyerap
- c adalah konsentrasi zat terserap saat setimbang
- k dan n adalah tetapan.

Dengan mengukur m sebagai fungsi c dan membuat hubungan antara log m dan log c, maka nilai n dan k dapat ditentukan dari derajat kemiringan atau tetapan zat terserap terlalu tinggi.

2.6.2 Adsorpsi Isoterm Langmuir

Isoterm adsorpsi Langmuir menjelaskan bahwa permukaan penyerap dalam hal ini biomassa alga hijau terdapat sejumlah tertentu situs aktif yang sebanding dengan luas permukaan penyerap. Pada setiap situs aktif hanya satu molekul yang dapat diserap, sehingga dengan memperbesar konsentrasi zat terserap (ion logam krom) yang berinteraksi dengan biomassa yang beratnya tetap akan menghasilkan serapan logam yang akan meningkat secara linier sampai konsentrasi tertentu (Oscik, 1982).

proses penyerapan dapat dinyatakan dengan suatu persamaan kimia.

jika zat yang terserap adalah suatu gas, persamaan sbb:

$$a = \frac{a_m kc}{1 + kc}$$

Persamaan adsorpsi Isoterm Langmuir diatas dapat ditulis dalam bentuk persamaan linier, yaitu:

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

dimana :

- a adalah miligram (mmol) logam yang terserap per gram biomassa kering
- k adalah konstanta kesetimbangan (afinitas serapan)
- c adalah konsentrasi ion bebas saat setimbang (mg/L)
- a_m adalah miligram (mmol) logam terserap pada keadaan jenuh atau kapasitas maksimum, dalam mg/g atau mmol/g.

Apabila penyerapan melibatkan situs penyerap tunggal maka bila kurva c/a diplot terhadap c akan diperoleh kurva linier, sehingga konstanta afinitas serapan (k) dan kapasitas maksimum (a_m) dapat ditentukan dari *slope* dan *intersep*.

2.7 Spektrometer Serapan Atom (SSA)

Instrumen spektrofotometer serapan atom (SSA) banyak digunakan untuk menentukan konsentrasi ion logam yang rendah. Sampel yang

digunakan dalam bentuk cair, tanpa ada endapan atau suspensi. Sampel dalam bentuk larutan yang mengandung logam tersebut dimasukkan kedalam nyala sebagai suatu aerosol, yaitu suatu kabut yang terdiri dari tetesan halus. Ketika butiran-butiran larutan tersebut maju melewati nyala, pelarutnya menguap, dan dihasilkan bintik-bintik halus dari materi berupa partikel. Zat padat itu kemudian akan berdisosiasi sebagian untuk menghasilkan ion-ion logam

Pengukuran dalam SSA berdasarkan pada penyerapan radiasi oleh atom yang berada dalam keadaan dasar. Setelah atom-atom berada dalam keadaan dasar ini menyerap energi dari sinar yang dipancarkan dengan panjang gelombang yang sesuai, energi ini digunakan untuk mengubah atom dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi.

Pada SSA, sinar dengan panjang gelombang yang sesuai dilewatkan suatu nyala yang mengandung unsur-unsur yang diukur. Perbedaan antara afinitas sinar mula-mula dengan interaksi sinar yang diteruskan sesuai dengan nilai serapan yang diterima oleh unsur tersebut yang besarnya berbanding lurus dengan konsentrasi unsur yang mengabsorpsi sinar tersebut.

2.8 Spektrofotometer Ultra Violet-Visible (UV-Vis)

Semua molekul dapat menyerap radiasi dalam daerah UV-Vis karena mengandung elektron, yang dapat dieksitasikan ke tingkat energi yang lebih tinggi. Energi radiasi yang besar berbanding terbalik dengan panjang gelombang.

Elektron dalam suatu ikatan kovalen tunggal terikat dengan kuat, dan diperlukan radiasi berenergi tinggi atau panjang gelombang pendek, untuk eksitasinya. Elektron pada ikatan tunggal bereksitasi dari σ - σ^* , sedangkan elektron dalam ikatan rangkap dua dan tiga memiliki elektron π yang dapat dieksitasikan ke tingkat π^* . Energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi π - π^* lebih kecil dibandingkan dengan σ - σ^* , karena ikatan π lebih lemah dibandingkan dengan ikatan σ sehingga panjang gelombang yang dihasilkan lebih panjang. Molekul yang mempunyai elektron non bonding (n) dapat tereksitasi ke tingkat π^* maupun σ^* .

Berdasarkan hukum Lambert-Beer, absorbansi berbanding lurus dengan konsentrasi sesuai dengan persamaan :

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

Keterangan : A = Absorbansi

$$\varepsilon = \text{Absorptivitas Molar (M}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$$

b = Tebal Kuvet (cm)

C = Konsentrasi larutan (M)

Radiasi yang dilewatkan pada suatu sampel ada yang diserap dan ada diteruskan. Logaritme daya radiasi yang diserap per daya radiasi yang diteruskan merupakan nilai absorbansi. (Skoog & Leary, 1992) secara sederhana, spektrofotometer UV-Vis terdiri dari komponen pokok, yaitu sumber radiasi (lampu hidrogen, lampu deuterium, atau wolfram), wadah sampel berupa kuvet (kuarsa, kaca, atau plastik dengan ketebalan $b = 1$ cm), monokromator, detektor, dan rekorder.

2.9 FTIR (Fourier Transform Infrared)

Pengukuran FTIR berdasarkan analisis spektrum serapan di daerah Inframerah. FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang terkandung dalam suatu senyawa. FTIR merupakan hasil suatu pengembangan dari spektrofotometri inframerah yang dilengkapi dengan interferometer yang berfungsi sebagai pemisah dua berkas sinar yang saling berinteraksi di dalam ruang. Diantara dua cermin dipasang pembagi berkas yang berasal dari luar. Berkas tersebut sebagian direfleksikan menuju cermin tetap dan sebagian lainnya diteruskan menuju cermin bergerak. Setiap berkas kemudian direfleksikan kembali ke arah pembagi berkas. Sebagian kembali

dan sebagian lagi diteruskan. Sehingga bagian berkas yang telah melewati baik cermin tetap maupun bergerak, akan mencapai detektor. Sementara bagian lainnya dilewatkan kembali ke sumber sinar. Berkas sinar yang dilewatkan tegak lurus terhadap sinar masuk.

Alat spektrofotometer IR terdiri dari lima komponen pokok, yaitu sumber sinar (nernst Glower, glowbar dari silikon karbida dan kawat nikrom), tempat sampel, monokromator (menggunakan kisi pendispersi atau prisma yang dibuat dari NaCl, KBr, CsBr, dan LiF), detektor, dan rekorder.

Pemilihan FTIR sebagai salah satu instrumen yang digunakan dalam penelitian ini yaitu atas dasar kemampuan FTIR untuk mengetahui gugus fungsional dari senyawa yang ada. Penggunaan FTIR pada penelitian ini sebagai dasar karakterisasi dari alga hijau.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Desain Penelitian

Sampel alga yang digunakan pada penelitian ini berasal dari alga hijau yang ada di Situ Agathis kampus Universitas Indonesia, Depok. Sampel alga yang didapat selanjutnya dicuci dengan aquades lalu disaring dan disentrifuse selanjutnya dikeringkan dengan menggunakan oven, alga dikontakkan dengan larutan pemodifikasi yaitu larutan HCl 0,1 M yang berfungsi untuk memprotonasi alga sehingga diharapkan alga yang terprotonasi akan memiliki daya adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan dengan alga yang tidak di protonasi dengan HCl. Selanjutnya alga dikontakkan dengan larutan ion logam Cr (III) dan Cr (VI) dengan menggunakan *sistem batch*, alga yang telah terprotonasi selanjutnya digunakan untuk proses ion logam Cr (III) dan Cr (VI). Untuk mengetahui kemampuan biomassa dalam menyerap logam berat dilakukan dengan Spektrometer Serapan Atom (SSA) nyala udara asetilen dan Spektrofotometer UV-Vis, kapasitas suatu biomassa sebagai absorben dapat digambarkan dengan kesetimbangan isotherm adsorpsi Langmuir dan Freundlich, dan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada biomassa alga maka dilakukan pengukuran dengan menggunakan FTIR.

3.2 Metode Penelitian

Prinsip yang digunakan pada penelitian ini adalah *Sistem Bacth*, dimana biomassa dikontakkan dengan larutan ion logam Cr (III) dan Cr (VI). Variabel-variabel bebas yang digunakan dalam penelitian ini adalah tingkat keasaman pH larutan krom, konsentrasi logam Cr (III) dan Cr (VI), waktu kontak antara larutan krom dengan biomassa dan modifikasi alga dengan menggunakan HCl yang berfungsi untuk memprotonasi alga. Pengukuran kadar logam dilakukan dengan SSA nyala udara asetilen dan spektrofotometer UV-Vis, kapasitas suatu biomassa sebagai adsorben dapat digambarkan dengan kesetimbangan isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich.

3.3 Lokasi dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan dilaboratorium kimia lantai III, Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Depok. Dimulai pada bulan Agustus hingga November 2008

3.4 Alat dan Bahan

3.4.1 Alat

Peralatan yang digunakan antara lain peralatan gelas (Labu ukur, erlenmeyer, pipet *volume*, gelas piala, dll), pH meter (Metrohm, tipe 774), timbangan analitik (Radwag, tipe was 220/C/2), kertas saring Whatman kualitatif, Magnetic stirrer, oven, Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS), Spektrofotometer UV-Vis, Fourier Transform Infrared (FTIR), dan Scanning Electron Microscopy (SEM).

3.4.2 Bahan

Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, asam klorida (HCL), asam sulfat (H_2SO_4), aseton, asam nitrat (HNO_3), amonium hidroksida (NH_4OH), 1,5 Diphenylcarbazide, dan aqudest bebas ion.

3.5 Cara Kerja

3.5.1 Persiapan Biomassa

Biomassa alga diambil dalam jumlah yang cukup dari Situ Agathis kamous Universitas Indonesia Depok, selanjutnya alga dibawa ke laboratorium kimia untuk dicuci dengan aquadest dan disaring dengan kertas saring Whatman kualitatif. Proses pencucian diulangi dengan menggunakan aquadest dan disentrifugasi untuk memisahkan air dan biomassa alga . Setelah fasa air dibuang, biomassa dikumpulkan dalam cawan porselin, lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam hingga kering, kemudian dihaluskan dengan mortar, dihomogenkan dan disimpan pada suhu 4°C agar tetap kering sampai siap digunakan.

3.5.2 Karakterisasi Biomassa

Sebelum dilakukan pengontakkan biomassa dengan larutan logam, maka dilakukan uji karakterisasi gugus fungsi dalam biomassa dengan Fourier Transform Infrared (FTIR). Selain itu dilakukan pula pengukuran Scanning Electron Mycroscopy (SEM) untuk mengetahui bentuk morfologi permukaan dari matrik biomassa alga.

3.5.3 Pembuatan Larutan Induk Logam Cr (III) dan Cr (VI)

a. Larutan krom (III)

Larutan induk Cr (III) 1000 mg/L, dibuat dengan cara melarutkan 7,6920 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dengan aquadest sampai volum 1000 mL

(Bahrizal, 2003)

b. Larutan krom (VI)

Larutan induk Cr (VI) 1000 mg/L, dibuat dengan cara melarutkan 5,7733 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dengan aquadest sampai Volum 1000 mL. (Standar Method, 2003)

3.5.4 Protonasi Biomassa Alga

Protonasi biomassa alga dilakukan dengan menggunakan larutan HCl 0,1 M, dimana tujuan modifikasi ini adalah untuk memprotonasi alga sehingga diharapkan biomassa alga tersebut akan mengalami perubahan situs aktif pada pH yang rendah dan dapat mengadsorp logam Cr (VI).

Kurang lebih 1 gram biomassa ditempatkan secara terpisah dalam gelas piala volume 50 mL dan dibasahkan dengan 10 mL HCl 0,1 M. Kemudian campuran biomassa dan zat yang telah diasamkan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama satu malam. Biomassa kering yang sudah

diprotonasi kemudian dicuci dengan 20 mL aquadest untuk menghilangkan sisa asam yang tidak bereaksi. Biomassa terprotonasi selanjutnya dikeringkan pada suhu 60°C selama kurang lebih 3-4 jam, biomassa terprotonasi dicuci kembali dengan 20 mL aquades untuk benar - benar menghilangkan sisa asam yang tidak bereaksi, kemudian biomassa terprotonasi dikeringkan kembali pada suhu 60°C selama 3 – 4 jam, selanjutnya biomassa diletakkan di desikator hingga siap akan dipergunakan .

3.5.5 Perlakuan Penelitian

Biomassa dicampurkan dengan larutan ion logam Cr (VI) dan Cr (III) yang mempunyai konsentrasi tertentu, volume, pH tertentu dalam erlenmeyer 100 mL, pengaturan pH menggunakan larutan asam nitrat (HNO_3) 0,1 M dan amoniak (NH_4OH) 0,1 M.

3.5.5.1 Pengaruh pH Awal Larutan Analit

Masing-masing 25 mL larutan logam dengan konsentrasi 10mg/L yang dibuat dari masing-masing larutan induk dan pHnya diatur, sebagai berikut:

Larutan Cr (III) : 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 dan 10

Larutan Cr (VI) : 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 dan 10

Masing-masing larutan dicampur dengan 100 mg biomassa dalam erlenmeyer 100 mL, kemudian distirer selama 60 menit, selanjutnya dicari optimum penyerapannya.

3.5.5.2 Pengaruh Waktu Kontak

Masing-masing 25 mL larutan logam Cr (VI) dan Cr (III) pada konsentrasi 10 mg/L dengan pH optimum dalam erlenmeyer 100 mL, kemudian distirer dengan waktu kontak 10, 30, 40, 60, 90 dan 120 menit.

3.5.5.3 Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan Analit

Masing-masing 25 mL larutan logam dengan konsentrasi sebagai berikut :

Larutan Cr (III) : 1, 5, 10, 50, 80, dan 100 mg/L

Larutan Cr (VI) : 1, 5, 10, 50, 80, dan 100 mg/L

Larutan tersebut dibuat dengan cara mengencerkan larutan induk Cr (III) dan Cr (VI) 1000 mg/L, pada pH optimum masing-masing, lalu dicampurkan

dengan 25 mg biomassa dalam erlenmeyer 100 ml, kemudian distirer selama 60 menit.

3.5.6 Penentuan Kadar Logam yang Terserap oleh Biomassa

Larutan analit yang telah dikontakkan dengan biomasa, selanjutnya dipisahkan dengan penyaringan. Larutan sampel yang telah tersaring kemudian diukur konsentrasinya dengan menggunakan SSA dengan nyala udara asetilen untuk mengetahui konsentrasi logam yang tidak diserap oleh biomassa atau konsentrasi pada saat setimbang.

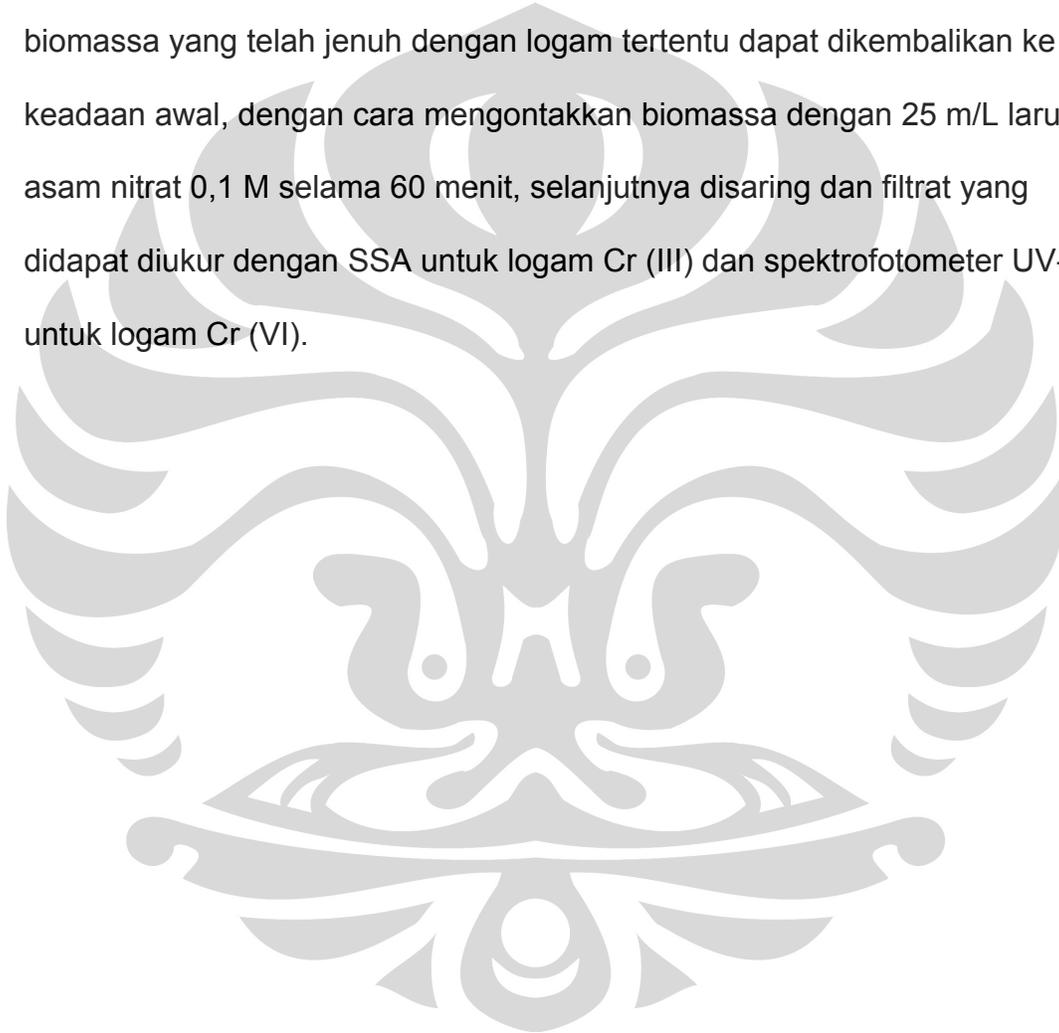
Perbedaan konsentrasi logam mula-mula (C_i) antara sebelum dan sesudah perlakuan merupakan jumlah ion logam yang terserap (C_b) oleh biomassa. Hasil yang didapat dianalisa menggunakan prosedur kurva Langmuir dan Freundlich untuk menentukan kapasitas serapan maksimum.

3.5.7 Penentuan Kadar Cr (VI)

Analisis ion logam Cr (VI) pada larutan yaitu dengan cara menambahkan 1,5-diphenylcarbazine sehingga akan dihasilkan senyawa kompleks yang berwarna ungu, selanjutnya diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV pada panjang gelombang 540 nm.

3.5.8 Recovery Biomassa

Biomassa yang teradsorpsi dapat direcovery kembali dengan menggunakan *sistem batch*. Biomassa alga hijau dikontakkan dengan larutan logam. Metode ini merupakan reaksi kesetimbangan (reversibel), maka biomassa yang telah jenuh dengan logam tertentu dapat dikembalikan ke keadaan awal, dengan cara mengontakkan biomassa dengan 25 mL larutan asam nitrat 0,1 M selama 60 menit, selanjutnya disaring dan filtrat yang didapat diukur dengan SSA untuk logam Cr (III) dan spektrofotometer UV-Vis untuk logam Cr (VI).



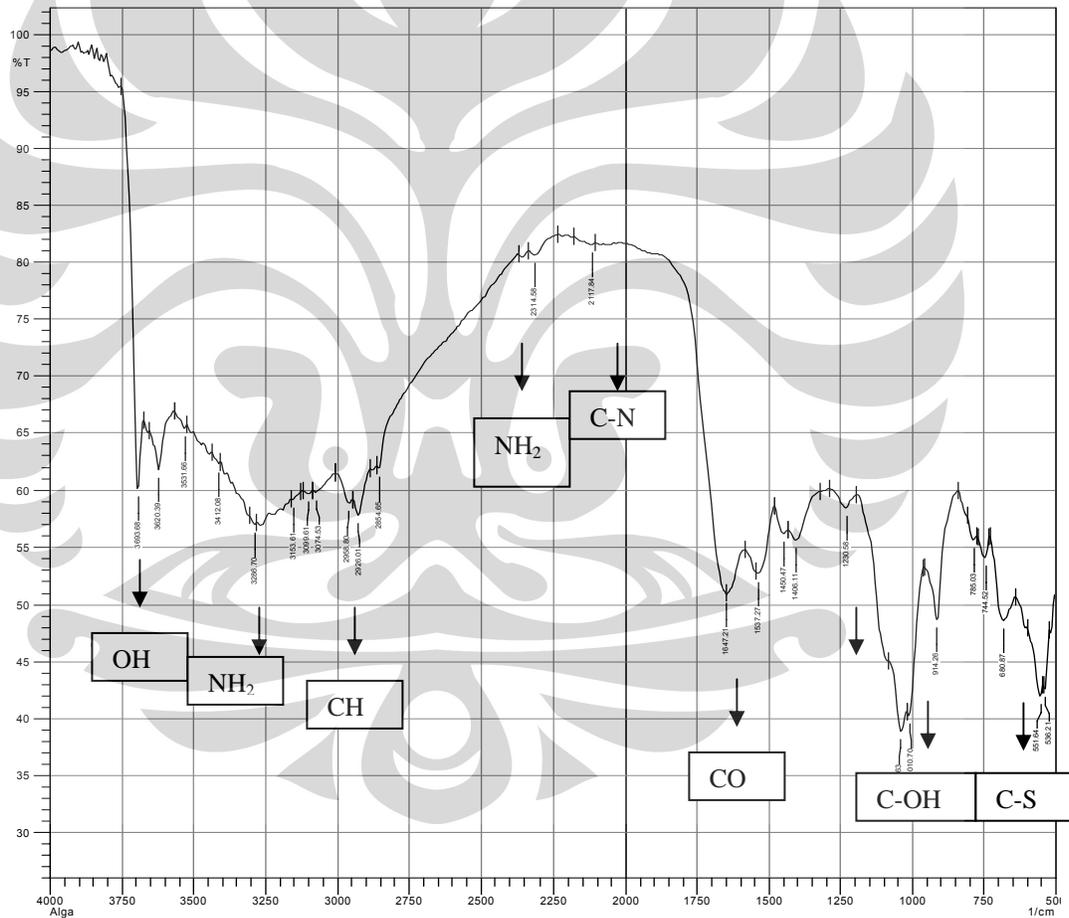
BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakterisasi FTIR Biomassa Alga Hijau

4.1.1 Karakterisasi FTIR Biomassa Alga Hijau Tanpa Protonasi

Karakterisasi gugus fungsi dalam biomassa dengan Fourir Transform nfraRed (FTIR) terlihat pada gambar 4.1 di bawah ini.

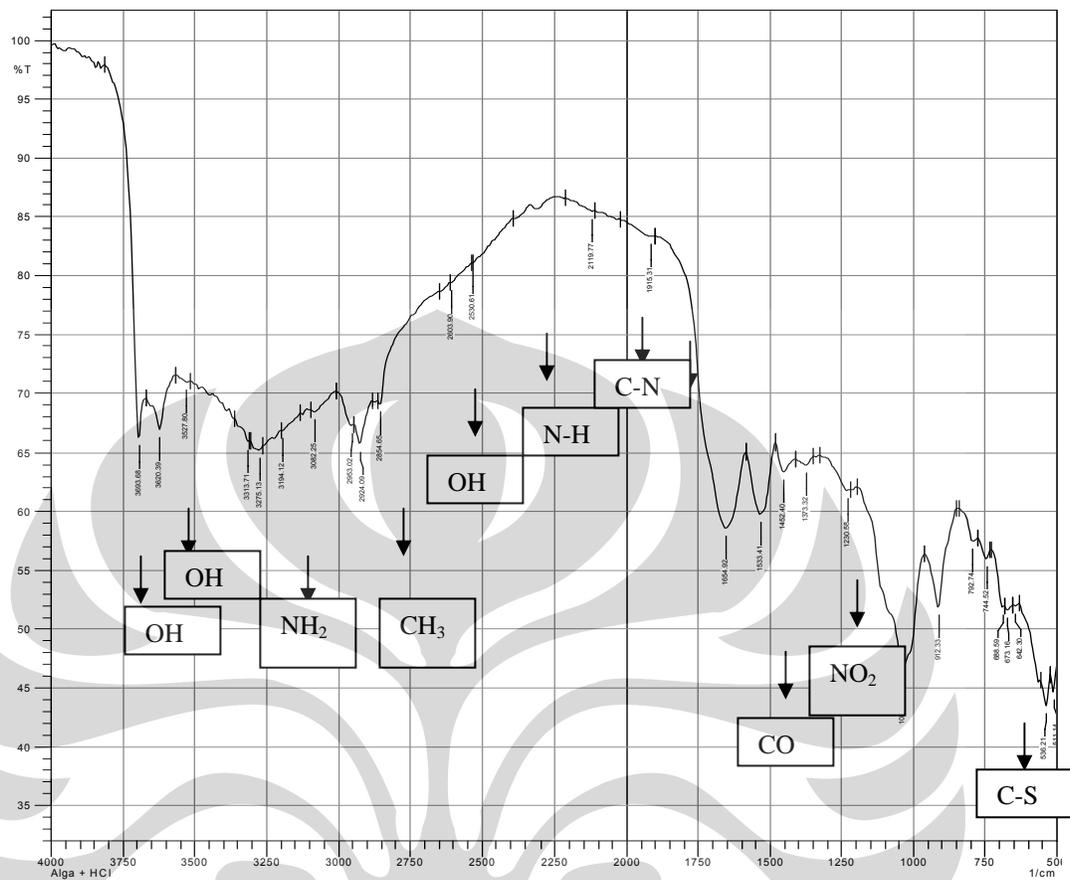


Gambar 4.1 (a) Spektra FTIR biomassa alga hijau tanpa protonasi

Spektra spektroskopi FTIR biomassa alga hijau memperlihatkan serapan pada daerah $3620,39 \text{ cm}^{-1}$ yang mewakili uluran O-H sedangkan pada daerah $3412,08 \text{ cm}^{-1}$ merupakan uluran O-H (alkohol), pada daerah $3286,70 \text{ cm}^{-1}$ mewakili uluran NH (amina primer dan amida) sedangkan pada daerah $2117,84 \text{ cm}^{-1}$ mewakili uluran C-N (amina), pita serapan pada daerah $3153,61 \text{ cm}^{-1}$ memperlihatkan uluran O-H (karboksilat) dan pada daerah $3074,53 \text{ cm}^{-1}$ memperlihatkan uluran C-H (gugus CH, CH₂, CH₃). Pita serapan yang teramati pada daerah $1647,21 \text{ cm}^{-1}$ adalah uluran C=O (karboksilat, keton, ester), sedangkan pada daerah $1039,63 \text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya C-O-H (karboksilat). Pita serapan pada daerah $914,26 \text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya uluran C-H (amina alifatik). Dan vibrasi ulur untuk rangkaian C-S muncul dalam daerah $700 - 600 \text{ cm}^{-1}$.

4.1.2 Karakteristik FTIR Biomassa Alga Hijau Terprotonasi

Karakterisasi gugus fungsi dalam biomassa alga hijau terprotonasi dengan Fourir transform Infrared (FTIR) terlihat pada gambar 4.2.



Gambar 4.1 (b) Spektra FTIR biomassa alga hijau terprotonasi

Berdasarkan spektra spektroskopi FTIR ternyata dapat dilihat bahwa unsur penyusun biomassa alga hijau dan alga hijau terprotonasi tidak didapatkan perbedaan yang signifikan, dari hasil spektra FTIR pada alga hijau terprotonasi terdapat uluran NH pada daerah serapan $2530,61 \text{ cm}^{-1}$, dan pada daerah $2603,90 \text{ cm}^{-1}$ terdapat uluran O-H, selebihnya gugus fungsi yang lain sama letak dan intensitasnya dengan gugus fungsi yang terdapat pada biomassa alga hijau tanpa protonasi.

Berdasarkan hasil spektra FTIR alga hijau maupun alga hijau terprotonasi dapat disimpulkan bahwa makromolekul unsur penyusun alga

hijau yaitu mengandung gugus karboksilat, hidroksil, amina, amida, amino, dan karboksilat.

Pada biomassa alga hijau yang dimodifikasi melalui cara protonasi dengan larutan HCl, yang berfungsi untuk menambah ion H^+ dan akan terjadi pertukaran ion dengan biomassa alga hijau sehingga diharapkan akan terdapat perbedaan yang selanjutnya akan mempengaruhi daya adsorpsi ion logam Cr (III) dan Cr (VI) ketika dikontakkan dengan biomassa alga hijau, namun dari hasil FTIR menunjukkan bahwa tidak terdapat perbedaan yang signifikan antara biomassa alga hijau tanpa protonasi dengan biomassa alga hijau yang telah diprotonasi. Hal ini menunjukkan bahwa karakterisasi biomassa alga hijau menggunakan FTIR tidak dapat memperlihatkan gugus fungsi mana saja yang telah terprotonasi.

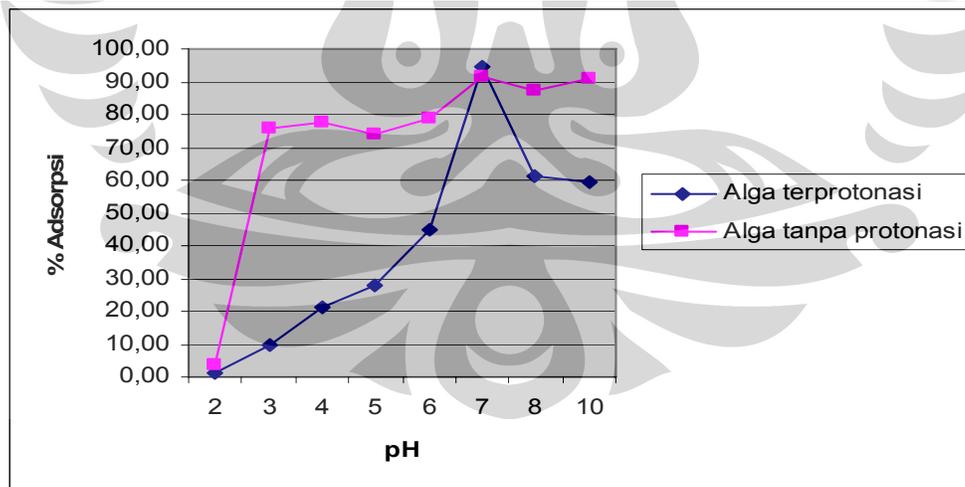
4.2 Adsorpsi Ion Logam Cr (III) dan Cr (VI) dengan Variasi pH

Adsorpsi ion logam Cr (III) dengan variasi pH dilakukan dengan 0,1 gram biomassa alga hijau terprotonasi atau biomassa alga hijau tanpa protonasi untuk digunakan mengadsorpsi masing-masing 25 mL ion logam Cr (III) dengan konsentrasi awal 10 mg/L, waktu kontak adsorpsi yaitu 60 menit dan pH divariasikan dengan variasi pH 2,3,4,5,6,7,8,9 dan 10. Selanjutnya kadar masing-masing ion logam diukur dengan AAS sementara untuk mengukur ion logam Cr (VI) diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 540 nm. Kadar ion logam yang terukur pada AAS dan UV-Vis merupakan kadar ion logam pada

kesetimbangan. Kadar ion logam yang terukur selanjutnya dimasukkan pada persamaan linier dari standar ion logam yang ada sehingga didapat konsentrasi ion logam pada saat kesetimbangan. Hasil adsorpsi ion logam Cr (III) dengan variasi pH ditampilkan pada tabel 4.1

Tabel 4.1 Adsorpsi ion logam Cr (III) dengan variasi pH

pH	Alga terprotonasi		Alga tanpa protonasi	
	% Adsorpsi	Adsorpsi Cr/biomassa (mmol/g)	% adsorpsi	Adsorpsi Cr/biomassa (mmol/g)
2	1,51	0,0007	3,93	0,0019
3	9,46	0,0045	75,78	0,0364
4	21,20	0,0102	77,51	0,0373
5	28,11	0,0135	74,05	0,0356
6	44,69	0,0215	78,50	0,0377
7	94,68	0,0474	91,33	0,0439
8	61,27	0,0295	87,18	0,0419
10	59,42	0,0481	90,98	0,0437



Gambar 4.2 Adsorpsi ion logam Cr (III) dengan variasi pH

Adsorpsi ion logam dengan biomassa alga hijau dan alga hijau terprotonasi sangat dipengaruhi oleh pH. Dari Tabel 4.1 dan Gambar 4.1 persen adsorpsi

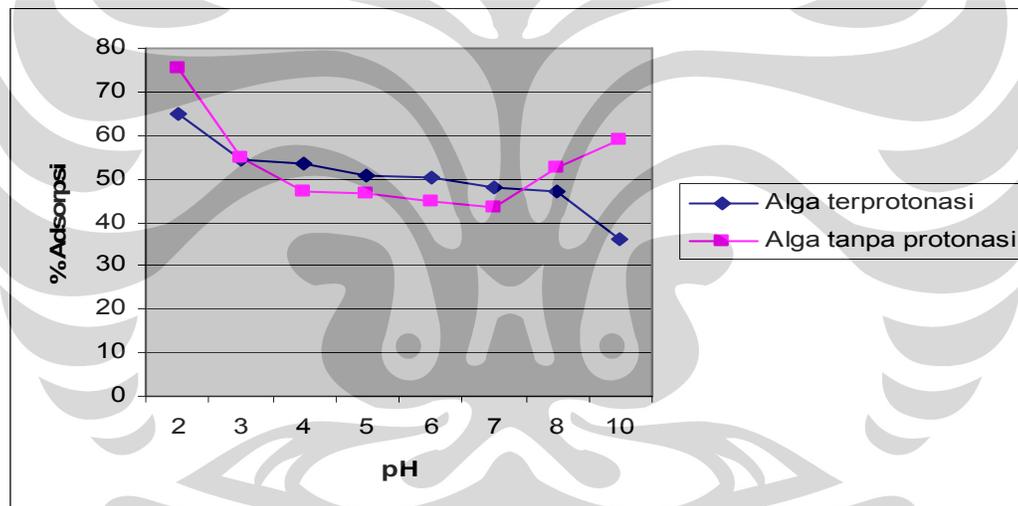
ion logam Cr (III) meningkat seiring dengan peningkatan pH, dan ketika memasuki daerah pH basa terjadi penurunan adsorpsi akibat dari peningkatan konsentrasi ion OH⁻, sehingga menyebabkan mengendapnya kation Cr³⁺. Data tersebut menunjukkan bahwa persen adsorpsi optimum ion logam Cr (III) oleh biomassa alga hijau terprotonasi terjadi pada pH 7 dengan nilai persen adsorpsi ion logam Cr (III) oleh biomassa alga terprotonasi sebesar 94,68 % dan jumlah Cr (III) terserap per gram biomassa sebesar 0,0474 mmol/g.

Sedangkan nilai persen adsorpsi optimum logam Cr (III) oleh biomassa alga hijau tanpa protonasi terjadi pada pH 7, dengan nilai persen adsorpsi ion logam Cr (III) oleh biomassa alga tanpa protonasi sebesar 91,33 % dan jumlah Cr (III) terserap per gram biomassa sebesar 0,0439 mmol/g. Semakin tinggi pH, pusat aktif berupa gugus amina, amida, karbonil akan cenderung netral, sementara gugus karboksil akan cenderung bermuatan negatif (membentuk ion karboksilat), sehingga kation logam Cr³⁺ yang terserap semakin meningkat, kemudian relatif konstan saat tercapai kesetimbangan, dimana pusat aktif telah jenuh dengan logam yang terserap.

Hal ini sesuai dengan pernyataan menurut Tebo (1995) bahwa proses biosorpsi terjadi sebagai konsekuensi dari interaksi antara situs yang bermuatan negatif pada permukaan dinding sel mikroorganisme dan komponen eksopolimer lainnya dengan ion logam yang bermuatan positif atau melalui reaksi antara agen pengompleks ekstraselluler dengan ion logam.

Tabel 4.2 adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan variasi pH

pH	Alga terprotonasi		Alga tanpa protonasi	
	% Adsorpsi	Adsorpsi Cr/biomassa (mmol/g)	% adsorpsi	Adsorpsi Cr/biomassa (mmol/g)
2	64,79	0,0311	75,59	0,0368
3	54,53	0,0262	54,67	0,0263
4	53,43	0,0257	46,88	0,0225
5	50,65	0,0244	46,51	0,0224
6	50,18	0,0241	44,73	0,0215
7	47,95	0,0231	43,21	0,0208
8	47,24	0,0227	52,75	0,0254
10	36,15	0,0174	58,95	0,0283



Gambar 4.3 Adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan Variasi pH

Berdasarkan Tabel 4.2 dan Gambar 4.2 persen adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan biomassa alga hijau terprotonasi maupun biomassa alga hijau tanpa protonasi terjadi penurunan seiring dengan kenaikan pH. Dimana dari data tersebut dapat terlihat bahwa persen adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan biomassa alga hijau terprotonasi maupun tanpa protonasi didapat nilai pH

optimum untuk adsorpsi ion logam Cr (VI) terjadi pada pH 2. Pada pH rendah (dibawah pH 3) permukaan biomassa secara keseluruhan menjadi bermuatan positif atau kurang negatif, karena terjadinya protonasi gugus fungsi, melalui pasangan elektron bebasnya, sehingga ion logam Cr (VI) yang dalam larutan terdapat dalam bentuk spesies anion HCrO_4^- , CrO_4^{2-} dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, relatif akan mudah berinteraksi dengan biomassa alga hijau, sehingga yang teradsorpsi relatif besar, dan penyerapan akan berkurang sejalan dengan berkurangnya pusat aktif yang bermuatan positif.

Pada ion logam Cr (VI) ketika dikontakkan dengan biomassa alga hijau terprotonasi ternyata menghasilkan persen adsorpsi yang lebih kecil dibandingkan dengan biomassa alga tanpa protonasi. Hal ini disebabkan pada pH rendah biomassa alga selain bisa mengadsorpsi logam juga bisa mereduksi logam. Sehingga pada proses adsorpsi logam dengan biomassa yang telah diprotonasi (pH 2) kemungkinan akan terjadi reduksi dari Cr (VI) menjadi Cr (III) sehingga logam Cr (VI) yang teradsorpsi akan lebih kecil bila dibandingkan dengan proses adsorpsi logam Cr (VI) dengan biomassa tanpa protonasi karena pada biomassa tanpa protonasi (pH 7) kemungkinan terjadi reduksi Cr (VI) menjadi Cr(III) lebih kecil sehingga logam Cr (VI) yang teradsorpsi oleh biomassa lebih tinggi nilainya, walaupun sangat sedikit pengetahuan tentang bagaimana mekanisme reduksi Cr (VI) menjadi Cr (III) oleh biomassa (Park, dkk, 2005). Dari hasil penelitian didapat efisiensi penyerapan ion logam Cr (III) dalam bentuk kation Cr^{3+} berada pada pH 7 sedangkan efisiensi penyerapan ion logam Cr (VI) dalam bentuk anion

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ berada pada pH 2, mengenai data jumlah logam Cr (III) dan Cr (VI) terserap per gram biomassa (mmol/g) dapat di lihat pada lampiran.

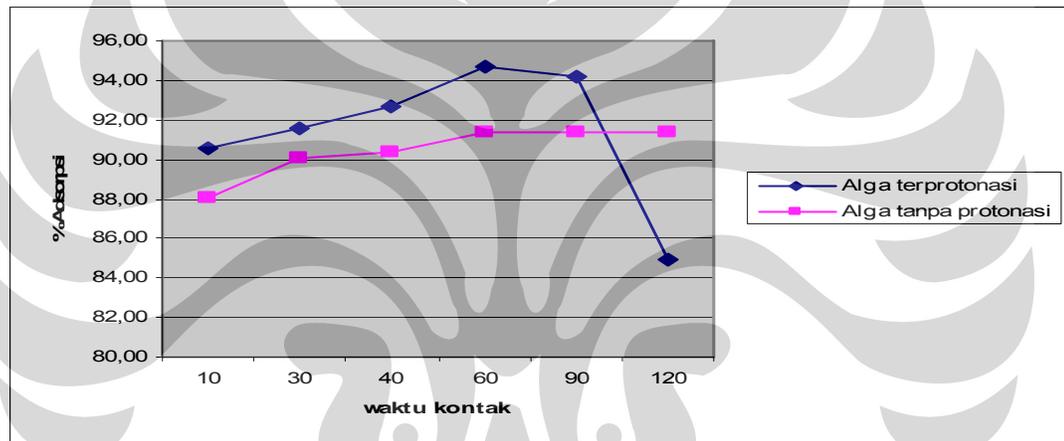
4.3 Adsorpsi Ion Logam Cr (III) dan Cr (VI) dengan Variasi Waktu

Kontak

Adsorpsi ion logam dengan variasi waktu kontak dilakukan dengan 0,1 gram biomassa alga hijau terprotonasi maupun tanpa protonasi untuk mengadsorpsi masing-masing 25 mL larutan logam Cr (III) dan Cr (VI) dengan konsentrasi awal 10 mg/L. pH yang digunakan untuk variasi waktu kontak yaitu pH optimum masing-masing logam. Waktu kontak divariasikan dengan variasi 10', 30', 40', 60', 90', 120' menit. Kadar masing-masing ion logam yang teradsorpsi di ukur dengan AAS untuk Cr (III) dan Spektrofotometer UV-Vis untuk logam Cr (VI). Kadar ion logam yang terukur merupakan kadar ion logam pada kesetimbangan fasa cair. Kadar ion logam yang terukur kemudian dimasukkan pada persamaan linier standar ion logam sehingga didapat konsentrasi ion logam saat kesetimbangan . Hasil adsorpsi ion logam Cr (III) dan Cr (VI) dengan variasi waktu kontak ditampilkan pada tabel 4.3.

Tabel 4.3 Adsorpsi ion logam Cr(III) dengan variasi waktu kontak

Waktu kontak (mnt)	Alga terprotonasi		Alga tanpa protonasi	
	% adsorpsi	Adsorpsi Cr/biomassa (mmol/g)	% adsorpsi	Adsorpsi Cr/biomassa (mmol/g)
10'	90,58	0,0436	88,05	0,0423
30'	91,61	0,044	90,03	0,0433
40'	92,63	0,0445	90,36	0,0434
60'	94,68	0,0455	91,36	0,0439
90'	94,17	0,0453	91,36	0,0439
120'	84,95	0,0408	91,36	0,0439

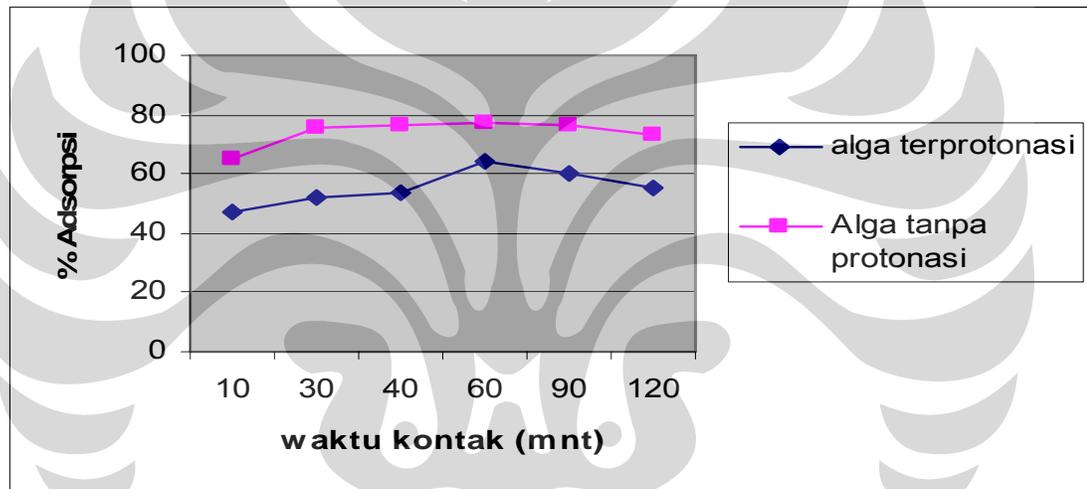


Gambar 4.4 Adsorpsi ion logam Cr (III) dengan variasi waktu kontak

Variasi waktu kontak pada adsorpsi ion logam dengan biomassa alga hijau dan alga hijau terprotonasi merupakan waktu yang digunakan alga hijau terprotonasi dan alga hijau tanpa protonasi untuk mengadsorpsi ion logam. Dengan adanya variasi waktu kontak ini dapat terlihat berapa waktu optimum alga hijau terprotonasi dan alga hijau tanpa protonasi mengadsorpsi logam.

Tabel 4.4 Adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan variasi waktu kontak

Waktu kontak (mnt)	Alga terprotonasi		Alga tanpa protonasi	
	% Adsorpsi	Adsorpsi Cr/biomassa (mmol/g)	% adsorpsi	Adsorpsi Cr/biomassa (mmol/g)
10'	47,26	0,0227	65,22	0,0314
30'	51,93	0,0250	75,23	0,0362
40'	53,42	0,0257	76,62	0,0368
60'	64,52	0,0310	76,85	0,0370
90'	60,54	0,0291	76,52	0,0368
120'	55,24	0,0266	73,47	0,0353



Gambar 4.5 Adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan variasi waktu kontak

Pada waktu kontak 10' sampai 40' menit jumlah ion logam Cr (III) dan Cr (VI) yang terserap terus meningkat meskipun relatif tidak terlalu besar, dan adsorpsi optimum logam Cr (III) dan Logam Cr (VI) terjadi pada waktu kontak 60 menit yang dapat terlihat pada Gambar 4.4 dan 4.5, sedangkan adsorpsi untuk waktu kontak diatas 60 menit untuk logam Cr (III) dan logam Cr (VI) oleh alga terprotonasi maupun tanpa protonasi akan relatif konstan. Hal ini

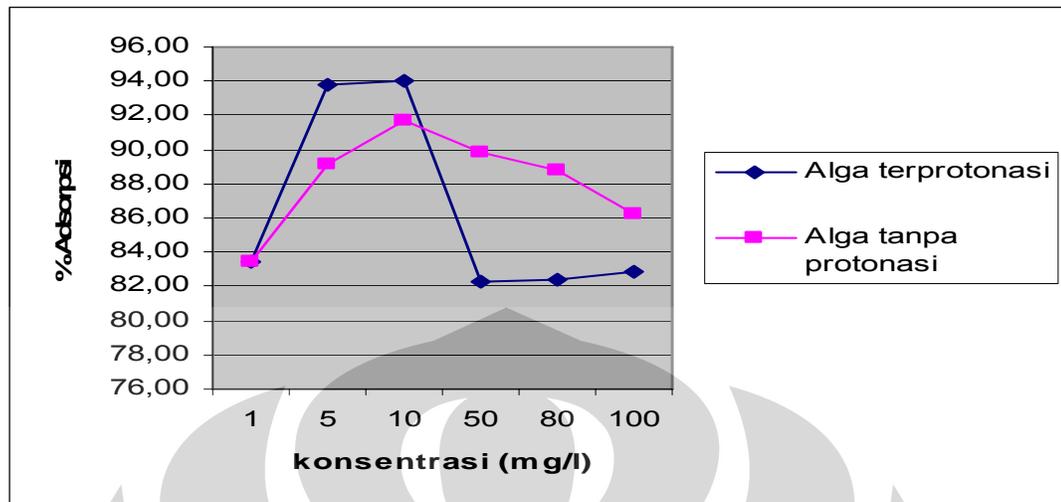
menunjukkan bahwa proses biosorpsi telah mencapai keadaan setimbang. Setelah kesetimbangan tercapai, jumlah ion logam yang terserap secara signifikan tidak berubah dengan penambahan waktu kontak antara ion logam dengan biomassa alga, sedangkan gambar jumlah logam Cr (III) dan Cr (VI) terserap per gram biomassa (mmol/g) dapat di lihat pada lampiran.

4.4 Adsorpsi Ion Logam Cr (III) dan Cr (VI) dengan Variasi Konsentrasi

Konsentrasi ion logam sangat mempengaruhi kesetimbangan penangkapan ion logam dan hasil biosorpsi oleh biomassa. pengaruh variasi konsentrasi larutan Cr (III) dan Cr (VI) terhadap jumlah ion logam Cr (III) dan Cr (VI) yang terserap oleh biomassa alga hijau dan alga hijau terprotonasi dapat dilihat pada Tabel 4.5 dan 4.6, sedangkan gambar jumlah logam Cr (III) dan Cr (VI) terserap per gram biomassa dapat di lihat pada lampiran.

Tabel 4.5 Adsorpsi ion logam Cr (III) dengan variasi konsentrasi

Konsentrasi (mg/L)	Alga terprotonasi		Alga tanpa protonasi	
	% Adsorpsi	Adsorpsi Cr/biomassa (mmol/g)	% adsorpsi	Adsorpsi Cr/biomassa (mmol/g)
1	83,41	0,0040	83,41	0,0040
5	93,84	0,0214	89,10	0,0226
10	94,08	0,0452	91,71	0,0441
50	82,23	0,2159	89,81	0,1977
80	82,38	0,3417	88,83	0,3169
100	82,82	0,4148	86,28	0,3982

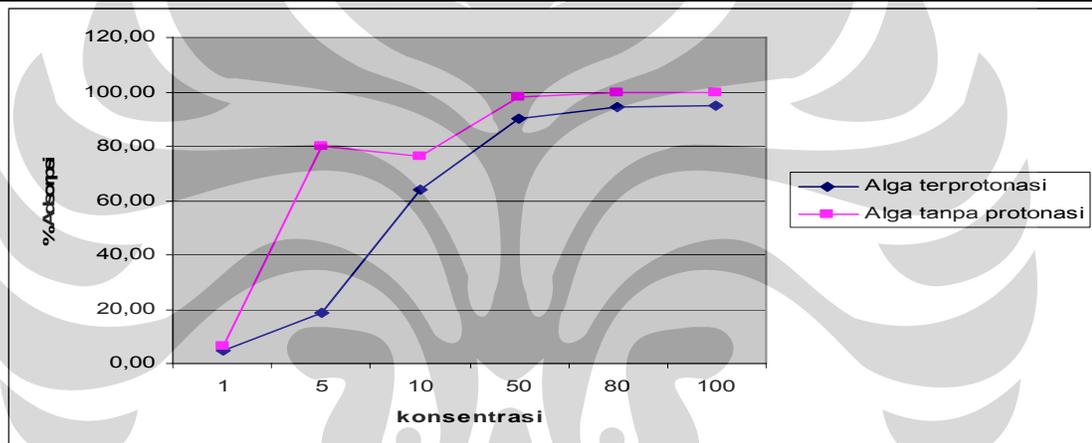


Gambar 4.6 Adsorpsi ion logam Cr (III) dengan variasi konsentrasi

Dari data tersebut, tampak bahwa adsorpsi ion logam Cr (III) oleh biomassa alga hijau terprotonasi maupun tanpa protonasi dipengaruhi oleh konsentrasi larutan, adsorpsi ion logam Cr (III) semakin bertambah sampai batas konsentrasi tertentu, dan adsorben mencapai kapasitas maksimum. Adsorpsi ion logam Cr (III) oleh biomassa alga hijau terprotonasi maupun tanpa protonasi akan meningkat dan akan mencapai adsorpsi maksimum pada konsentrasi 10 mg/L, selanjutnya adsorpsi ion logam Cr (III) pada konsentrasi lebih besar dari 10 mg/L akan turun dan relatif konstan. dengan memperbesar konsentrasi ion logam, jumlah ion logam yang terserap oleh biomassa akan meningkat secara linier sampai konsentrasi tertentu. Bila sisi aktif yang terdapat pada permukaan dinding sel biomassa telah jenuh dengan ion logam, maka penambahan konsentrasi ion logam tidak lagi meningkatkan serapan ion logam.

Tabel 4.6 Adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan variasi konsentrasi

Konsentrasi (mg/L)	Alga terprotonasi		Alga tanpa protonasi	
	% Adsorpsi	Adsorpsi Cr/biomassa (mmol/g)	% adsorpsi	Adsorpsi Cr/biomassa (mmol/g)
1	4,75	0,0002	6,62	0,0003
5	18,51	0,0044	79,96	0,0192
10	64,05	0,0308	76,48	0,0368
50	89,89	0,2161	97,88	0,2353
80	94,33	0,3628	99,82	0,3839
100	94,94	0,4565	99,84	0,4800



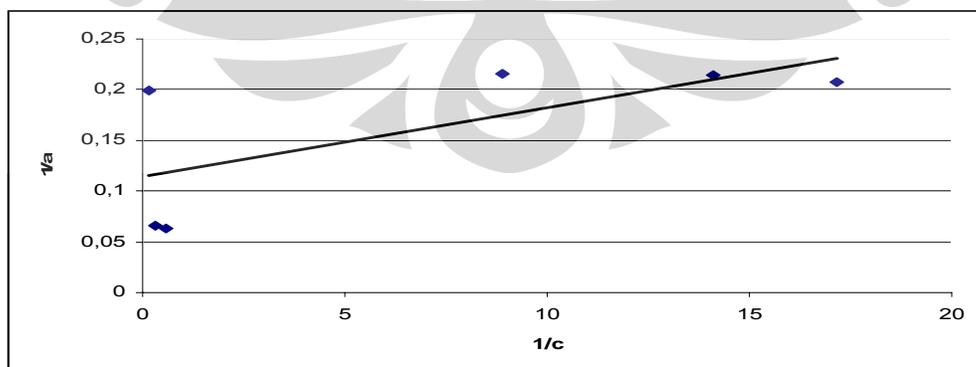
Gambar 4.7 Adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan variasi konsentrasi

Hal yang sama juga terjadi pada adsorpsi ion logam Cr (VI) oleh biomassa alga hijau terprotonasi maupun alga hijau tanpa protonasi. Dari data terlihat bahwa terjadi peningkatan persen adsorpsi pada konsentrasi larutan 1 mg/L hingga 80 mg/L. Selanjutnya penambahan konsentrasi larutan ion logam Cr (VI) hingga 100 mg/L tidak memberikan perubahan yang signifikan. Sehingga dari kurva tersebut didapatkan adsorpsi ion logam Cr (VI) oleh biomassa alga terprotonasi maupun tanpa protonasi maksimum pada konsentrasi 80 mg/L dengan persen adsorpsi ion logam Cr (VI) oleh

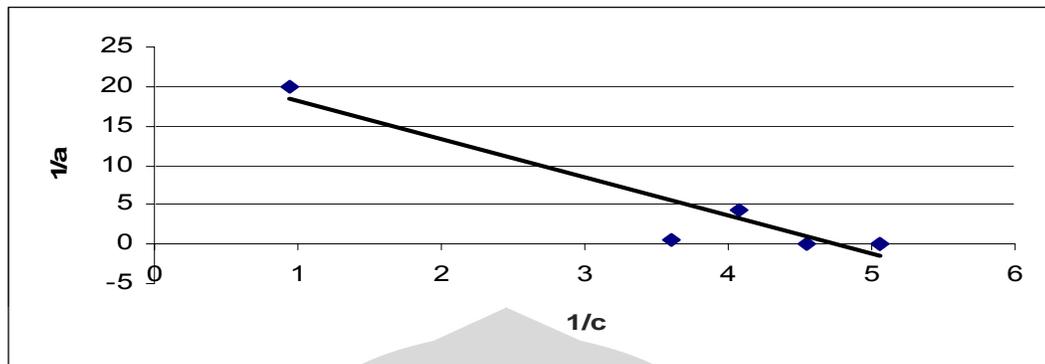
biomassa alga terprotonasi sebesar 94,33 % dan jumlah Cr (VI) terserap per gram biomassa sebesar 0,3628 mmol/g. Sedangkan untuk biomassa tanpa protonasi sebesar 99,82 % dan jumlah Cr (VI) terserap per gram biomassa sebesar 0,3839 mmol/g . Selanjutnya penambahan konsentrasi larutan ion logam Cr (VI) hingga 100 mg/L tidak memberikan perubahan yang signifikan pada jumlah persen adsorpsi ion logam oleh biomassa.

Hasil yang diperoleh ini dapat dijelaskan dari teori adsorpsi Langmuir (Oscik, 1982). Langmuir menjelaskan bahwa permukaan penyerap dalam hal ini biomassa alga hijau terdapat sejumlah tertentu situs aktif yang sebanding dengan luas permukaan penyerap. Pada setiap situs aktif hanya satu molekul yang dapat diserap, sehingga dengan memperbesar konsentrasi zat terserap dalam hal ini larutan Cr (III) dan Cr (VI) yang berinteraksi dengan biomassa yang beratnya tetap akan menghasilkan serapan Cr (III) dan Cr (VI) yang meningkat secara linier sampai konsentrasi tertentu.

Selanjutnya pengolahan data dengan menggunakan persamaan Langmuir diperoleh kurva linier seperti tampak pada gambar di bawah



Gambar 4.8 (a) Grafik linieritas Langmuir ion logam Cr (III)



Gambar 4.8 (b) Grafik linieritas Langmuir ion logam Cr (VI)

Apabila ikatan yang terjadi membentuk lapisan penyerapan tunggal (monolayer) pada permukaan dinding sel biomassa maka kurva yang dihasilkan pada isoterm Langmuir, linier seperti pada gambar 4.8 (a dan b)

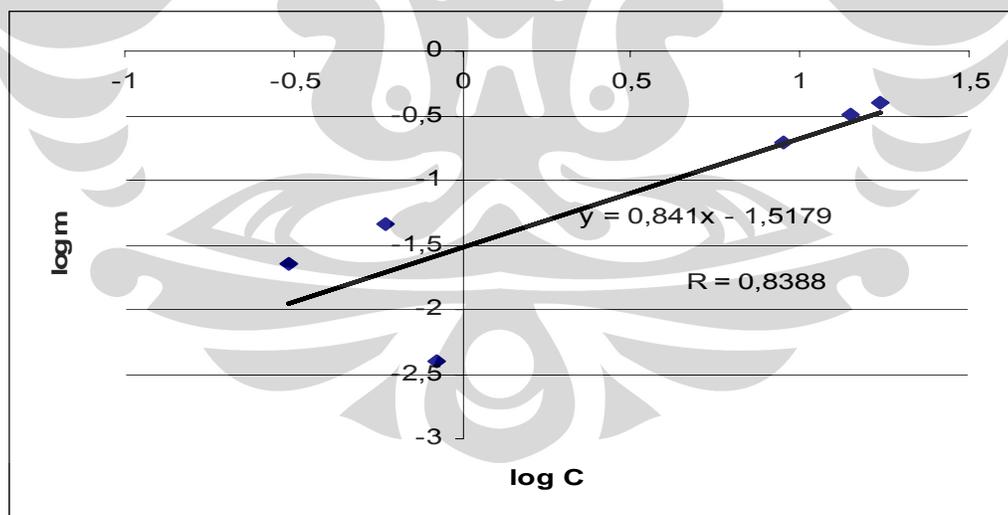
Dengan menggunakan persamaan regresi linier diperoleh koefisien korelasi (R), kapasitas adsorpsi maksimum (a_m) dan afinitas adsorpsi (k).

Tabel 4.7 Nilai koefisien korelasi (R), kapasitas adsorpsi maksimum (a_m), dan afinitas serapan (k) logam Cr (III) dan Cr (VI) oleh biomassa alga hijau terprotonasi.

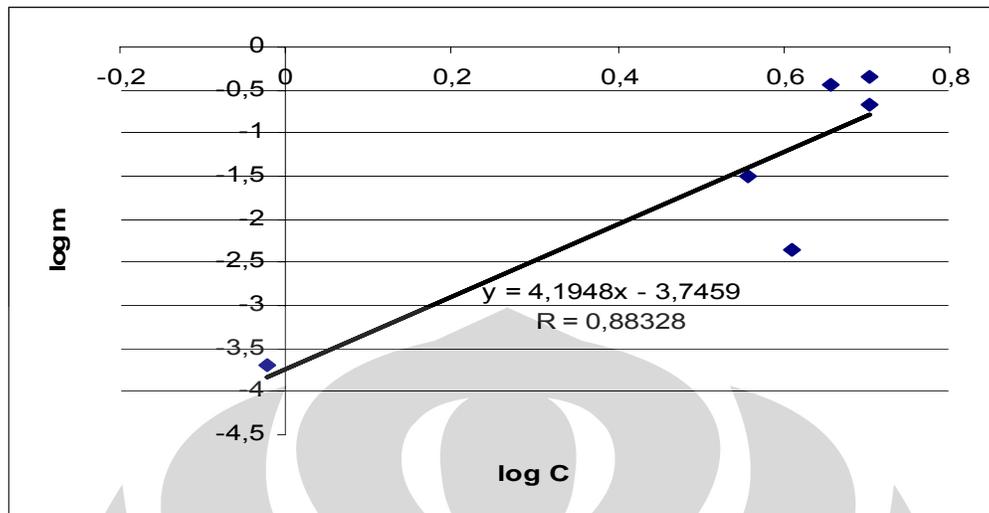
Ion Logam	R	k	a_m	
			(mg/g)	(mmol/g)
Cr (III)	0,4708	-4,753	0,0433	0,00083
Cr (VI)	0,8885	16,824	8,7412	0,16811

Data yang diperoleh menunjukkan bahwa semakin besar afinitas serapan biomassa maka akan semakin banyak ion logam yang terserap oleh biomassa. Dari data tersebut menunjukkan bahwa untuk 1 gram biomassa alga hijau dapat menyerap 0,0433 mmol larutan Cr (III) dan 0,00083 mmol larutan Cr (VI).

Sedangkan berdasarkan persamaan isoterm adsorpsi Freundlich adsorpsi ion logam Cr (III) dan Cr (VI) dengan biomassa alga hijau terprotonasi (Gambar 4.8 a dan 4.8 b) didapat persamaan linier untuk ion logam Cr (III) $y = 0,841 x - 1,5179$ dengan nilai R sebesar 0,8388. sedangkan persamaan linier untuk ion logam Cr (VI) didapat nilai $y = 4,1948 x - 3,7459$ dengan nilai R sebesar 0,88328. dari persamaan isoterm freundlich ini didapat nilai konstanta adsorpsi (k) untuk adsorpsi ion logam Cr (III) dengan biomassa alga hijau terprotonasi sebesar 0,03034 dan adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan biomassa alga hijau terprotonasi sebesar 0,000179. Sedangkan konstanta (1/n) dari adsorpsi ion logam Cr (III) dengan biomassa alga hijau terprotonasi sebesar 0,8410 dan untuk ion logam Cr (VI) sebesar 4,1946.



Gambar 4.9 (a) Model iosterm adsorpsi Freundlich Cr (III)



Gambar 4.9 (b) Model isoterm adsorpsi Freundlich Cr (VI)

Berdasarkan persamaan isoterm adsorpsi freundlich ion logam Cr (III) dan Cr (VI) dengan biomassa alga hijau terprotonasi didapat nilai adsorpsi untuk 1 gram biomassa alga hijau sebesar 0,8410 mol larutan logam untuk Cr (III) dan 4,1946 mol untuk larutan logam Cr (VI), sehingga dapat disimpulkan proses adsorpsi biomassa alga hijau dengan larutan ion logam Cr (III) dan Cr (VI) tidak sesuai dengan isoterm adsorpsi Langmuir melainkan sesuai dengan isoterm adsorpsi Freundlich.

4.5 Pengaruh Selektivitas Penyerapan Biomassa Alga Hijau

Terprotonasi pada Ion Logam Cr (III) dan Cr (VI) yang Berada Bersama dalam Larutan

Hasil penelitian yang dilakukan pada pengaruh selektivitas penyerapan biomassa alga hijau pada ion logam Cr (III) dan Cr (VI) yang berada bersama dalam satu larutan diperlihatkan pada tabel 4.8.

Tabel 4.8 Pengaruh selektivitas penyerapan biomassa alga hijau terprotonasi pada ion logam Cr (III) dan Cr (VI) yang berada bersama dalam larutan

pH	Ion Logam	Cb (mg/L)	Terserap (%)	Adsorpsi Cr/bio (mmol/g)
2	Cr (III)	3,2413	32,41	0,0156
2	Cr (VI)	5,5430	55,43	0,0267
7	Cr (III)	4,9707	49,71	0,0239
7	Cr (VI)	4,3303	43,30	0,0208

Dari tabel tersebut terlihat bahwa tidak didapatkan keselektifitasan adsorpsi biomassa alga hijau terprotonasi terhadap ion logam Cr (III) dan Cr (VI) secara tajam. Keselektifitasan adsorpsi oleh biomassa dilihat dari pengaruh pH, dimana pada data tersebut digunakan 2 variasi pH yaitu, pH 2 yang merupakan pH optimum penyerapan ion logam Cr (VI) dan pH 7 yang merupakan pH optimum penyerapan ion logam Cr (III). Pada pH 2 adsorpsi ion logam Cr (III) sebesar 0,0156 mmol/g sedangkan untuk ion logam Cr (VI) sebesar 0,0267 mmol/g. Pada pH 7 adsorpsi ion logam Cr (III) sebesar 0,0239 mmol/g sedangkan untuk ion logam Cr (VI) sebesar 0,0208 mmol/g. Dari hasil tersebut diperoleh bahwa pada pH 2 ion logam Cr (VI) lebih selektif dibandingkan dengan ion logam Cr (III), sedangkan pada pH 7 diperoleh bahwa ion logam Cr (III) lebih selektif dibandingkan dengan ion logam Cr (VI). Ini menunjukkan bahwa keselektifitasan ion logam sangat bergantung dari pH optimum larutan ion logam masing-masing.

4.6 Recovery Biomassa

Recovery adalah upaya pemanfaatan limbah (biosorben yang sudah digunakan) dengan jalan memprosesnya untuk memperoleh kembali salah satu komponen yang terkandung di dalamnya. Recovery merupakan langkah yang penting untuk menjaga agar biaya proses tetap rendah

Tabel 4.9 Recovery biomassa

Larutan Logam	C logam (mmol/l)	A mmol/l	b mmol/l	% Recovery
Cr III	0,18093	0,174094	0,006836	96,22
Cr VI	1,82596	1,70354	0,12242	93,29

Keterangan :

C logam : Konsentrasi logam yang diserap saat dikontakkan dengan biomassa

a : Konsentrasi logam yang terlepas saat dieluasi

b : Konsentrasi logam yang masih terikat

Ion logam yang teradsorpsi oleh biomassa dapat di-recovery kembali, dengan menggunakan *sistem batch*. Metode ini merupakan reaksi kesetimbangan (reversibel), biomassa yang telah dijenuhkan dengan ion logam tertentu dapat dikembalikan ke keadaan awal, dengan cara mengontakkan biomassa dengan larutan asam nitrat.

Data dari tabel menunjukkan bahwa ion logam Cr (III) dan Cr (VI) dapat dilepaskan, walaupun tidak semuanya terlepas. Hasil percobaan menunjukkan bahwa masing-masing ion logam terlepas sebanyak 96,2% untuk ion logam Cr (III) dan 93,29% untuk ion logam Cr (VI). Data tersebut

menunjukkan bahwa ion logam Cr (III) lebih mudah dilepaskan dibandingkan dengan ion logam Cr (VI), meskipun tidak semua ion logam ikut terlepas . Hal ini dimungkinkan terjadinya adsorpsi kimia selain adsorpsi fisika antara ion logam dengan biomassa, dimana pada adsorpsi kimia ikatan yang terbentuk akan sulit terputus hanya dengan menggunakan asam nitrat 0,1 M.



BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

- Berdasarkan spektra FTIR dapat disimpulkan bahwa makromolekul Biomassa alga terprotonasi tidak terdapat perbedaan yang signifikan dengan biomassa alga hijau tanpa protonasi yaitu, mengandung gugus karboksilat, hidroksil, amina, hidroksi, amida dan amino
- Dari hasil penelitian didapatkan kondisi optimum untuk ion logam Cr (III) oleh biomassa alga terprotonasi : pH 7, waktu kontak 60 menit, dan konsentrasi optimum pada 10 mg/l sedangkan untuk ion logam Cr (VI) didapatkan kondisi optimum untuk ion logam Cr (VI) oleh biomassa alga terprotonasi : pH 2, waktu kontak 60 menit, dan konsentrasi optimum pada 80 mg/l
- Pengukuran Cr (VI) dengan alga tanpa protonasi memiliki nilai % adsorpsi lebih tinggi (75,59%) di bandingkan dengan Cr (VI) menggunakan alga terprotonasi (64,79%), Pengukuran Cr (III) dengan alga tanpa protonasi memiliki % adsorpsi yang lebih kecil (91,33%) dibandingkan dengan Cr (III) dengan alga terprotonasi (94,68 %).
- Proses adsorpsi ion logam dengan biomassa alga hijau terprotonasi lebih mengikuti isotherm adsorpsi Freundlich dibandingkan isotherm adsorpsi langmuir dengan nilai R untuk isotherm adsorpsi Freundlich ion logam Cr (III) sebesar 0,8388 dan untuk ion logam Cr (VI) sebesar 0,8832,

sehingga dapat disimpulkan bahwa adsorpsi antara ion logam dengan biomassa alga hijau terjadi secara fisika dan kimia.



5.2 Saran

Berdasarkan penelitian – penelitian yang telah dilakukan maka dapat dikemukakan beberapa saran

- Perlu dipelajari lebih lanjut mengenai karakterisasi sifat permukaan biomassa alga hijau melalui analisis EDX
- Melakukan pengujian terhadap pengaruh temperatur pada modifikasi biomassa alga terprotonasi maupun tanpa protonasi
- Perlu dipelajari mengenai mekanisme reaksi antara kation logam dengan gugus fungsional tertentu pada proses biosorpsi
- Perlu dilakukan penelitian menggunakan system kontinyu saat proses kontak antara alga dengan larutan logam

DAFTAR PUSTAKA

Ahalya, N. dkk. 2005. *Biosorption of Chromium (VI) from aqueous solution by the husk of Bengal gram (Cicer arietinum)*. Pontificia Universidad Catolica de Valparaiso-Chile.

Asmara, W, 1996, *Bioakumulasi Metal Berat pada Mikroorganisme, in Symposium and workshop on Heavy Metal bioaccumulation*. IUC Biotechnology Gajah Mada University, Yogyakarta, September 18-20, 1996

Atkins PW. 1999. *Kimia fisika jilid 2*. Edisi ke-4. Jakarta : Erlangga

Bahrizal, 1997, *Pengikatan Krom (VI), Tembaga (II), Mangan (II) dan Molibdenum (VI) oleh Chaetoceros calcitran*, Tesis S2, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.

Bahrizal, 2000, *Proses Penyerapan ion Tembaga (II), Mangan (II) dan Molibdenum (VI) oleh Chaetoceros Calcitran*, Tesis S2, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.

Cabatingan, Luis K, dkk. 2001, *Potensial of Biosorption for the Recovery of Chromate in Industrial Wastewater*. Ind. Eng. Chem Res, 2303-2309

Cotton, F.A., and Wilkinson, G., 1989, *Kimia Anorganik Dasar*, eds 5,
Universitas Indonesia Press.

Chansyanah, D. 1998. *Biosorpsi Seng oleh Biomassa Saccharomyces cerevesiae*. *Jurnal sains dan Teknologi* 4 (1), 60-70

Gadd, G. M, 1990a. *Biosorption*, *Chemistry & Industry*, 13, 421 – 426

Hancock, J. C., 1996. Mechanism of Passive sorption of heavy metal by biomass and biological products, in *Symposium and workshop on Heavy Metal Bioaccumulation*. IUC Biotechnology Gajah Mada University, Yogyakarta, 18 – 20 September.

Harris, R. O. and ramelow, G. J., 1990. *Binding of Metal ions by particulate Biomassa*.

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

Mahan, C. A., Majidi, V., and Holcombe, J. A., 1989. *evolution of the metal uptake of several algae strain in multicomponent matrix utilizing inductively coupled plasma emission spectrometry*, *Anal. Chem.*, 61, 624 – 627.

Mahendra, jarot, 2007, *Pemanfaatan Kitisan dan Kitosan Termodifikasi dari Limbah Udang sebagai Adsorben Logam Cu, Cr, dan Zn*, Fakultas MIPA, UI, Depok

Mawardi, 1997, *Biosorpsi Timbal oleh Biomassa Saccharomyces Cerevisiae*, Tesis Program pascasarjana, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.

Mawardi, 2008, *Kajian Biosorpsi Ion – Ion Logam Berat Oleh Biomassa Alga Hijau Spirogyra subsalsa*. Disertasi, Program Pasca Sarjana FMIPA, Kimia, Universitas Indonesia, Depok

Nurdin. 1998. *Biosorpsi Krom oleh Biomassa Aspergillus niger*. Seminar Nasional Kimia III. Universitas Gajah Mada, Yogyakarta, 25 April 1998. hal 187 – 194.

Oscik, J., 1982. *Adsorption*, John Wiley and Son, New York.

Nybaken w. JAMES. 1982. *Biologi Laut Suatu Pendekatan Ekologis*. Gramedia. Jakarta.

Palar, H.1994. *Pencemaran dan Toksisitas Logam Berat*. Renika Cipta. Jakarta.

Park Donghee, dkk. 2004. *Chromium Biosorption by Thermally Treated Biomass of the Brown Seaweed, Ecklonia sp.* Ind. Eng. Chem. Res 43, 8226-8232

Penuntun Praktikum kimia Analisa Instrumentasi. 2006. Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Saefumillah asep. 2008. Proposal Penelitian Hibah Bersaing. *Studi Biosorpsi Ion Logam Berat Menggunakan Biomassa Alga Hijau dari Danau di Lingkungan Universitas Indonesia.* FMIPA UI. Depok.

Sinly Evan Putra. 2006, *Alga Laut sebagai Biotarget Industri.*

Siti Fatriyah. 2007, *Studi Pemanfaatan Alga Hijau dan Karakteristiknya sebagai Biosorben Logam Pb, Co dan Cu.* FMIPA. UI. Depok

Sastrohamidjojo, Hardjono Dr. 1992. *Spektroskopi Inframerah.* Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.

Sutamiharja, R.T.M., Adnan, k. Dan Sanusi. 1992. *Perairan Teluk Jakarta Ditinjau dari Tingkat Pencemarannya.* Fakultas Pascasarjana, Jurusan PSL. Institut Pertanian Bogor.

Wulandari wanti. 2007. *Studi Pemanfaatan Alga Hijau dan Karakteristiknya sebagai Biosorben Logam Cd, Cr dan Zn*. FMIPA, UI, Depok

Wisnuprpto, 1996. *Penyisihan Logam Berat dalam Buangan yang diaplikasikan di Indonesia, in Symposium and Workshop on Heavy Metal Bioaccumulation*. IUC

Volesky, B. and May Philips, H. A., 1995, *Biosorption of Heavy Metal Saccharomyces Cerevesiae*, Appl. Microbial, Biotechnol, 42, 797 – 806.

Zhou, J. L. dan Lin, R. G., 1998, *Sorption and Desorption of Cu and Cd by Macroalgae and Microalgae*, Environt Pollut., 101, 67 – 75.

Lampiran 1. Gambar biomassa alga hijau dan Biomassa alga hijau dengan menggunakan SEM (Scanning Electron Mycroscopy)

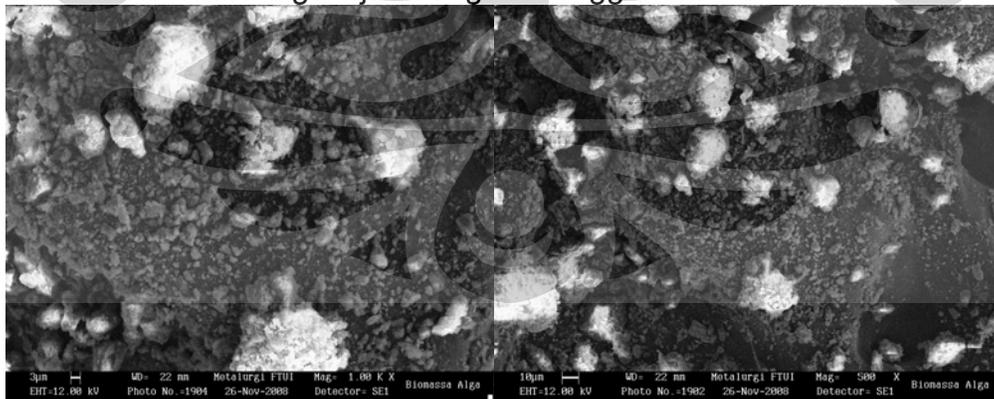
Gambar biomassa alga yang terletak di Situ Agathis



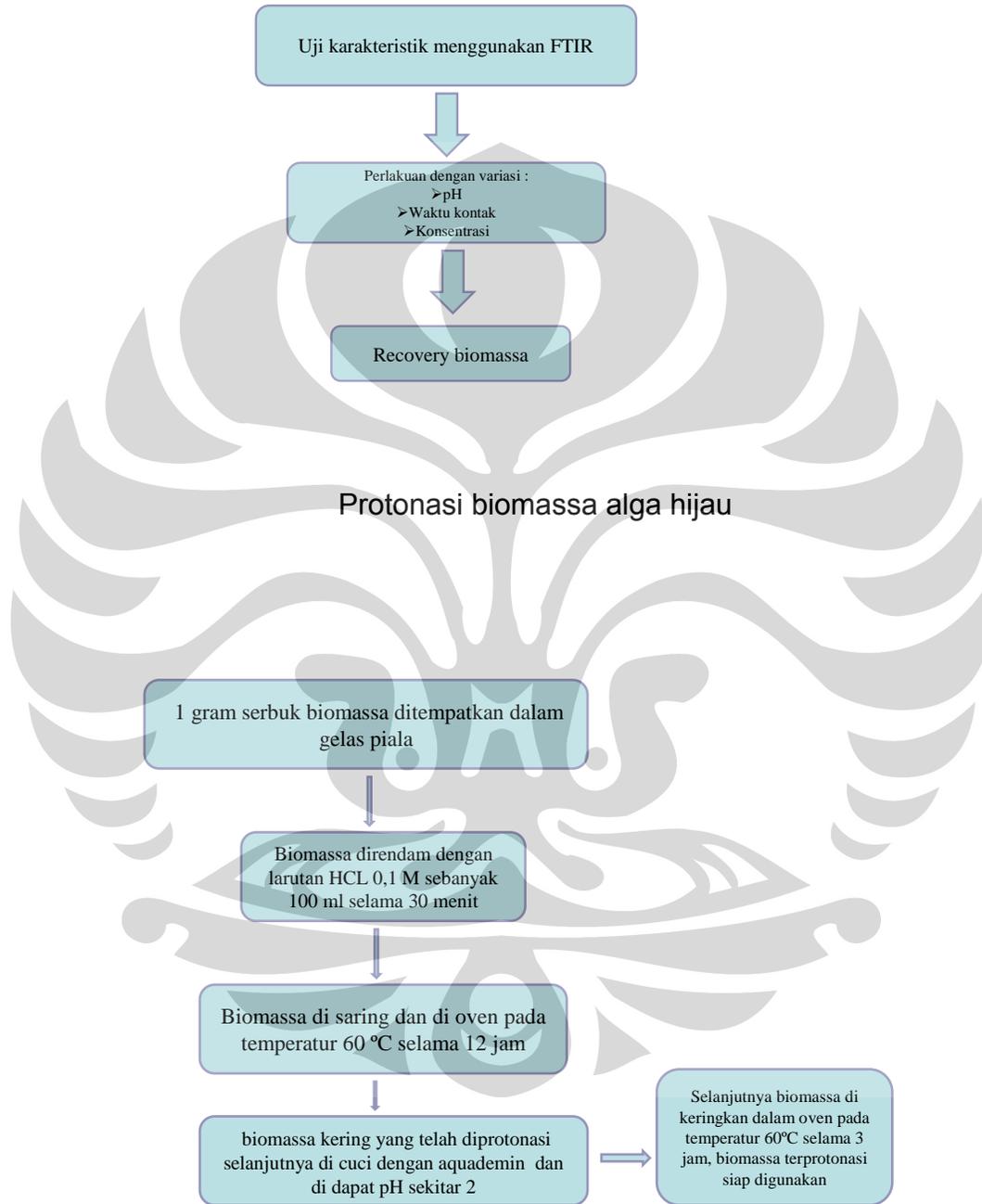
Gambar jenis-jenis biomassa alga hijau



Gambar biomassa alga hijau dengan menggunakan SEM

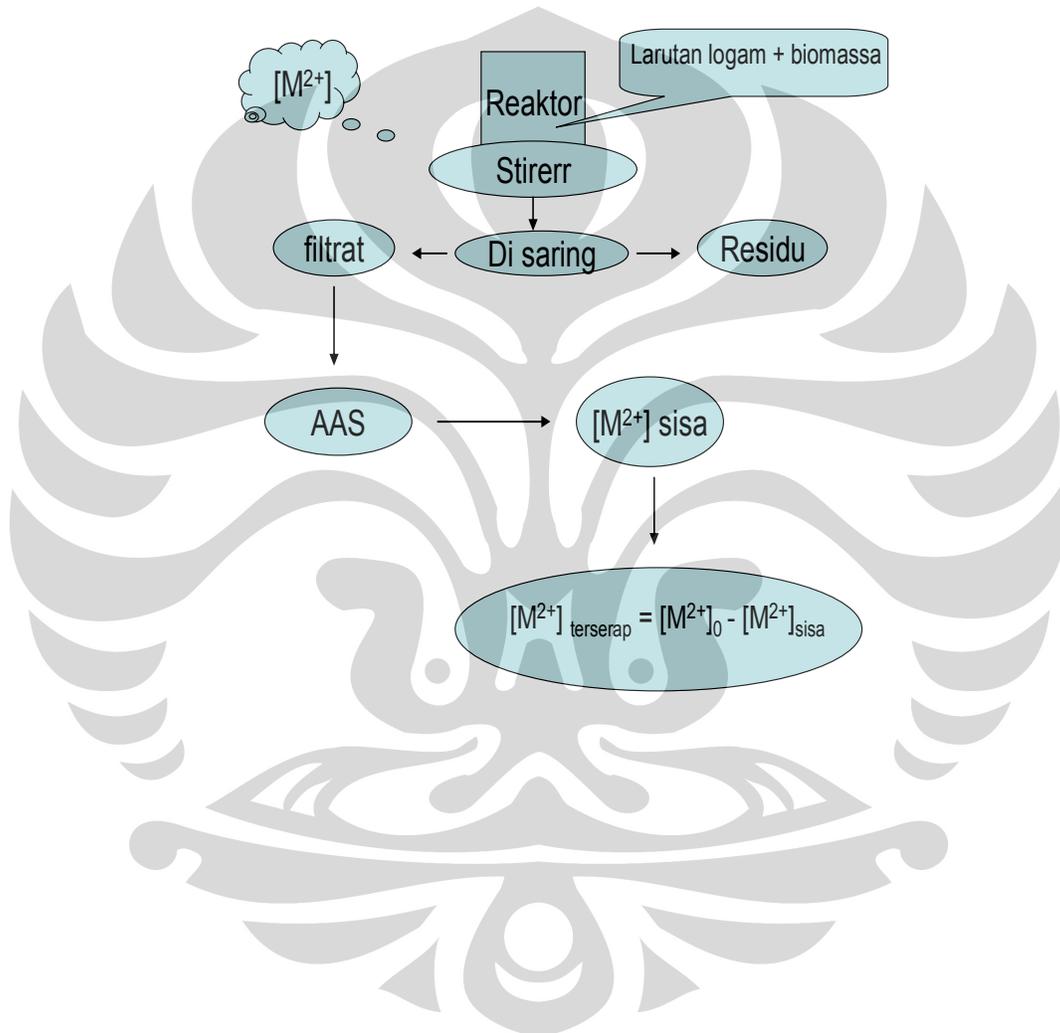


Lampiran 2. Bagan kerja proses biosorpsi

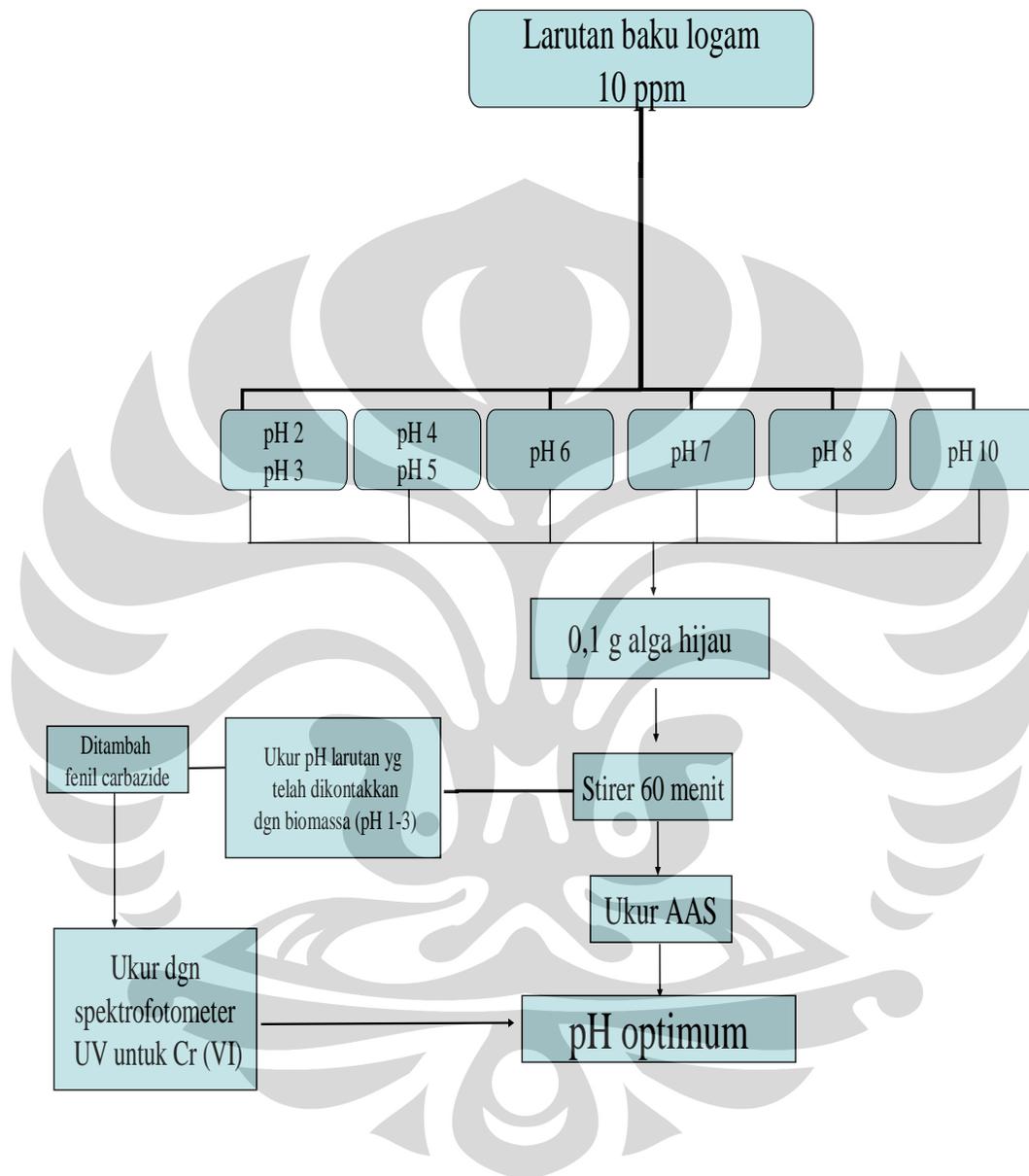


Lampiran 3. Bagan pengukuran biosorpsi logam oleh biomassa

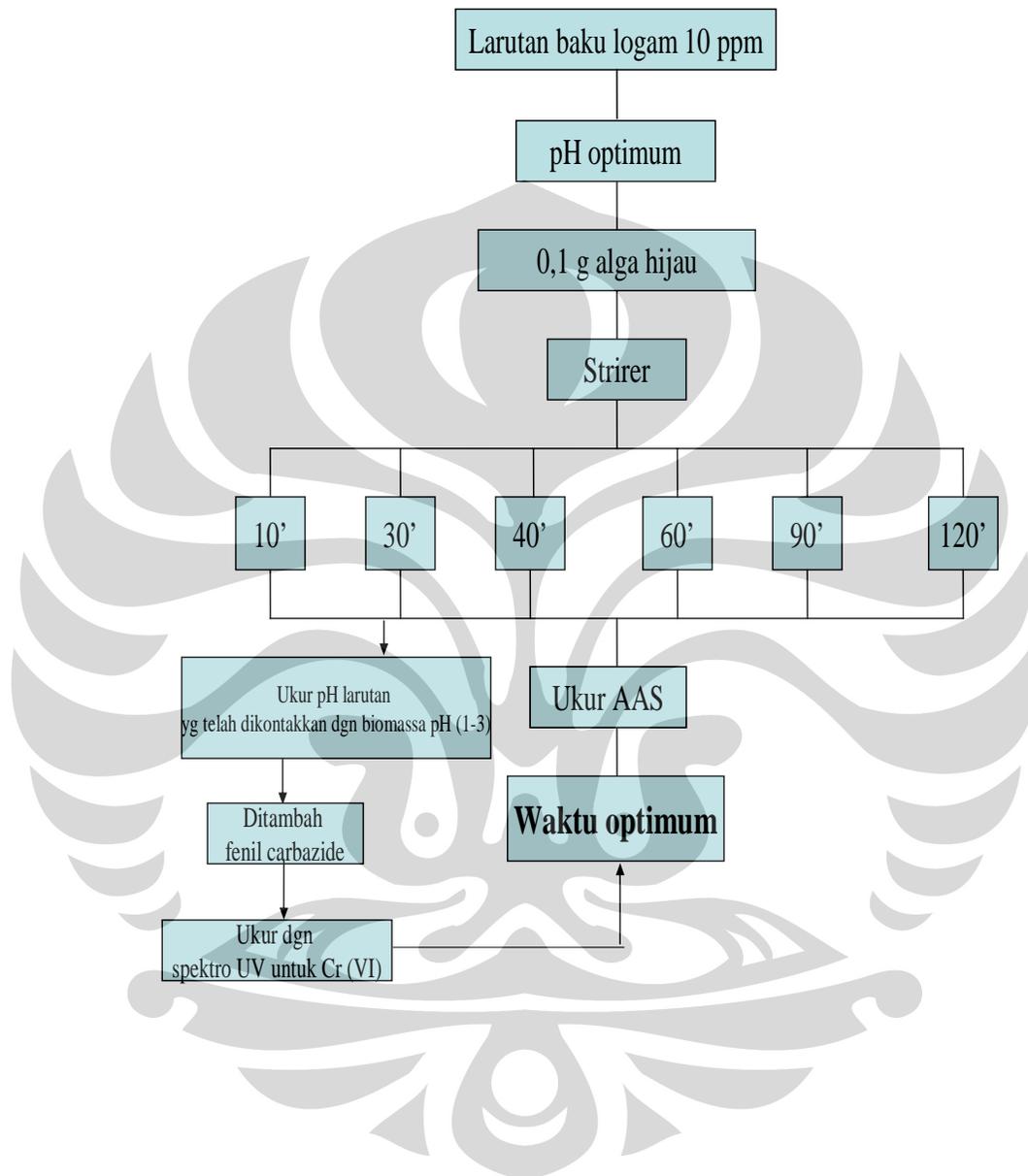
Pengukuran Biosorpsi Logam pada Biosorpsi Alga hijau



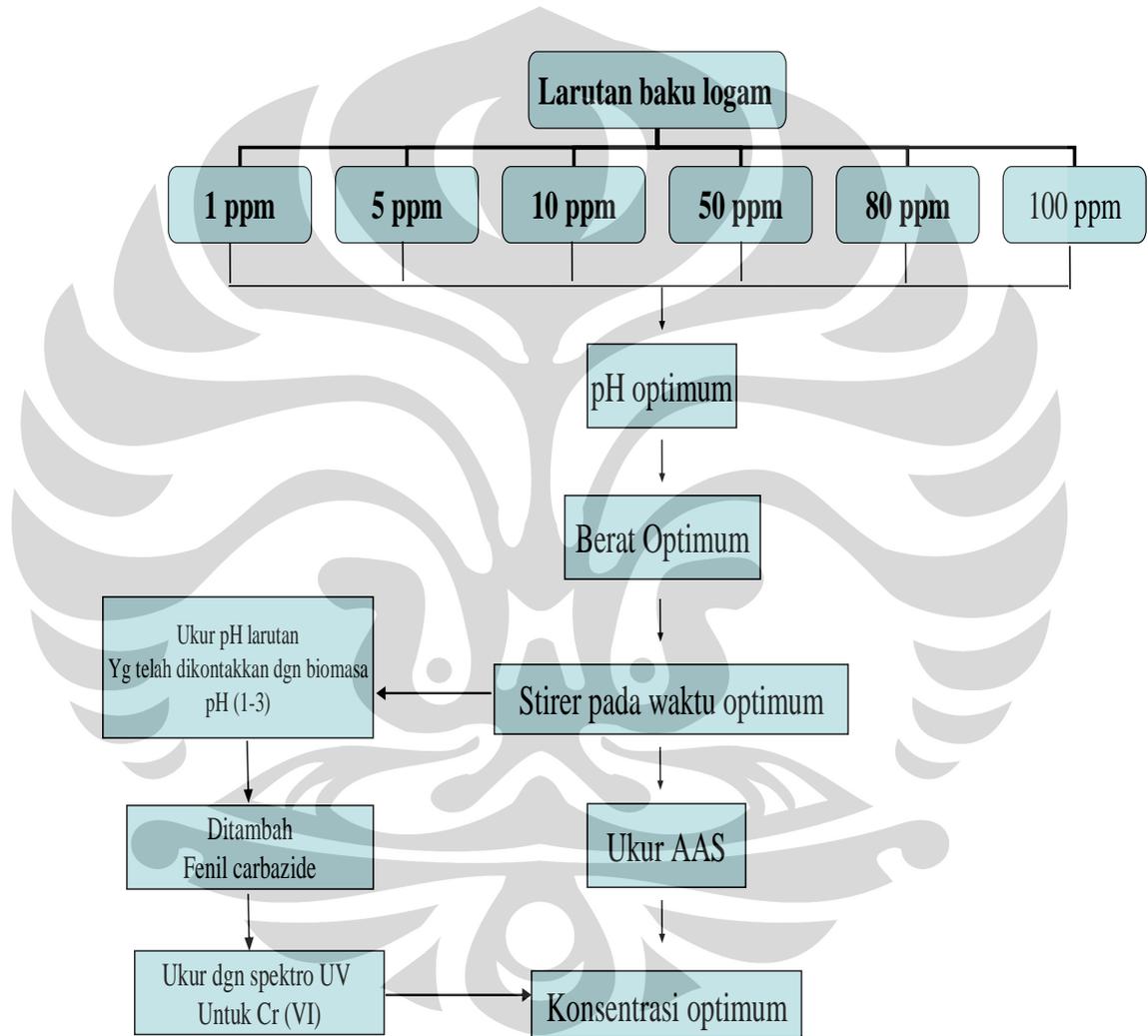
Lampiran 4. Bagan kerja variasi pH



Lampiran 5. Bagan kerja variasi waktu kontak



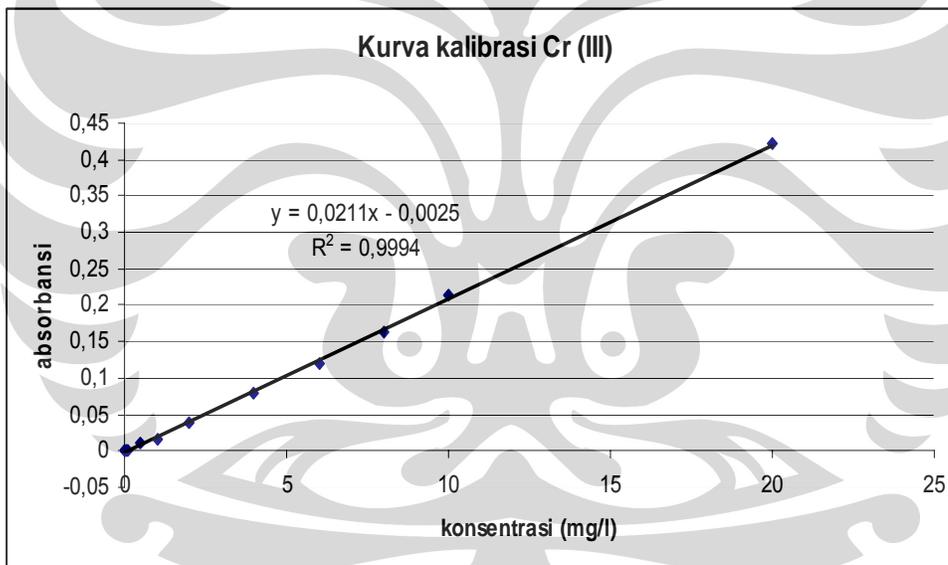
Lampiran 6. bagan kerja variasi konsentrasi



Lampiran 7. Kurva Standar Logam

Kurva Standar Cr (III)

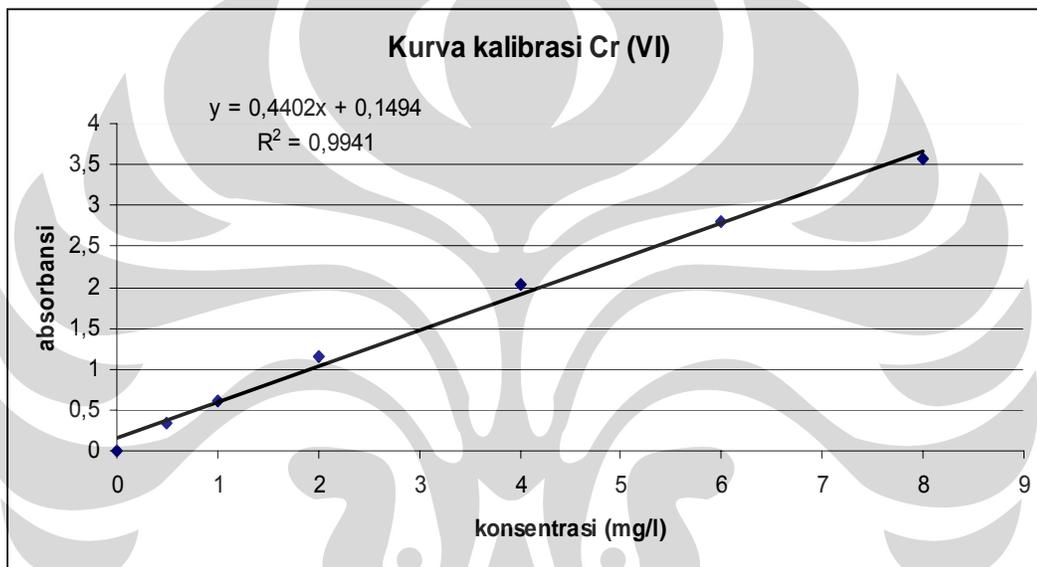
konsentrasi (mg/l)	Absorbansi
0	0
0,05	0,001
0,1	0,002
0,5	0,01
1	0,017
2	0,038
4	0,079
6	0,119
8	0,163
10	0,213
20	0,422



Kurva Standar Cr (VI)

Konsentrasi	Absorbansi
-------------	------------

(mg/l)	
0	0,00075
0,5	0,33488
1	0,62032
2	1,15357
4	2,03265
6	2,79106
8	3,57632



Lampiran 8. Tabel persamaan Langmuir

a. Persamaan langmuir pada ion logam Cr (III)

Cb (mg/l)	Ceq (mg/l)	Ceq/Cb
0,8341	0,1659	0,1989
4,6919	0,3081	0,0657
9,4076	0,5924	0,0630
41,1137	8,8863	0,2161
65,9005	14,0995	0,2140
82,8199	17,1801	0,2074

b. Persamaan langmuir pada ion logam Cr (VI)

Cb (mg/l)	Ceq (mg/l)	Ceq/Cb
0,0475	0,9525	20,0656
0,9255	4,0745	4,4027
6,4049	3,5951	0,5613
44,9437	5,0563	0,1125
75,4608	4,5392	0,0602
94,9429	5,0571	0,0533

Lampiran 9. Tabel persamaan Freundlich

a. Persamaan Freundlich pada ion logam Cr (III)

Ceq (mg/l)	serapan Cr/biomassa	Log Ceq	Log ser Cr/bio
0,1659	0,0040	-0,07801	-2,3979
0,3081	0,0226	-0,5113	-1,6458
0,5924	0,0452	-0,22738	-1,3448
8,8863	0,1977	0,94872	-0,7039
14,0995	0,3169	1,1492	-0,499
17,1801	0,3982	1,235	-0,3998

b. Persamaan Freundlich pada ion logam Cr (VI)

Ceq (mg/l)	serapan Cr/biomassa	Log Ceq	Log ser Cr/bio
0,9525	0,0002	-0,0211	-3,6989
4,0745	0,0044	0,61007	-2,3565
3,5951	0,0308	0,5557	-1,5114
5,0563	0,2161	0,7038	-0,6653
4,5392	0,3628	0,6569	-0,4403
5,0571	0,4565	0,7039	-0,3405

Lampiran 10. Rumus Perhitungan

Kadar logam yang terserap

$$C = \frac{(C_i - C_{eq}) \times V \text{ (L)}}{\text{Berat g}}$$

C = Konsentrasi logam yang terserap (mg/g)

C_i = Konsentrasi mula – mula (mg/l)

C_{eq} = Konsentrasi saat kesetimbangan (mg/l)

V = Volume (L)

Contoh : Pada pH 2 untuk ion logam Cr (VI), yaitu :

Nilai absorbansi Cr (VI) 10 mg/l pada pH 2 = 1,6863

Persamaan linier untuk Cr (VI): $y = 0,4402 x + 0,1494$

$$1,6863 = 0,4402 x + 0,1494$$

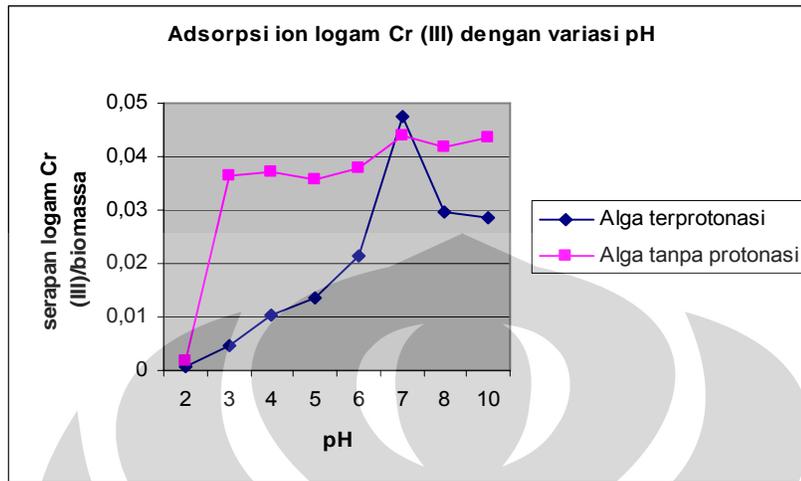
$$X = 3,4913$$

Maka C_{eq} (konsentrasi saat kesetimbangan) untuk ion logam Cr (VI) sebesar 3,4913 mg/l

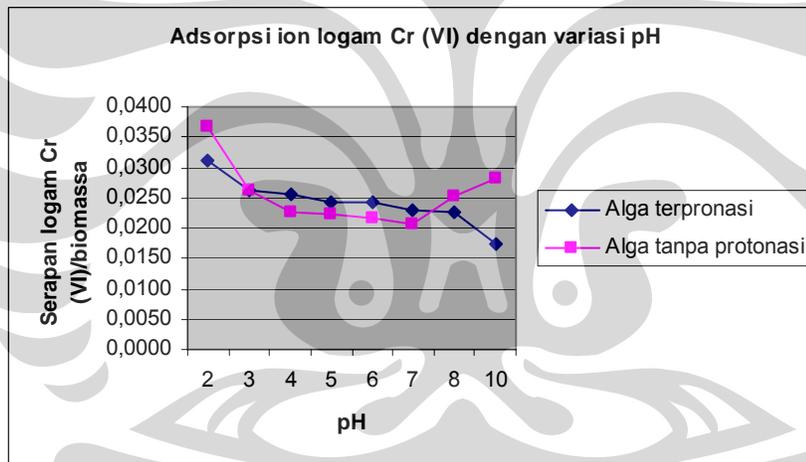
$$\begin{aligned} C &= \frac{(10 - 3,4913) \text{ mg/L} \times 25 \cdot 10^{-3} \text{ (L)}}{0,1 \text{ g}} \\ &= 1,6271 \text{ mg/g} \\ &= 0,003129 \text{ mmol/g} \end{aligned}$$

Lampiran 11. Gambar grafik serapan Cr (III) dan Cr (VI) /biomassa (mmol/g)

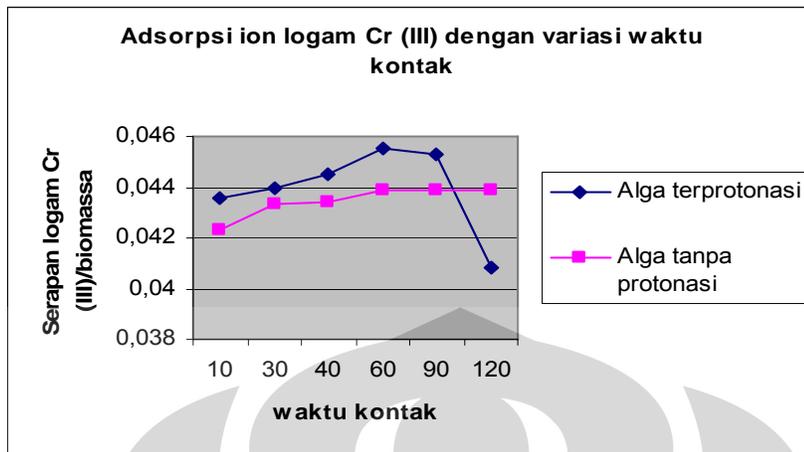
1. variasi pH ion logam Cr (III)



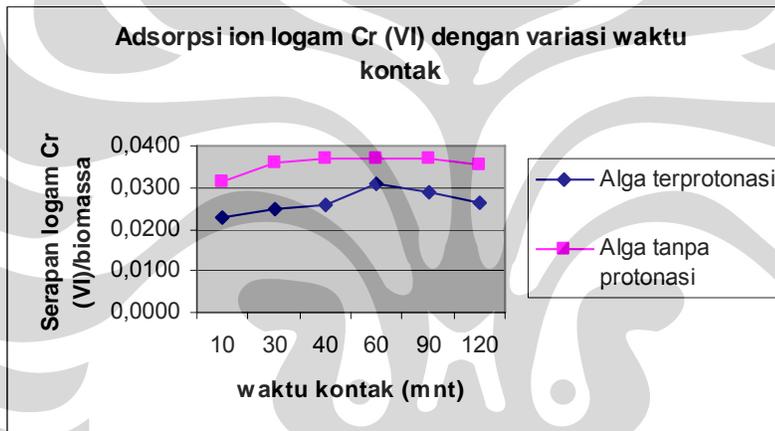
2. Variasi pH ion logam Cr (VI)



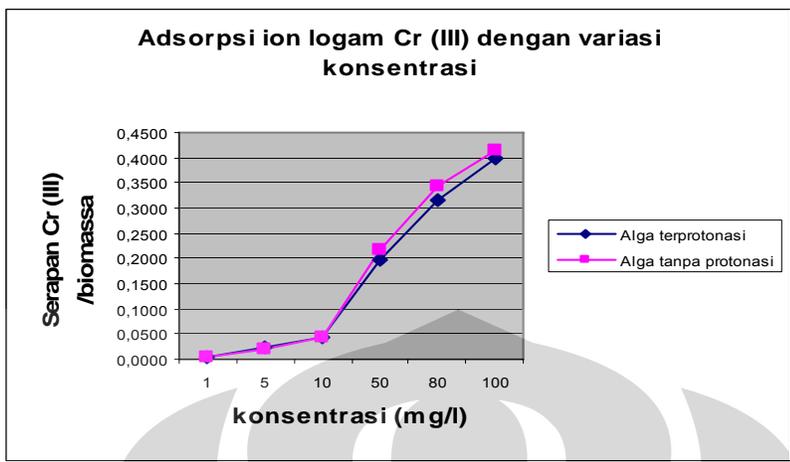
3. Variasi waktu kontak ion logam Cr (III)



4. Variasi waktu kontak ion logam Cr (VI)



5. Variasi konsentrasi ion logam Cr (III)



6. Variasi konsentrasi ion logam Cr (VI)

