



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI EKSTRAKSI ALGINAT DARI BIOMASSA RUMPUT
LAUT COKLAT (*Sargassum crassifolium*) SEBAGAI
ADSORBEN DALAM BIOSORPSI ION LOGAM CADMIUM
(II)**

SKRIPSI

**AGUSTINA MUHARROMAH MAHBUB
0806452715**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JULI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI EKSTRAKSI ALGINAT DARI BIOMASSA RUMPUT
LAUT COKLAT (*Sargassum crassifolium*) SEBAGAI
ADSORBEN DALAM BIOSORPSI ION LOGAM CADMIUM
(II)**

**Skripsi diajukan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains**

**AGUSTINA MUHARROMAH MAHBUB
0806452715**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JULI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Agustina Muharromah Mahbub

NPM : 0806452715

Tanda Tangan : 

Tanggal : 5 Juli 2012



HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Agustina Muharromah Mahbub
NPM : 0806452715
Program Studi : Kimia
Judul Skripsi : Studi Ekstraksi Alginat dari Biomassa Rumput Laut Coklat (*Sargassum crassifolium*) sebagai Adsorben dalam Biosorpsi Ion Logam Cadmium (II)

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Asep Saefumillah, Ph.D ()
Pembimbing II : Ellya Sinurat, M.Si ()
Penguji : Drs. Sunardi, M.Si ()
Penguji : Dr. Yoki Yulizar, M.Si ()
Penguji : Dr. Emil Budianto ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 5 Juli 2012

KATA PENGANTAR

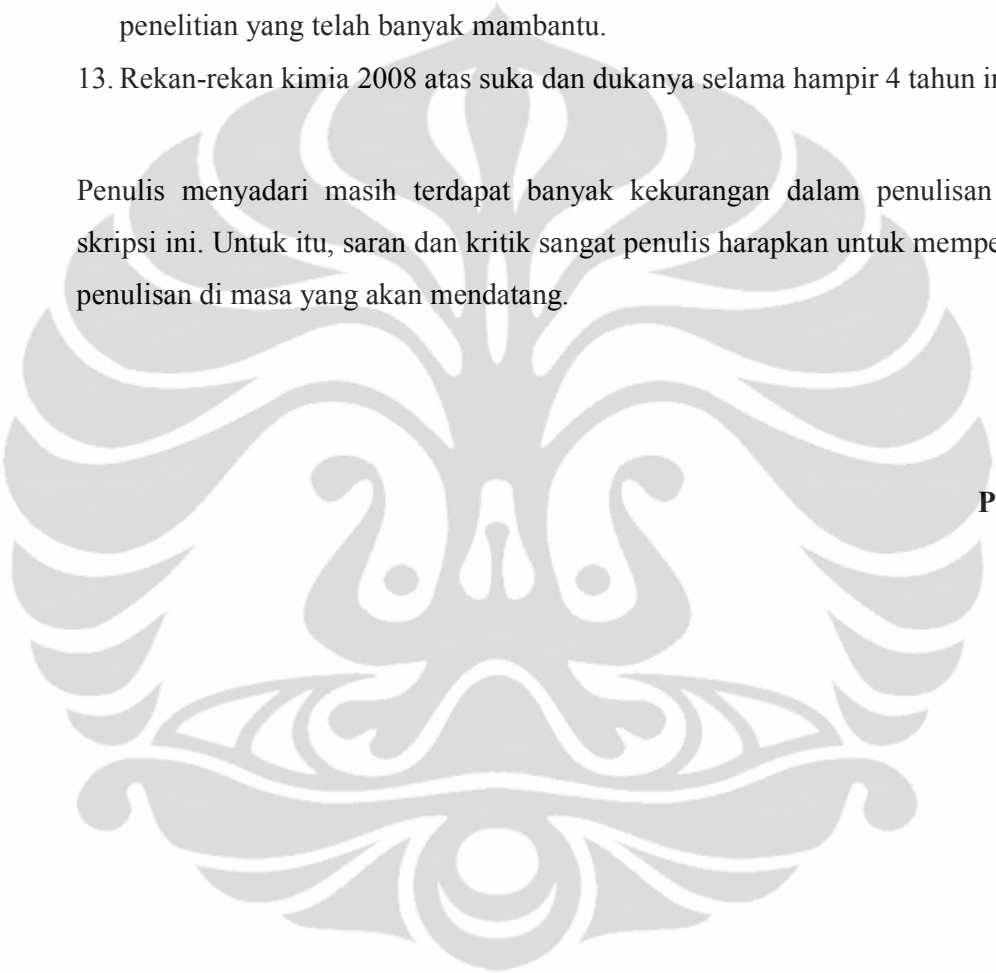
Penulis memanjatkan puji dan syukur ke hadirat Allah SWT atas rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tugas skripsi ini tepat pada waktunya. Skripsi yang berjudul “*Studi Ekstraksi Alginat dari Biomassa Rumput Laut Coklat (Sargassum crassifolium) sebagai Adsorben dalam Biosorpsi Ion Logam Cadmium (II)*” ini disusun untuk memenuhi persyaratan akademis dalam meraih gelar Sarjana Sains di Program Studi Kimia.

Secara garis besar, skripsi ini berisi pendahuluan, uraian mengenai penulis memilih tema tersebut, tinjauan pustaka, pengujian sampel, hasil dan pembahasan, kesimpulan dan saran. Adapun dari semua ini, penulis mengucapkan terima kasih untuk :

1. Bapak Asep Saefumillah, Ph.D. selaku dosen pembimbing I saya dalam tugas ini. Terima kasih atas waktu, kesabaran, segala bantuan serta diskusinya.
2. Ibu Ellya Sinurat, M.Si selaku dosen pembimbing II saya atas semua bantuannya.
3. Dra. Tresye Utari, M.Si., selaku koordinator penelitian yang telah membantu dan membimbing peneliti.
4. Dr. Ridla Bakri selaku ketua Departemen Kimia UI, Prof. Wahyudi dan Dra. Widyastuti Samadi selaku Pembimbing Akademik, dan seluruh dosen kimia yang telah memberikan ilmu.
5. Semua pihak Tata Usaha yang telah banyak membantu dalam pembuatan surat perizinan.
6. Semua pihak Balai Besar Pengembangan dan Penelitian Pengolahan Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan yang telah banyak membantu dalam usaha memperoleh data yang saya perlukan.
7. Orang tua dan kakak-kakakku tersayang, atas dukungan moril dan materiil.
8. Pandu Pangestu Effendi, yang telah banyak membantu dan memberikan dukungan serta mendengarkan keluhan-keluhan selama penelitian.
9. Disa Pramari, Dea Aditya, Lulu Restiana, Sania Nurlulu, selaku sahabat-sahabat yang telah memberikan dukungan dan selalu berada di setiap suka maupun duka.

10. Budi Setiawan, Syarifah Hasna, Rina Utami atas semua bantuan dan motivasinya dalam menyelesaikan skripsi ini.
11. Inna Husna, Helen Pratiwi, dan Pandu Ernowo, selaku teman-teman satu bimbingan.
12. Endah, Nikmatul, Arthi, Desi A., Helen, Tyas, teman-teman seperjuangan penelitian yang telah banyak mambantu.
13. Rekan-rekan kimia 2008 atas suka dan dukanya selama hampir 4 tahun ini.

Penulis menyadari masih terdapat banyak kekurangan dalam penulisan tugas skripsi ini. Untuk itu, saran dan kritik sangat penulis harapkan untuk memperbaiki penulisan di masa yang akan mendatang.



Penulis

2012

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

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

Nama : Agustina Muharromah Mahbub
NPM : 0806452715
Program Studi : Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Skripsi

demikian pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (Non-exclusive Royalty-Free Right)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Studi Ekstraksi Alginat dari Biomassa Rumput Laut Coklat (*Sargassum crassifolium*) sebagai Adsorben dalam Biosorpsi Ion Logam Cadmium (II)

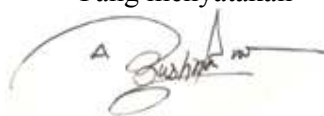
beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di: Depok

Pada tanggal : 5 Juli 2012

Yang menyatakan



(Agustina Muharromah Mahbub)

ABSTRAK

Nama : Agustina Muharromah Mahbub
Program Studi : Kimia
Judul : Studi Ekstraksi Alginat dari Biomassa Rumput Laut Coklat (*Sargassum crassifolium*) sebagai Adsorben dalam Biosorpsi Ion Logam Cadmium (II)

Pada penelitian ini dilakukan adsorpsi ion logam Cd^{2+} dengan menggunakan alginat hasil ekstraksi rumput laut coklat bergenus *Sargassum crassifolium* juga oleh rumput lautnya sendiri. Alginat dalam hal ini diimmobilisasi menjadi Ca-alginat. Daya adsorpsi kemudian dibandingkan antara Ca-alginat dengan *S. crassifolium* untuk mengetahui adsorben mana yang lebih baik. Kondisi optimum adsorpsi adsorben diketahui dengan melakukan variasi adsorpsi meliputi variasi pH, waktu kontak, konsentrasi awal ion logam Cd^{2+} serta variasi suhu kontak. Diperoleh pH optimum adsorpsi untuk Ca-alginat adalah 8, sedangkan untuk *S. crassifolium* pada pH 3, dengan waktu optimum berturut-turut 120 menit dan 60 menit. Biosorpsi logam meningkat secara linier sebagai fungsi dari konsentrasi awal logam sampai konsentrasi 50 mg/L dengan nilai serapan untuk *S. crassifolium* dan Ca-alginat berturut-turut 4,8955; 1,4145 mg/g adsorben kering. Pada variasi suhu diperoleh pula serapannya naik baik untuk *S. crassifolium* maupun Ca-alginat. Diperoleh % *recovery* dengan menggunakan HCl 3 M paling tinggi sebesar 0,446 % dan 0,435% berturut-turut untuk Ca-alginat dan *S. crassifolium*. Diketahui daya adsorpsi *S. crassifolium* lebih tinggi dibanding Ca-alginat pada semua pengukuran variasi. Namun selama adsorpsi, *S. crassifolium* melepaskan sejumlah zat organik ke dalam larutan sehingga diperoleh kadar organik terlarutnya tinggi, sehingga penggunaan Ca-alginat sebagai adsorben logam lebih disarankan.

Kata kunci:

Adsorpsi, biosorpsi, alginat, *Sargassum crassifolium*, Ca-alginat.

xiv + 89 : 28 gambar; 8 tabel; 15 lampiran
Daftar Pustaka : 27 (1994-2010)

ABSTRACT

Name : Agustina Muharromah Mahbub
Study Program : Chemistry
Title : Extraction Study of Alginates from Brown Seaweed Biomass (*Sargassum crassifolium*) as an Adsorbent in Cadmium (II) Metal Ion Biosorption

In this study the adsorption of Cd^{2+} ions was performed by using alginate from extraction of brown seaweed (*Sargassum crassifolium*) and also by brown seaweed itself. In this case, alginate immobilized into calcium alginate. The adsorption between Ca-alginates and *S. crassifolium* compared to know the best adsorbent. To determine the optimum condition of adsorbent, several variation was conducted, include variation of pH, contact time, initial concentration of Cd^{2+} ions solution, and temperature. Results of analysis using AAS showed that the optimum pH of Ca-alginate is 8, and for *S. crassifolium* is 3, with the optimum contact time is 120 minutes and 60 minutes, respectively. Metal biosorption increase linearly as the function of initial concentration of metal until the concentration of 50 mg/L with the results of adsorption is 4,8955; 1,4145 mg/g dry adsorbent for *S. crassifolium* and Ca-alginate, respectively. In the effect of temperature is also obtained an increase in adsorption for both *S. crassifolium* and Ca-alginate. The maximum % recovery using HCl 3M is 0,446 and 0,435 % for Ca-alginate and *S. crassifolium*, respectively. Known that the adsorption of *S. crassifolium* is higher than Ca-alginate in all the measurement variation. But during the adsorption, *S. crassifolium* was releasing a number of organic substances in the solution with the results that the level of dissolve organic is high, so the use of Ca-alginate as a metal adsorbent is recommended.

Key words:

Adsorption, biosorption, alginates, *Sargassum crassifolium*, Ca-alginate.

xiv + 89 : 28 pictures; 8 tables; 15 attachments
Bibliography : 27 (1994-2010)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI	vi
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
1. PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Hipotesis	3
2. TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Pencemaran Air.....	5
2.1.1 Sumber Pencemaran	5
2.1.2 Jenis-jenis Bahan Pencemar.....	5
2.2 Rumput Laut Coklat (<i>Sargassum crassifolium</i>).....	6
2.3 Logam Berat.....	10
2.3.1 Sumber Bahan Pencemar Logam Berat (Sudarmaji et al., 2006).....	11
2.3.2 Logam-logam Dalam Perairan	12
2.4 Kadmium	13
2.5 Biosorpsi	15
2.6 Alginat	19
2.7 Isoterm Adsorpsi	20
2.8 Fourier Transform Infrared (FTIR)	21
2.9 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA).....	22
2.9.1 Hubungan antara serapan atom dengan konsentrasi.....	23
3. METODE PENELITIAN.....	25
3.1 Alat dan Bahan.....	25
3.2 Prosedur Kerja.....	25
3.2.1 Preparasi Biomassa Rumput Laut Coklat	25
3.2.2 Ekstraksi Alginat dari Biomassa Rumput Laut Coklat.....	25
3.2.3 Immobilisasi Na-alginat.....	26
3.2.4 Karakterisasi Alginat dan Biomassa Rumput Laut Coklat	26
3.2.5 Pembuatan Larutan Induk Cd ²⁺ 1000 mg/L	26
3.2.6 Perlakuan Penelitian	26
3.2.6.1 Pengaruh Variasi pH Larutan.....	26
3.2.6.2 Pengaruh Variasi Waktu Kontak	27
3.2.6.3 Pengaruh Variasi Konsentrasi Larutan Ion Cd (II)	27
3.2.6.4 Pengaruh Variasi Temperatur	27

3.2.6.5	Penentuan Kadar Ion Logam yang Terserap oleh Alginat dan Biomassa <i>S. crassifolium</i>	27
3.2.6.6	<i>Recovery</i>	28
3.2.6.7	Proses Pengolahan Na-alginat dari rumput laut coklat (Murdinah, et al., 2006)	28
3.2.6.8	Bagan Kerja Preparasi Biomassa Rumput Laut Coklat <i>S. crassifolium</i>	29
3.2.6.9	Bagan Kerja Immobilisasi Na-alginat	29
3.2.6.10	Bagan Kerja Uji Adsorpsi Variasi pH.....	30
3.2.6.11	Bagan Kerja Uji Adsorpsi Variasi Waktu Kontak	31
3.2.6.12	Bagan Kerja Uji Adsorpsi Variasi Konsentrasi Larutan Cd ²⁺	32
3.2.6.13	Bagan Kerja Uji Adsorpsi Variasi Suhu Kontak.....	33
3.2.6.14	Bagan Kerja <i>Recovery</i>	34
4.	HASIL DAN PEMBAHASAN	35
4.1	Ekstraksi Alginat dari Biomassa Rumput Laut Coklat (<i>Sargassum crassifolium</i>).....	35
4.3.1	Perendaman	35
4.3.2	Ekstraksi Alginat	36
4.3.3	Penyaringan.....	37
4.3.4	Pemucatan	37
4.3.5	Pengendapan Asam alginat	38
4.3.6	Pengendapan Natrium Alginat	39
4.2	Immobilisasi Na-alginat.....	41
4.3	Karakterisasi Adsorben.....	42
4.3.1	Karakterisasi Gugus Fungsi	42
4.3.2	Karakterisasi SEM.....	46
4.3.3	Karakterisasi EDX.....	48
4.4	Adsorpsi Ion Logam Cd (II) dengan Variasi pH.....	51
4.5	Adsorpsi Ion Logam Cd (II) dengan Variasi Waktu Kontak.....	52
4.6	Adsorpsi Ion Logam Cd (II) dengan Variasi Konsentrasi	54
4.7	Adsorpsi Ion Logam Cd (II) dengan Variasi Temperatur	58
4.8	Pengujian <i>Leaching</i> Zat Organik.....	62
4.9	<i>Recovery</i>	64
5.	PENUTUP	67
5.1	Kesimpulan	67
5.2	Saran	68
	DAFTAR PUSTAKA	69
	LAMPIRAN	71

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Rumput Laut Coklat jenis <i>Sargassum crassifolium</i>	8
Gambar 2.2 Struktur Molekul (a) Fukoidan; (b) Laminaran.....	9
Gambar 2.3 Kontribusi logam berat contohnya Pb, Hg, Cd, As,dan Cr pada <i>intake</i> manusia.....	12
Gambar 2.4 Logam kadmium.....	14
Gambar 2.5 Unit struktur alginat.....	19
Gambar 2.6 Struktur molekul alginat.....	19
Gambar 4.1 Tepung Na-alginat.....	39
Gambar 4.2 Struktur (a) Na-alginat; (b) Ca-alginat (<i>egg-box</i>).....	42
Gambar 4.3 Beads Ca-alginat (a) dalam medium air; (b) setelah dikeringkan.....	42
Gambar 4.4 Spektrum FTIR biomassa <i>S. crassifolium</i> sebelum dan sesudah mengikat ion logam Cd (II).....	43
Gambar 4.5 Spektrum FTIR Natrium Alginat.....	44
Gambar 4.6 Spektrum FTIR Kalsium alginat sebelum dan sesudah kontak dengan ion logam Cd (II).....	45
Gambar 4.7 Spektrum FTIR gabungan Na-alginat, <i>S. crassifolium</i> dan Ca-alginat sebelum dan sesudah kontak.....	46
Gambar 4.8 SEM (a) Ca-alginat sebelum kontak; (b) Ca-alginat setelah kontak; (c) <i>S.crassifolium</i>	47
Gambar 4.9 Hasil EDX Biomassa <i>S. crassifolium</i>	48
Gambar 4.10 Hasil EDX Ca-alginat awal.....	49

Gambar 4.11 Hasil EDX Ca-alginat setelah kontak dengan ion logam Cd ²⁺	50
Gambar 4.12 Grafik Uji Adsorpsi Variasi pH.....	51
Gambar 4.13 Grafik Uji Adsorpsi Variasi Waktu	53
Gambar 4.14 Grafik Uji Adsorpsi Variasi Konsentrasi	54
Gambar 4.15 Grafik Isoterm Langmuir (a) Ca-alginat; (b) <i>S. crassifolium</i>	56
Gambar 4.16 Grafik Isoterm Freunlich (a) Ca-alginat; (b) <i>S. crassifolium</i>	57
Gambar 4.17 Grafik Uji Adsorpsi Variasi Temperatur.....	59
Gambar 4.18 Kinetika Pseudo Order Kedua untuk (a) Ca-alginat; (b) <i>S. crassifolium</i>	60
Gambar 4.19 Grafik penentuan Energi Aktivasi untuk (a) Ca-alginat; (b) <i>S. crassifolium</i>	61
Gambar 4.20 Kurva Serapan Organik Terlarut.....	63
Gambar 4.21 Grafik COD dari filtrat adsorpsi	64
Gambar 4.22 Diagram % recovery	65

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Klasifikasi Bahan Pencemar dan Pengaruhnya.....	6
Tabel 2.2 Jenis dan kadar mineral dalam rumput laut coklat.....	9
Tabel 4.1 Hasil Ekstraksi Alginat dari <i>S. crassifolium</i>	40
Tabel 4.2 Unsur-unsur yang terkandung pada biomassa <i>S. crassifolium</i>	49
Tabel 4.3 Unsur yang terkandung dalam Ca-alginat (a) sebelum kontak; (b) setelah kontak.....	50
Tabel 4.4 Nilai Koefisien Korelasi (R^2), kapasitas adsorpsi maksimum (x/m), dan koefisien afinitas (k) serapan ion logam Cd (II) pada isoterm Langmuir adsorben	55
Tabel 4.5 Nilai k dan n pada isoterm Freunlich adsorben	58
Tabel 4.6 Nilai Konstanta Laju Pseudo Order Kedua.....	61

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN 1. Desain Penelitian.....	71
LAMPIRAN 2. Foto Lokasi Pantai Binuangeun Banten.....	72
LAMPIRAN 3. Ekstraksi Alginat dari <i>S.crassifolium</i>	73
LAMPIRAN 4. Perhitungan % Rendemen Na-alginat.....	76
LAMPIRAN 5. Kurva Kalibrasi Standar Cd ²⁺	76
LAMPIRAN 6. Karakterisasi SEM.....	77
LAMPIRAN 7. Cara perhitungan.....	80
LAMPIRAN 8. Uji Variasi pH.....	82
LAMPIRAN 9. Uji Variasi Waktu.....	83
LAMPIRAN 10. Uji Variasi Konsentrasi.....	84
LAMPIRAN 11. Data Isoterm Adsorpsi.....	85
LAMPIRAN 12. Uji Variasi Suhu Kontak.....	86
LAMPIRAN 13. Kinetika Pseudo Order Kedua.....	87
LAMPIRAN 14. Data Chemical Oxygen Demand (COD).....	88
LAMPIRAN 15. <i>Recovery</i>	89

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Akhir-akhir ini keberadaan logam terutama logam berat di lingkungan semakin hari semakin meningkat. Logam berat ini dapat berasal dari limbah rumah tangga dan limbah industri baik itu industri rumah tangga maupun industri skala besar. Logam berat ini dapat berada di lingkungan darat maupun lingkungan air, namun biasanya limbah dari industri-industri dialirkan melalui lingkungan air. Seperti yang sudah kita ketahui bahwa diatas ambang batasnya, logam berat beracun bagi tubuh makhluk hidup.

Sebagai *recovery* unsur-unsur beracun ini, dapat digunakan biomassa sebagai bahan pengompleks (Brierley, 1990 *dalam* Fourest, E. dan Volesky, B., 1996). Akumulasi logam berat oleh biomassa bakteri, actinomycetes, jamur, dan alga telah diuraikan oleh Gadd et al. 1988 dan Volesky et al. 1990 *dalam* Fourest, E. dan Volesky, B., 1996. Mekanisme utama yang bertanggung jawab pada biosorpsi logam oleh biomassa adalah interaksi ionik dan pembentukan kompleks diantara kation logam dan ligan yang terkandung dalam struktur biomateri (Treen-Sears et al. 1984; Fourest et al. 1992; dan Crist et al. 1994 *dalam* Fourest, E. dan Volesky, B., 1996).

Penggunaan biomassa untuk *recovery* logam berat juga dapat dilakukan dalam rangka meningkatkan isu *Green Chemistry* di Indonesia. Seperti yang sudah dikemukakan oleh Anastas and Kirchhoff 2002; Clark 2006; Garcia-Serna, Perez-Barrigon et al. 2007 *dalam* Saefumillah A, n.d., bahwa terdapat 12 Prinsip Dasar dalam *Green Chemistry*, maka penggunaan biomassa sebagai adsorben mengikuti beberapa prinsip *Green Chemistry*, di antaranya yaitu prinsip pencegahan limbah (*prevention*), sintesis kimia tanpa bahan toksik atau relatif nontoksik (*less hazardous chemical synthesis*), serta pemakaian bahan baku yang terbaru (*use of renewable feedstocks*).

Biomassa dapat digunakan sebagai alternatif dalam adsorpsi logam berat karena keberadaannya yang sangat melimpah di alam sehingga dapat mengurangi biaya operasional bila dibandingkan dengan adsorpsi menggunakan penukar ion sintetik. Namun, pengetahuan tentang struktur kimia biosorben harus diperhatikan karena merupakan hal yang sangat penting untuk memprediksi performa pengikatan logam dalam sistem pemurnian air (Fourest, E dan Volesky, B, 1996).

Di antara keanekaragaman biomassa yang ada, alga sudah terbukti menjadi biomassa yang paling menjanjikan untuk *recovery* logam berat (Fourest, E dan Volesky, B, 1996). Jenis alga bergenus *Sargassum* mempunyai kapasitas untuk berikatan secara selektif dengan kation-kation logam kadmium, tembaga, nikel, timbal, dan zink (Leusch, A, *et al*, 1995 dalam Fourest, E dan Volesky, B, 1996).

Penelitian sebelumnya oleh Susanti (2009) dan Susilawati (2009) telah membuktikan bahwa biomassa alga mampu mengadsorp logam Cr (VI) dan Cd (II) dengan sangat baik. Dari spektrum FTIR ditunjukkan bahwa biomassa alga memiliki gugus fungsi karboksil, amino, dan hidroksi.

Pada penelitian ini akan dilakukan adsorpsi ion logam oleh alginat hasil ekstraksi rumput laut coklat serta biomassa rumput laut coklatnya sendiri. Maka langkah pertama pada penelitian ini adalah ekstraksi alginat dari rumput laut coklat bergenus *Sargassum* yang berfungsi sebagai biosorben dalam mengikat ion logam khususnya Cd (II). Cd (II) dipilih berdasarkan potensial bahayanya yang tinggi pada lingkungan. Setelah diekstrak, maka dilakukan identifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam alginat dan biomassa rumput laut coklat tersebut.

Kemudian ditentukan aktivitas daya adsorpsinya untuk ion logam Cd (II) dengan memvariasikan pH, waktu kontak, konsentrasi ion logam Cd (II), temperatur saat kontak serta membandingkan daya adsorpsi ion logam Cd (II) untuk biomassa rumput laut coklat dan alginat hasil ekstraksi rumput laut coklat.

1.2 Perumusan Masalah

- Gugus fungsi apa saja yang terdapat pada alginat dan biomassa *Sargassum crassifolium* yang merupakan ligan potensial dalam mengikat ion logam Cd (II)?
- Apakah ada perbedaan daya adsorpsi logam di antara alginat dan biomassa rumput laut coklat berjenis *Sargassum crassifolium*?
- Bagaimana pengaruh pH, waktu kontak, konsentrasi awal ion logam Cd (II), dan temperatur kontak pada alginat dan biomassa *Sargassum crassifolium* terhadap adsorpsi ion logam Cd (II)?

1.3 Tujuan Penelitian

- Mempelajari ekstraksi alginat dari biomassa rumput laut coklat berjenis *Sargassum crassifolium*, yang berfungsi sebagai adsorben dalam mengikat ion logam Cd (II).
- Mempelajari penyerapan ion logam Cd (II) oleh alginat dan biomassa *Sargassum crassifolium*, sehingga dapat diperoleh informasi tentang penggunaan adsorben yang lebih baik di antara kedua adsorben tersebut.
- Mempelajari pengaruh pH, waktu kontak, konsentrasi awal ion logam Cd (II), dan temperatur kontak terhadap adsorpsi ion logam Cd (II) oleh alginat serta biomassa *Sargassum crassifolium*.

1.4 Hipotesis

- Alginat dapat diekstraksi dari biomassa rumput laut coklat berjenis *Sargassum crassifolium*.
- Gugus fungsi yang terdapat dalam alginat dan *Sargassum crassifolium* adalah gugus fungsi karboksil, amino, dan hidroksi yang merupakan ligan dalam mengadsorp ion logam Cd (II) (Tri Susanti, 2009).
- Ada perbedaan daya adsorpsi antara alginat dengan biomassa *Sargassum crassifolium* dimana daya adsorpsi alginat lebih tinggi dibanding *Sargassum crassifolium*.

- Daya adsorpsi alginat dan *Sargassum crassifolium* meningkat seiring dengan meningkatnya waktu, konsentrasi, dan suhu.
- Daya adsorpsi alginat dan *Sargassum crassifolium* menurun seiring dengan meningkatnya pH.



BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pencemaran Air

Menurut Surat Keputusan Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup Nomor : KEP-02/MENKLH/I/1988 Tentang Penetapan Baku Mutu Lingkungan, definisi pencemaran air adalah masuk atau dimasukkannya makhluk hidup, zat, energi dan atau komponen lain ke dalam air dan atau berubahnya tatanan air oleh kegiatan manusia atau oleh proses alam, sehingga kualitas air turun sampai ke tingkat tertentu yang menyebabkan air menjadi kurang atau sudah tidak berfungsi lagi sesuai dengan peruntukannya (pasal 1).

2.1.1 Sumber Pencemaran

Setelah Perang Dunia ke II telah terjadi pertumbuhan yang mengejutkan dalam dunia industri yang menggunakan bahan-bahan kimia sintetik. Banyak dari bahan-bahan kimia ini telah menyebabkan pencemaran terhadap lingkungan air. Contohnya adalah berasal dari pestisida dan herbisida dari daerah pertanian atau perkebunan dan buangan limbah industri ke permukaan air. Yang lebih serius lagi adalah terjadinya rembesan kedalam air tanah dari bahan-bahan pencemar yang berasal dari penampungan limbah kimia dan *landfills*, kolam penampungan atau kolam pengolahan limbah.

2.1.2 Jenis-jenis Bahan Pencemar

Bahan pencemar air secara umum dapat diklasifikasikan seperti terlihat pada tabel dibawah ini. Tidak semua perairan mengandung bahan pencemar yang sama atau semua bahan pencemar seperti terlihat pada Tabel 2.1, karena terjadinya pencemaran ditentukan oleh banyak faktor.

Tabel 2.1 Klasifikasi Bahan Pencemar dan Pengaruhnya

(Sumber: Manahan, 1994)

Jenis Bahan Pencemar	Pengaruhnya
Unsur-unsur renik	Kesehatan, biota akuatik
Senyawa organologam	Transpor logam
Polutan anorganik	Toksisitas, biota akuatik
Asbestos	Kesehatan manusia
Hara-ganggang	Entrofikasi
Radionuklir	Toksisitas
Asiditas, Alkalinitas, Salinitas tinggi	Kualitas air, kehidupan akuatik
Zat pencemar organik renik	Toksisitas
Pestisida	Toksisitas, biota akuatik, satwa liar
PCB	Kesehatan manusia
Karsinogen	Penyebab kanker
Limah minyak	Satwa liar, estetik
Patogen	Kesehatan
Detergen	Introfikasi, estetik
Sedimen	Kualitas air, estetik
Rasa, Bau, dan Warna	Estetik

2.2 Rumput Laut Coklat (*Sargassum crassifolium*)

Rumput laut (Makroalga) adalah ganggang alga (*algae*) yang berbentuk poliseluler dan hidup di laut. *The International Code of Botanical Nomenclatur* membagi ganggang menjadi empat kelas, yaitu ganggang hijau (*Chlophyceae*), ganggang biru (*Cyanophyceae*), ganggang merah (*Rhodophyceae*), dan ganggang coklat (*Phaeophyceae*). Menurut Winarno (1990) dalam Yunizal (2004), alga hijau dan biru banyak tumbuh di air tawar, sedangkan alga coklat dan merah hampir secara eksklusif tumbuh di laut sebagai habitatnya. Kelompok ini lebih dikenal sebagai rumput laut (*seaweed*).

Sejumlah genus rumput laut yang telah mendapat pasaran dalam perdagangan internasional, yaitu *Gracilaria*, *Gelidium*, *Gelidiella*, dan *Gelidiopsis* sebagai bahan baku penghasil agar-agar (*agarophytes*), *Eucheuma* dan *Hypneai*

sebagai bahan baku penghasil karaginan (*carrageenophytes*), serta *Sargassum* dan *Turbinaria* sebagai bahan baku penghasil alginat (*alginophytes*) (Yunizal, 2004).

Rumput laut coklat jenis *Sargassum* adalah rumput laut yang mempunyai *thallus* bercabang seperti jari, dan merupakan tanaman perairan yang berwarna coklat, berukuran relatif besar, tumbuh dan berkembang pada substrat dasar yang kuat. Bagian atas tanaman menyerupai semak yang berbentuk simetris bilateral atau radial serta dilengkapi dengan bagian-bagian untuk pertumbuhan (Atmaja et al., 1996 dalam Yunizal, 2004).

Thallus berbentuk silindris atau gepeng percabangannya menyerupai tanaman perdu di darat, daun melebar, lonjong, atau seperti pedang, mempunyai gelembung udara (*bladder*), umumnya hidup soliter dan panjangnya dapat mencapai 7 meter. Di Indonesia jenis *Sargassum* panjangnya dapat mencapai 3 meter dan berwarna coklat. *Sargassum* tersebar luas di perairan Indonesia, tumbuh di perairan yang terlindung maupun berombak besar pada habitat berkarang (Kadi dan Atmaja, 1988 dalam Yunizal, 2004).

Rumput laut coklat ini hidup melekat pada batu atau bongkahan karang dan dapat terlepas dari substratnya karena ombak besar dan hanyut ke permukaan laut atau terdampar di atas permukaan pantai. Rumput laut coklat, warnanya bermacam-macam mulai dari coklat muda sampai coklat tua. Rumput laut yang termasuk marga *Sargassum* kelihatannya tidak banyak bedanya dari warna daun, bentuk cabang, dan ukurannya seperti terlihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Rumpun Laut Coklat jenis *Sargassum crassifolium*

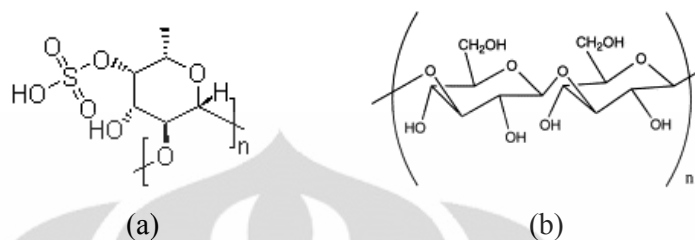
Klasifikasi rumput laut coklat dari *Sargassum crassifolium* adalah sebagai berikut :

Divisi : Phaeophyta
 Kelas : Phaeophyceae
 Ordo : Fucales
 Famili : Sargassaceae
 Genus : Sargassum
 Spesies : *Sargassum crassifolium*

Komposisi kimia dan pigmen yang terdapat pada rumput laut coklat adalah hasil dari fotosintesa yang jumlahnya sangat bervariasi, karena tergantung pada jenis, masa perkembangan, dan kondisi tempat tumbuhnya. Setiap jenis rumput laut mempunyai pigmen khlorofil a dan β -karoten, serta pigmen khasnya. Pada rumput laut coklat terdapat pigmen santofil, violasantin, fukosantin, flavosantin, neosantin A dan B. Keberadaan pigmen fukosantin pada rumput laut coklat menutupi pigmen lainnya dan memberikan warna coklat (Yunizal, 2004).

Senyawa kimia yang terbanyak pada rumput laut coklat adalah alginat, sedangkan senyawa kimia lain dalam jumlah relatif sedikit diantaranya laminaran, fukoidan (Gambar 2.2), selulosa, manitol dan mineral-mineral (Tabel 2.2). Di

samping itu rumput laut coklat juga mengandung protein, lemak, serat kasar, vitamin dan zat anti bakteri serta mineral (Yunizal, 2004).



Gambar 2.2 Struktur Molekul (a) Fukoidan; (b) Laminaran

Pemanfaatan rumput laut coklat sendiri sudah banyak, diantaranya adalah untuk pangan dan gizi, bidang farmasi, kosmetika, pakan, dan pupuk (Yunizal, 2004). Selain bermanfaat dalam bidang-bidang tersebut, rumput laut coklat dapat dimanfaatkan juga sebagai adsorben dalam mengadsorp ion logam.

Tabel 2.2 Jenis dan kadar mineral dalam rumput laut coklat

(Sumber : Winarno, 1990 *dalam* Yunizal, 2004)

Unsur	Kadar (%)
Klor	9,8 – 15,0
Kalium	6,4 – 7,8
Natrium	2,6 – 3,8
Magnesium	1,0 – 1,9
Belerang	0,7 – 2,1
Silikon	0,5 – 0,6
Fosfor	0,3 – 0,6
Kalsium	0,2 – 0,3
Besi	0,1 – 0,2
Iodium	0,1 – 0,8
Brom	0,03 – 0,14

Alga laut seperti rumput laut coklat telah diidentifikasi sebagai biosorben yang baik, karena harganya yang murah, dapat diperbaharui, dan mempunyai kapasitas biosorpsi logam yang tinggi (Volesky, B, 1990; Kratochyl, D. et al., 1998; Sheng, P. X. et al., 2004 *dalam* Chen dan Yang, 2005). Alga dapat secara

efektif menghilangkan ion logam berat dengan *range* konsentrasi dari beberapa ppm sampai beberapa ribuan ppm. *Range* kapasitas biosorpsi logam maksimum adalah dari 0.1 sampai 1.5 mmol/gram biosorben (Volesky, B, 1990; Kratochyl, D. et al., 1998; Sheng, P. X. et al., 2004 *dalam* Chen dan Yang, 2005). Biosorpsi kation lebih efektif dari pada anion. Kapasitas biosorpsi secara normal lebih tinggi dari adsorben anion-penukar resin komersial.

Asam alginat yang terdapat dalam dinding sel rumput laut merupakan komponen polisakarida yang bertanggung jawab dalam biosorpsi logam. Beberapa gugus fungsi yang penting, seperti karbonil, sulfat, dan amino, diidentifikasi dalam alga laut (Raize, O. et al., 2004; Lodeiro, P. et al., 2004 *dalam* Chen dan Yang, 2005). Beberapa interaksi kimia yang menjadi kunci terjadinya biosorpsi adalah penukaran ion, pembentukan kompleks permukaan, mikropresipitasi, pengkelatan, dan koordinasi, digunakan untuk menjelaskan mekanisme biosorpsi.

2.3 Logam Berat

Istilah logam biasanya diberikan kepada semua unsur-unsur kimia dengan ketentuan atau kaidah-kaidah tertentu. Ahrland et al. (1958) *dalam* Palar (2008) mengusulkan untuk mengelompokkan logam ke dalam 3 kategori, yang berdasarkan pada konstanta kesetimbangan, pada pembentukan ion logam atau kompleks logam dalam larutan. Pengelompokkannya adalah kategori kelas A, kategori kelas B, dan kategori kelas antara (transisi).

Kebanyakan unsur-unsur logam berat masuk dalam kategori kelas transisi. Unsur logam berat adalah unsur yang mempunyai densitas lebih dari 5 gr/cm^3 (Fardiaz, 1992 *dalam* Sudarmaji et al., 2006). Urutan logam berat berdasarkan sifat racunnya adalah Merkuri (Hg), kadmium (Cd), perak (Ag), nikel (Ni), timbal (Pb), arsen (As), kromium (Cr), timah (Sn), zink (Zn) (Waldchuk, 1984 *dalam* Sudarmaji et al., 2008). Karakteristik dari kelompok logam berat adalah sebagai berikut :

- Memiliki spesifik graviti yang sangat besar (lebih dari 4).

- Mempunyai nomor atom 22-34 dan 40-50 serta unsur-unsur lantanida dan aktinida.
- Mempunyai respon biokimia khas (spesifik) pada organisme hidup.

Berbeda dengan logam biasa, logam berat biasanya menimbulkan efek-efek khusus pada makhluk hidup. Dapat dikatakan bahwa semua logam berat dapat menjadi bahan racun yang akan meracuni tubuh makhluk hidup. Namun demikian, meski semua logam berat dapat mengakibatkan keracunan bagi makhluk hidup, sebagian dari logam-logam tersebut tetap dibutuhkan oleh makhluk hidup dalam jumlah yang sangat kecil. Bila kebutuhan dalam jumlah sangat kecil itu tidak terpenuhi, justru dapat berakibat fatal terhadap kelangsungan hidup dari setiap makhluk hidup.

2.3.1 Sumber Bahan Pencemar Logam Berat (Sudarmaji et al., 2006)

2.3.1.1 Sumber dari alam

Kadar logam secara alami dapat ditemukan dalam batuan, badan air, bahkan pada lapisan atmosfer yang menyelimuti bumi. Pada batuan, logam berat ditemukan sebagai bagian dari mineral, seperti sinabar (HgS). Dalam badan perairan, logam berat pada umumnya berada dalam bentuk ion-ion, baik sebagai pasangan ion ataupun dalam bentuk ion-ion tunggal. Sedangkan pada lapisan atmosfer, logam berat ditemukan dalam bentuk partikulat, dimana unsur-unsur logam berat tersebut berterbangan dengan debu-debu yang ada di atmosfer.

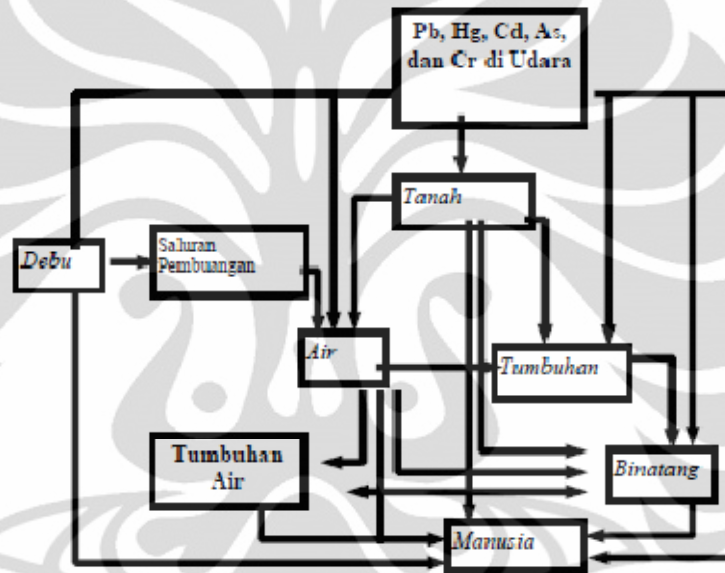
2.3.1.2 Sumber dari industri

Industri berpotensi menjadi sumber logam berat, sebagian industri ada yang memanfaatkan logam berat sebagai bahan baku maupun bahan pendukung. Contohnya adalah industri pengecoran dan pemurnian, industri baterai, industri bahan bakar, industri kabel, industri bahan pewarna kimia. Semua industri yang menggunakan logam berat sebagai bahan baku maupun bahan pendukung akan menghasilkan limbah yang merupakan sumber pencemaran logam berat.

2.3.1.3 Sumber dari transportasi

Hasil aditif dari bahan tambahan pada bahan bakar kendaraan bermotor menghasilkan emisi logam berat. Logam berat yang bercampur dengan bahan bakar tersebut akan bercampur dengan oli dan melalui proses di dalam mesin, maka logam berat akan keluar dari knalpot bersama dengan gas buang lainnya.

Secara keseluruhan, kontribusi logam berat yang dapat masuk ke dalam tubuh manusia disajikan pada Gambar 2.3



Gambar 2.3 Kontribusi logam berat contohnya Pb, Hg, Cd, As, dan Cr pada intake manusia

Sumber : *Environmental Health Criteria 3 WHO (1977)*
 Mengalami modifikasi dalam *Epidemiologi Lingkungan, Mukono, (2002)*.

2.3.2 Logam-logam Dalam Perairan

Logam-logam dalam lingkungan perairan umumnya berada dalam bentuk ion, ion-ion tersebut ada yang merupakan ion-ion bebas, pasangan ion anorganik, ion-ion kompleks dan bentuk-bentuk ion lainnya. Menurut Leckie dan James (1974) dalam Achmad (2004), kelarutan dari unsur-unsur logam dan logam berat dalam badan perairan dikontrol oleh :

- pH badan air,

- Jenis dan konsentrasi logam dan khelat,
- Keadaan komponen mineral teroksidasi dan sistem yang berlingkungan redoks.

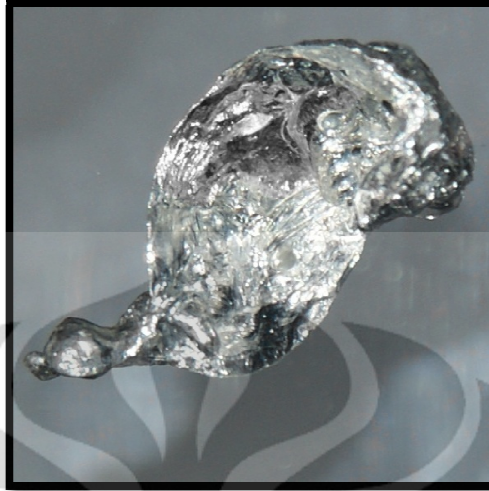
Logam-logam berat yang terlarut dalam badan perairan pada konsentrasi tertentu berubah fungsi menjadi sumber racun bagi kehidupan perairan. Meskipun daya racun yang ditimbulkan oleh satu jenis logam berat terhadap semua biota perairan tidak sama, namun kehancuran dari satu kelompok dapat menjadikan terputusnya satu mata rantai kehidupan.

Ada banyak faktor yang mempengaruhi daya racun dari logam-logam berat yang terlarut dalam badan perairan. 4 faktor penentu dari daya racun yang ditimbulkan oleh logam berat adalah :

- Bentuk logam dalam air : Apakah logam-logam tersebut berada dalam bentuk senyawa organik atau senyawa anorganik yang dapat larut atau tidak.
- Keberadaan logam-logam lain : Adanya logam-logam lain dalam badan perairan dapat menyebabkan logam-logam tertentu menjadi sinergentis atau antagonis.
- Fisiologis dari biota : Proses fisiologi yang terjadi pada setiap biota turut mempengaruhi akumulasi logam berat dalam tubuh dari biota perairan.
- Kondisi biota : kondisi dari biota-biota berkaitan dengan fase-fase kehidupan yang dilalui oleh biota dalam hidupnya.

2.4 Kadmium

Kadmium adalah logam putih keperakan bermassa atom 112.4 yang dapat ditempa dan liat dan melebur pada 321°C (Gambar 2.4). Sekitar sepertiga-seperempat dari jumlah kadmium digunakan dalam baterai Ni-Cd. Seperempat lainnya digunakan sebagai pewarna, pelapis, *plating*, dan sebagai stabilizer dalam plastik.



Gambar 2.4 Logam kadmium

Di lingkungan, kadmium terutama ditemukan pada kerak bumi. Biasanya hadir dalam kombinasinya dengan zink. Kadmium juga terdapat dalam industri sebagai hasil samping dari ekstraksi zink, timbal, dan tembaga.

Secara alami, kadmium dalam jumlah yang sangat besar dilepaskan ke lingkungan, sekitar 25000 ton dalam setahun. Sekitar setengahnya dilepaskan ke dalam sungai melalui pelapukan batu dan beberapa dilepaskan ke udara melalui kebakaran hutan dan letusan gunung berapi. Sisanya dilepaskan melalui aktivitas manusia seperti manufaktur.

Uptake kadmium oleh manusia terutama melalui makanan. Bahan pangan yang kaya akan kadmium dapat meningkatkan konsentrasi kadmium dalam tubuh. Paparan yang secara signifikan meningkatkan level kadmium adalah ketika merokok. Asap rokok mentransportnya ke dalam paru-paru, kemudian darah akan mendistribusikan kadmium ke seluruh tubuh yang dapat meningkatkan akumulasi kadmium dalam tubuh.

Kadmium akan ditransport oleh darah menuju hati, kemudian kadmium akan berikatan dengan protein membentuk kompleks yang ditransport menuju ginjal. Akumulasi kadmium dalam ginjal dapat merusak mekanisme penyaringan. Hal ini mengakibatkan terganggunya ekskresi dari protein dan gula dari tubuh dan

ginjal. Efek kesehatan lain yang dapat disebabkan oleh kadmium adalah diare, retak tulang, gagal reproduksi dan kemandulan, kerusakan sistem saraf pusat, kerusakan sistem kekebalan tubuh, kelainan psikologi, dan kemungkinan kerusakan DNA atau kanker.

2.5 Biosorpsi

Biosorpsi dapat didefinisikan sebagai kemampuan materi biologi untuk mengakumulasi logam berat dari air limbah melalui mediasi secara metabolik atau jalur *uptake* secara kimia-fisik (Fourest and Roux, 1992 dalam Ahalya et al., 2003). Keuntungan utama biosorpsi dibanding metode *treatment* konvensional meliputi (Kratochvil and Volesky, 1998a dalam Ahalya et al., 2003) :

- Harga murah;
- Efisiensi tinggi;
- Meminimalisir limbah kimia atau biologi;
- Tidak ada syarat nutrisi tambahan;
- Biosorben dapat diregenerasi; dan
- Terdapat kemungkinan *recovery* logam

Sejumlah riset terkait pemakaian biosorben untuk menyerap logam berat sudah banyak dikembangkan. Salah satunya adalah Volesky (1986) dalam Ahalya et al. (2003) yang menyatakan bahwa alga, bakteri, jamur dan khamir terbukti mempunyai potensial biosorpsi logam. Biosorpsi pada alga terutama dihubungkan dengan dinding sel, yang tersusun oleh kerangka serat dan suatu matriks amorfous. Sumber biomassa murah lainnya yang tersedia dalam kuantitas yang banyak di lautan adalah rumput laut, yang mewakili perbedaan yang banyak dari tipe makro-alga lautan. Banyak penelitian yang menyatakan bahwa biomassa alga dan rumput laut mempunyai kemampuan *uptake* logam divalen, dibuktikan dengan terlepasnya spesies ionik dari biosorben.

Biakan bakteri *Arthrobacter sp.* telah diuji kemampuannya untuk menyerap ion tembaga, kadmium, dan besi oleh F. Pagnanelli, et al. (2000). Yang kemudian menginterpretasikan mekanisme biosorpsinya berdasarkan model kimia dari data

eksperimennya. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa dinding sel mempunyai paling tidak dua situs asam lemah. Dilakukan pula uji adsorpsi pada pH larutan logam yang berbeda. Hasilnya memperlihatkan pengaruh yang kuat dari pH, khususnya pada pH diatas 5. Sampai dengan pH 5, mekanisme adsorpsi yang mungkin terjadi adalah pertukaran ion dan kompleksasi, sedangkan diatas pH 5 mekanisme yang dipertimbangkan adalah pengendapan pada permukaan dinding sel bakteri.

S. Klimmek et al. (2001) telah menguji kemampuan biosorpsi dari 30 jenis alga dalam *uptake* logam kadmium, timbal, nikel, dan zink. Kemudian diamati cakupan kapasitas adsorpsi diantara jenis alga yang berbeda dan diantara keempat logam tersebut. Jenis cyanophyceae *Lyngbya taylorii* memperlihatkan kapasitas *uptake* yang tinggi untuk ke-empat logam.

Proses biosorpsi juga dilakukan oleh Donghee Park, et al. (2006) terhadap limbah hasil elektroplating yang mengandung ion krom dan zink. Biosorpsi dilakukan oleh biomassa rumput laut *Ecklonia*. Sejumlah eksperimen memperlihatkan bahwa Cr (VI) dihilangkan dari air limbah melalui reduksi menjadi Cr (III) oleh kontak dengan biomassa, dimana Cr (III) dan Zn (II) dihilangkan melalui adsorpsi dengan sisi pengikatan dari biomassa. Diantara beberapa parameter, terlihat bahwa pH larutan paling signifikan mempengaruhi kapasitas adsorpsi dari biomassa.

Kemudian potensi penggunaan serbuk teh dan kopi untuk menghilangkan Cr (VI) dari larutan juga telah diselidiki oleh Syam K. Prabhakaran et al. (2009). Dijelaskan bahwa mekanisme penghilangan diidentifikasi sebagai reaksi reduksi Cr(VI) menjadi Cr (III), kemudian diikuti dengan absorpsi Cr (III) oleh biomassa. Senyawa fenolik pada serbuk teh dan kopi bertindak sebagai grup pendonor elektron dalam reduksi Cr (VI) dengan sangat cepat. Syam et al. juga melaporkan bahwa eksperimen terhadap pH membuktikan bahwa reduksi Cr (VI) oleh serbuk teh dan kopi tidak terpengaruh oleh pH sedangkan adsorpsi Cr (III) kedalam biomassa sangat dipengaruhi oleh pH.

Romero-Gonzales et al. (2001) melaporkan kemampuan limbah rumput laut dealginat dalam menghilangkan kadmium dari larutan sintetik. Ikatan Cd^{2+} oleh dealginat ditemukan tergantung pada pH dan pada titrasi potensiometrik mempunyai dua nilai pK_a . Nilai pertama mirip dengan nilai pK_a gugus karboksilat dan yang kedua sebanding dengan amina dan tiol jenuh. Gugus yang pertama ditemukan bertanggung jawab untuk adsorpsi Cd yang mekanismenya diperkirakan terjadi karena pertukaran ion.

Chen, J. P. et al. (2005) melakukan penelitian dan membuktikan bahwa rumput laut bergenus *Sargassum sp.* mampu mengadsorpsi logam berat seperti timbal, tembaga, zink, kadmium, nikel. Chen juga melakukan modifikasi terhadap permukaan rumput laut agar diperoleh kestabilan rumput laut yang lebih baik.

Modifikasi lain pada alga dan rumput laut adalah dengan melakukan immobilisasi atau enkapsulasi (*entrapment*) terhadap alga dan rumput laut tersebut. Umumnya immobilisasi ini dilakukan dengan menggunakan kalsium alginat, namun ternyata kalsium alginat sendiri mempunyai kemampuan dalam adsorpsi logam berat (Tri Susanti, 2009). Penelitian terhadap kemampuannya dalam mengadsorpsi logam berat juga telah banyak dilakukan.

Alginat banyak digunakan pada industri pangan dan non pangan secara luas. Umumnya penggunaan alginat didasarkan pada karakter polielektrolit dan sifat pembentukan lapisan tipis (film) dan serat dari alginat (Percival, 1970 *dalam* Yunizal, 2004). Berdasarkan sifat-sifat kimia dan fisika alginat, maka alginat dapat berfungsi sebagai *suspending agent*, *emulsifier*, *stabilizer*, *binder*, *thickener*, *film former*, *coating agent*, *gelling agent*, *syneresis inhibitor*, *crystallization inhibitor*, *encapsulating agent*, dan sebagainya (Anggadireja, 1993 *dalam* Yunizal, 2004).

Alginat banyak digunakan pada industri pangan secara luas, bukan sebagai penambah nilai gizi, tetapi menghasilkan dan memperkuat tekstur atau stabilitas dari produk olahan, seperti es krim, sari buah, pastel isi, dan kue-kue (Percival, 1980 *dalam* Yunizal, 2004).

Jodra dan Mijangos (2001) *dalam* Veglio et al. (2002) telah melakukan penelitian tentang selektifitas pertukaran ion dari gel kalsium alginat untuk beberapa logam berat seperti timbal, tembaga, kadmium, nikel, zink, dan kobalt. Chen et al. (1997) *dalam* Veglio et al. (2002) melaporkan kesetimbangan dan kinetika eksperimen dari *uptake* ion tembaga oleh *beads* kalsium alginat dibawah perbedaan pH, kuat ion, konsentrasi awal ion tembaga dan jumlah kalsium alginat dalam *beads*.

Teixeira dan Manuela Araujo (1996) *dalam* Veglio et al. (2002) juga telah menjelaskan penghilangan Cr (III) oleh biopolimer seperti kalsium alginat dan karaginan dari industri pengulitan. Dilaporkan pula isoterm adsorpsi maupun pengaruh suhu dan pH pada mekanisme penghilangan Cr (III). Ditentukan hubungan diantara serapan kromium dan kalsium yang terlepas, maupun pengaruh jumlah alginat dalam *beads* dan pH awal larutan.

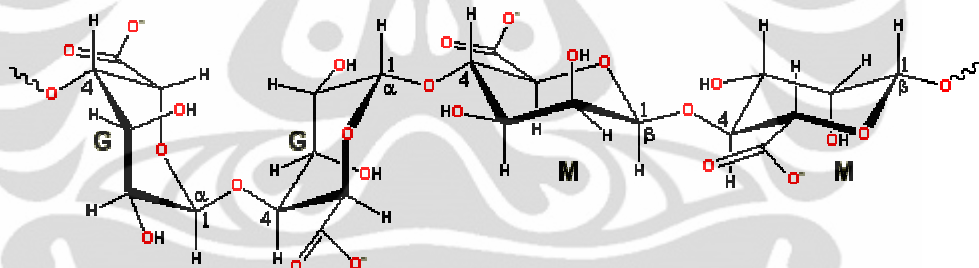
Proses biosorpsi sendiri meliputi fasa padat (biosorben) dan fasa cair (pelarut, biasanya air) yang mengandung spesies terlarut yang akan diadsorpsi (adsorbat, ion logam). Karena afinitas adsorben lebih tinggi untuk spesies adsorbat, maka terjadi penarikan dan pengikatan adsorbat pada adsorben dengan mekanisme yang berbeda. Proses berlanjut sampai tercapai kesetimbangan diantara jumlah spesies adsorbat yang terikat oleh padatan dengan bagian yang tersisa dalam larutan. Derajat afinitas adsorben untuk adsorbat menentukan distribusinya diantara fasa padatan dan cairan.

Mekanisme biosorpsi berjalan dengan kompleks, terutama pertukaran ion, pembentukan kelat, adsorpsi oleh gaya fisik, penjebakan inter dan intra kapiler, difusi melalui dinding sel dan membran (untuk sel hidup dan aktif). Terdapat beberapa gugus fungsi kimia yang dapat menangkap logam dalam suatu biomassa, yaitu gugus acetamido dari kitin, struktur polisakarida dari fungi, gugus amino dan fosfat dalam asam nukleat, amido, amino, sulfhidril dan gugus karbonil dalam protein.

2.6 Alginat

Alginat adalah istilah yang biasanya digunakan untuk garam dari asam alginat, namun dapat pula berarti semua derivat dari asam alginat dan asam alginat itu sendiri. Dinding sel alga mengandung jumlah polisakarida yang berbeda yaitu antara lain asam alginat (alginat), laminaran, dan fukoidan. Senyawa kimia yang paling banyak dalam alga coklat adalah alginat (40%). Alginat hadir dalam dinding sel alga coklat dalam bentuk asamnya atau dalam bentuk garam kalsium, magnesium, dan natrium dari asam alginat. Di dalam jaringan thallus/daun, asam alginat mengisi ruang antar sel sehingga memperkokoh saluran jaringan tersebut (Yunizal, 2004).

Alginat merupakan polimer linear tak bercabang yang terdiri dari residu β -(1 \rightarrow 4)-*linked* D-asam manuronat (M) dan α -(1 \rightarrow 4)-*linked* L-asam guluronat (G). Menurut Food Chemical Codex (1981), rumus molekul natrium alginat adalah $(C_6H_7O_6Na)$ (Gambar 2.4).



Gambar 2.5 Unit struktur alginat

Struktur molekul alginat bukan merupakan kopolimer acak, tetapi berdasarkan sumber alga, terdiri dari blok residu yang similar dan alternasi (yaitu MMMMM, GGGGG, dan GMGMGM) (Gambar 2.5), dimana masing-masing mempunyai perbedaan sifat dan konformasi yang lebih disukai.



Gambar 2.6 Struktur molekul alginat

Garam natrium dari asam alginat berwarna putih sampai dengan kekuningan, berbentuk tepung atau serat, hampir tidak berbau dan berasa, larut dalam air dan mengental (larutan koloid), tidak larut dalam larutan hidroalkohol dengan kandungan alkohol lebih dari 30%, dan tidak larut dalam khloroform, eter dan asam dengan pH kurang dari 3 (Yunizal, 2004).

Alginat banyak digunakan pada industri pangan dan non pangan. Sifat pengikatan air yang amat baik dari alginat dapat menghasilkan tekstur yang lembut dan lunak pada kue isian, mempertahankan tekstur pada produk pangan yang dibekukan dan mencegah pengerasan dan kerapuhan dari makanan kering. Penggunaan pada industri non pangan seperti semir padat atau cair, penambahan alginat dapat mengemulsikan minyak dan mensuspensikan padatan. (Anonim, 1976 *dalam* Yunizal, 2004). Dalam penelitian ini akan diteliti peran alginat sebagai Ca-alginat untuk adsorpsi ion logam berat.

2.7 Isoterm Adsorpsi

Isoterm Adsorpsi adalah model matematika yang menjelaskan tentang distribusi spesies adsorbat diantara cairan dan adsorben, berdasarkan asumsi yang terutama berhubungan dengan heterogenitas atau homogenitas adsorben serta jenis cakupan dan kemungkinan interaksi antara spesies adsorbat. Data adsorpsi biasanya dijelaskan oleh isoterm adsorpsi seperti Langmuir, Freunlich, dan isoterm Temkin (Kumar, P. Sentil et al., 2009). Isoterm ini berhubungan dengan metal *uptake* per unit massa adsorben, q_e , terhadap konsentrasi adsorbat pada fase cairan C_e .

Terdapat dua jenis isoterm adsorpsi yang paling umum yaitu, isoterm adsorpsi Langmuir dan isoterm adsorpsi Freunlich.

2.7.1 Isoterm Langmuir

Langmuir model Agyei et al. (2000) dan Ho et al. (1999a) didasarkan pada asumsi bahwa adsorpsi maksimum terjadi ketika suatu *monolayer* jenuh dari molekul-molekul terlarut berada pada permukaan adsorben, energi adsorpsinya

konstan dan tidak ada perpindahan dari molekul-molekul adsorbat di dalam bidang permukaan. Isoterm Langmuir dinyatakan dengan persamaan :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.1)$$

Konstanta dalam isoterm Langmuir dapat ditentukan dengan mengalurkan $1/q_e$ versus $1/C_e$ sehingga persamaan diatas dapat ditulis ulang sebagai :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \frac{1}{C_e} \quad (2.2)$$

Dimana q_m dan K_L adalah konstanta Langmuir, yang menyatakan kapasitas adsorpsi maksimum untuk fase padat dan konstanta energi dihubungkan dengan panas adsorpsi.

2.7.2 Isoterm Freundlich

Isoterm Freundlich model Agyei et al. (2000) dan Baup et al. (2000) adalah hubungan empiris yang menjelaskan adsorpsi zat terlarut dari cairan ke permukaan padatan dan mengasumsikan bahwa perbedaan sisi dengan beberapa energi adsorpsi terlibat di dalamnya. Isoterm adsorpsi langmuir merupakan hubungan antara jumlah logam yang teradsorp per unit massa adsorben, q_e , dan konsentrasi logam saat terjadi kesetimbangan, C_e .

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

Bentuk logaritma dari persamaan diatas menjadi,

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.4)$$

Dimana K_f dan n adalah konstanta Freundlich, K_f dan n adalah indikator kapasitas adsorpsi dan intensitas adsorpsi.

2.8 Fourier Transform Infrared (FTIR)

Fourier Transform Infrared merupakan suatu instrumen yang digunakan untuk mengidentifikasi jenis-jenis gugus fungsi yang terdapat dalam suatu senyawa.

Absorpsi radiasi infra merah sesuai dengan tingkat energi vibrasi dan rotasi pada ikatan kovalen yang mengalami perubahan momen dipol dalam suatu molekul. Penyerapan daerah infra merah (IR) terbatas pada transisi dengan perbedaan energi yang kecil yang terdapat diantara tingkatan vibrasi dan rotasi. Bila suatu molekul menyerap sinar IR maka di dalam molekul akan terjadi perubahan tingkat energi vibrasi/rotasi, tetapi hanya transisi vibrasi/rotasi yang dapat menyebabkan perubahan momen dipol yang aktif menyerap sinar IR.

Kedudukan relatif atom-atom di dalam molekul tidak tetap, melainkan berubah-ubah secara terus-menerus, sebagai akibat dari vibrasi yang bermacam-macam. Untuk molekul sederhana, jumlah dan jenis vibrasinya dapat dengan mudah ditentukan. Jenis vibrasi yang dikenal antara lain :

- Vibrasi rentangan: perubahan jarak dari dua atom
- Vibrasi lipatan : perubahan sudut antara dua atom
- Wagging : mengibas dengan arah yang sama
- Rocking : menyusun dengan arah yang sama
- Twisting : mengibas berlawanan arah
- Scissoring : gerakan menggunting

Secara prinsip spektrometri infra merah sama dengan spektrometer ultra violet atau sinar tampak, hanya berbeda pada daerah energi yang diamati saja. Pada spektrometer infra merah energinya sangat lemah, sehingga agar didapatkan stabilitas dan sensitifitas yang tinggi, komponen-komponen tertentu dirancang secara khusus.

2.9 Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

Spektrofotometri Serapan Atom didasarkan pada adanya absorpsi radiasi gelombang elektromagnetik oleh atom-atom. Atom mempunyai dua keadaan tingkat energi, yaitu energi keadaan dasar (*ground state*) dan energi keadaan

terekstasi (*excited state*). Atom-atom dalam keadaan energi dasar dapat berpindah ke keadaan tereksitasi dengan cara mengabsorpsi energi dari suatu sumber energi.

Perbedaan tingkat energi dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi ini khas untuk tiap unsur, sehingga panjang gelombang cahaya yang diabsorpsi oleh setiap unsurpun juga tertentu. Pada Spektrofotometer Serapan Atom, sampel harus berada dalam bentuk larutannya agar memudahkan terjadinya atomisasi dari sampel tersebut. Atom yang dapat mengabsorpsi cahaya adalah atom-atom yang berada dalam keadaan bebasnya, tidak bergabung dengan atom lain membentuk suatu molekul.

2.9.1 Hubungan antara serapan atom dengan konsentrasi

Jika seberkas cahaya tepat mengenai suatu medium yang mengandung atom-atom dalam keadaan dasar dari suatu unsur, maka sebagian cahaya ini akan diabsorpsi. Banyaknya cahaya yang diabsorpsi sebanding dengan banyaknya atom-atom dalam keadaan dasar.

Jika suatu cahaya dengan intensitas I_0 melewati suatu medium dengan panjang l yang mengandung atom-atom dengan konsentrasi C , maka intensitas cahaya tersebut akan berkurang menjadi I . Hubungan antara I_0 dengan I dirumuskan dengan :

$$I = I_0 \cdot e^{-KlC} \quad \text{atau} \quad -\log \frac{I}{I_0} = K \cdot l \cdot C \quad (2.5)$$

Persamaan ini disebut Hukum Lambert-Beer, nilai $-\log \frac{I}{I_0} = K \cdot l \cdot C$ disebut sebagai absorbansi, yang berbanding lurus dengan konsentrasi atom-atom.

Dalam metode ini dibuat suatu larutan deret standar dengan konsentrasi yang berbeda-beda, absorbansi yang dihasilkan dari pengukuran larutan standar ini oleh SSA akan naik dengan tingginya konsentrasi. Sehingga dapat dibuat suatu kurva kalibrasi antara konsentrasi dan absorbansinya dan akan menghasilkan

suatu persamaan garis. Dengan memplotkan absorbansi sampel pada persamaan garis kurva kalibrasi tersebut, konsentrasi dari sampel dapat diketahui.



BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat-alat yang digunakan adalah AAS Perkin Elmer Analyst 800 dan FTIR Perkin Elmer Spectrum One, neraca analitik, botol timbang, termometer, pengaduk kaca, corong, pipet volumetri, erlenmeyer 100 mL, labu ukur, piala gelas, *magnetik stirrer* beserta *stirrer bar*-nya, *shaker*, pH meter, sentrifuge dan kertas saring berabu.

3.1.2 Bahan

Sedangkan bahan yang digunakan adalah rumput laut coklat (*Sargassum crassifolium*), kristal kadmium sulfat ($3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), Na_2CO_3 , HCl, HNO_3 , dan NH_4OH .

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Preparasi Biomassa Rumput Laut Coklat

Biomassa rumput laut coklat yang telah disampling dicuci dengan aquades sampai bebas dari pengotor seperti garam-garam dan gulma. Kemudian rumput laut coklat yang telah bersih dikeringkan di bawah cahaya matahari atau pada suhu 40-60°C. Setelah kering, rumput laut coklat dihancurkan dan disaring agar diperoleh luas permukaan yang homogen.

3.2.2 Ekstraksi Alginat dari Biomassa Rumput Laut Coklat

Rumput laut coklat yang telah disampling dikeringkan kemudian direndam dalam HCl 1% dengan perbandingan antara rumput laut dengan HCl sebesar 1:30 (w/v). Setelah satu jam, rumput laut coklat diekstraksi dengan Na_2CO_3 2% dengan perbandingan 1:30 pada suhu 60-70°C selama 60 menit. Setelah itu dilakukan penggilingan dan diekstraksi kembali pada suhu 60-70°C selama 60 menit. Campuran disaring dan dilakukan pemucatan terhadap filtrat dengan cara

menambahkan NaOCl sebanyak 4% dari volume filtrat selama 30 menit. Asam alginat akan terbentuk dengan menambahkan HCl 10% hingga pH 2,8-3,2.

Setelah asam alginat terbentuk, asam alginat dicuci hingga netral dengan menggunakan aquades. Dengan penambahan NaOH 10% sampai pH 7-8, asam alginat dikonversi menjadi Na-alginat yang dapat dipisahkan dalam isopropil alkohol (IPA) sebanyak 1:2 (v/v) sambil diaduk merata, setelah itu campuran dibiarkan selama 30 menit. Campuran kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 50°C selama \pm 12 jam. Tepung alginat diperoleh dengan penggilingan Na-alginat.

3.2.3 Immobilisasi Na-alginat

Immobilisasi Na-alginat membentuk *beads* Ca-alginat dilakukan dengan cara meneteskan larutan 4% Na-alginat (menggunakan syringe) ke dalam larutan 2.5% kalsium klorida sambil terus diaduk. Untuk menyempurnakan pembentukan gel, tetesan dibiarkan semalam dalam larutan CaCl₂ pada suhu 4°C. Kemudian gel yang telah sempurna (*beads*) dibilas dengan aquades dan direndam dalam aquades suhu 4°C sampai siap digunakan.

3.2.4 Karakterisasi Alginat dan Biomassa Rumput Laut Coklat

Uji karakterisasi alginat dan biomassa *S. crassifolium* dilakukan dengan menggunakan instrumen Fourier Transform Infrared (FTIR), Scanning Electron Microscope (SEM), dan Energy Dispersive X-Ray (EDX).

3.2.5 Pembuatan Larutan Induk Cd²⁺ 1000 mg/L

Larutan induk Cd²⁺ 1000 mg/L dibuat dengan cara melarutkan 2.2821 gram kristal kadmium sulfat (3CdSO₄.8H₂O) dalam 1000 mL aquades.

3.2.6 Perlakuan Penelitian

3.2.6.1 Pengaruh Variasi pH Larutan

Masing-masing 25 mL larutan Cd²⁺ dengan konsentrasi 10 mg/L dimasukkan ke dalam erlenmeyer 100 mL dan diatur pH larutannya pada pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, dan 8. Kemudian 100 mg alginat dan biomassa *S. crassifolium*

ditambahkan ke dalam masing-masing larutan Cd^{2+} dengan pH yang telah divariasikan tersebut. Campuran kemudian dikocok dengan *shaker* selama 60 menit. pH optimum larutan ditunjukkan dari daya adsorpsi yang paling maksimum oleh adsorben.

3.2.6.2 Pengaruh Variasi Waktu Kontak

Sebanyak 100 mg alginat dan biomassa *S. crassifolium* dimasukkan ke dalam erlenmeyer 100 mL yang telah berisi masing-masing larutan Cd^{2+} dengan konsentrasi 10 mg/L yang telah diatur pH-nya pada pH optimum, kemudian dikocok dengan *shaker* dengan variasi waktu 10, 30, 60, 90, dan 120 menit.

3.2.6.3 Pengaruh Variasi Konsentrasi Larutan Ion Cd (II)

Masing-masing 25 mL larutan Cd^{2+} dengan variasi konsentrasi 5, 10, 20, 30, dan 50 mg/L diatur pada pH optimumnya dan dicampur dengan 100 mg alginat dan biomassa *S. crassifolium* dalam erlenmeyer 100 mL kemudian dikocok dengan *shaker* selama 120 menit.

3.2.6.4 Pengaruh Variasi Temperatur

Sebanyak 100 mg alginat dan biomassa *S. crassifolium* dimasukkan ke dalam erlenmeyer 100 mL yang telah berisi masing-masing larutan Cd^{2+} dengan konsentrasi 10 mg/L yang telah diatur pH-nya pada pH optimum, kemudian dikocok dengan *shaker* selama waktu optimumnya dengan variasi suhu larutan 28°C, 35°C, dan 45°C.

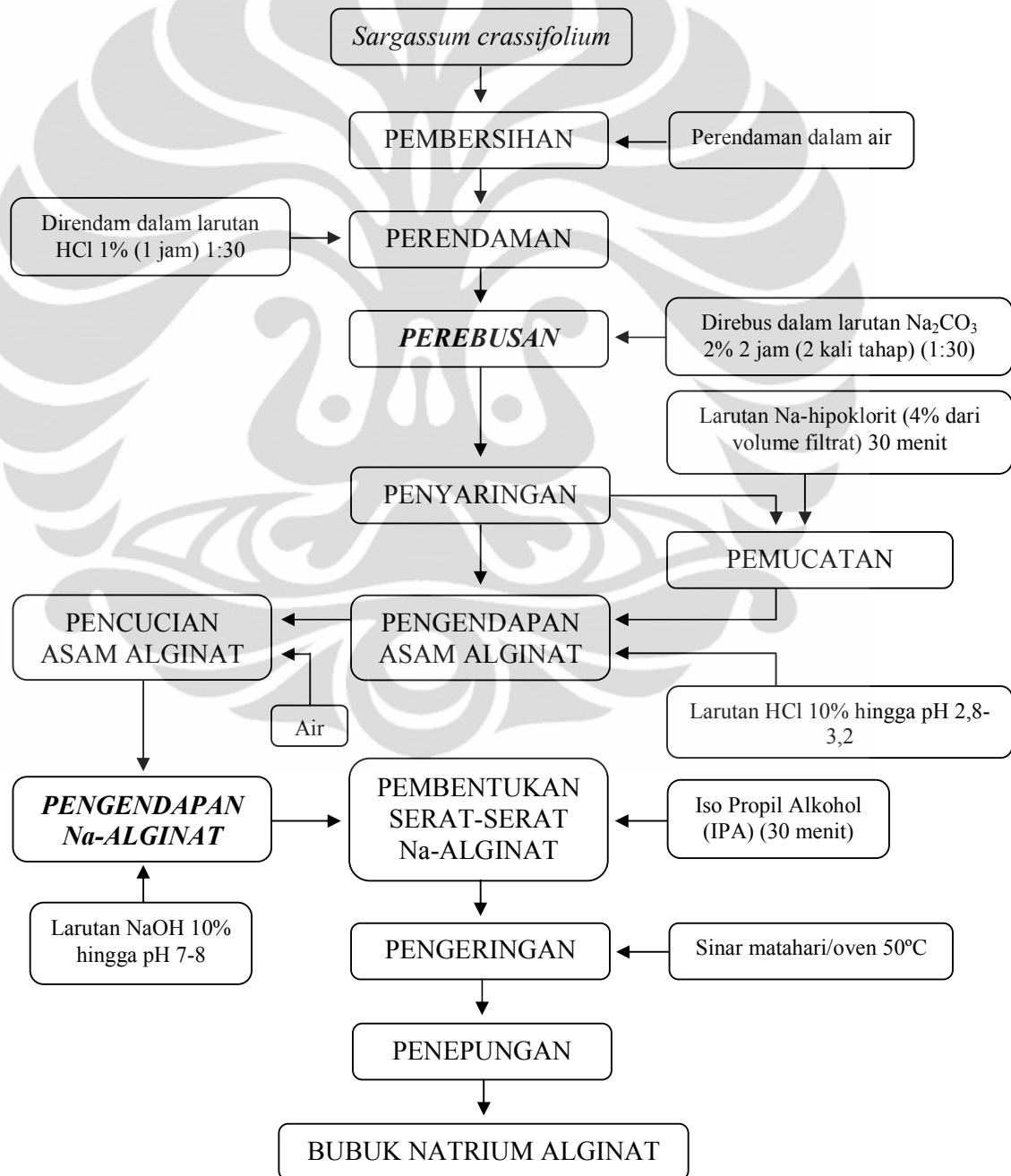
3.2.6.5 Penentuan Kadar Ion Logam yang Terserap oleh Alginat dan Biomassa *S. crassifolium*

Campuran larutan yang telah dikontakkan dengan alginat dan biomassa *S. crassifolium* disaring dengan menggunakan kertas saring berabu. Filtrat kemudian ditentukan konsentrasinya dengan SSA menggunakan nyala pembakar udara-asetilen untuk mengetahui konsentrasi yang tidak terserap. Perbedaan konsentrasi mula-mula dengan konsentrasi setelah penyerapan oleh alginat dan *S. crassifolium* merupakan konsentrasi yang diserap setelah terjadinya kesetimbangan.

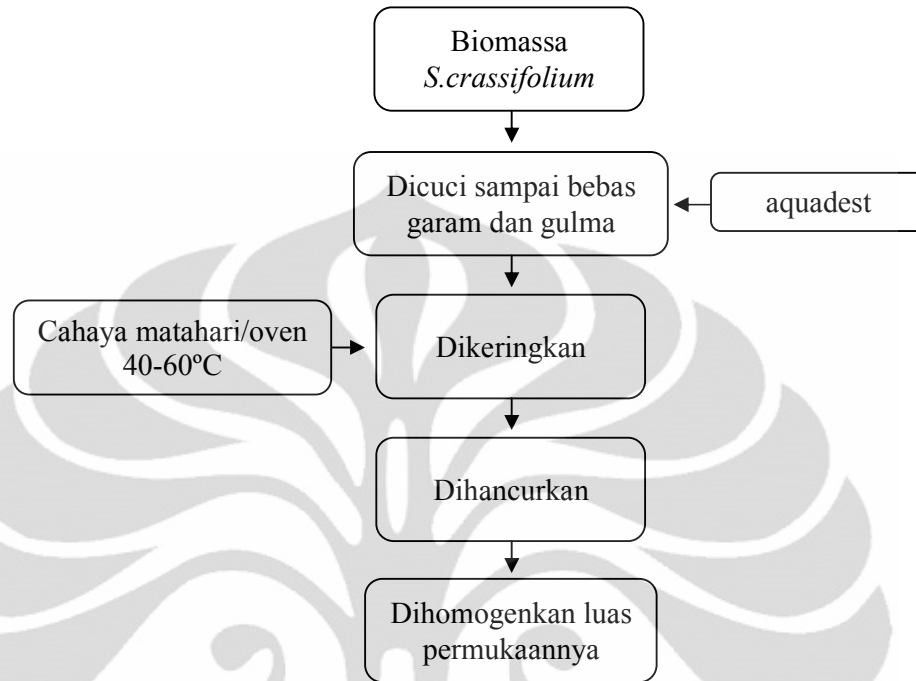
3.2.6.6 Recovery

Biomassa *S. crassifolium* dan Ca-alginat yang telah mengadsorpsi logam dikontakkan dengan 25 mL asam klorida 3 M. Kemudian dikocok selama 30, 60, 90, dan 120 menit dan disaring. Filtrat yang diperoleh diukur konsentrasi ion logam Cd-nya dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

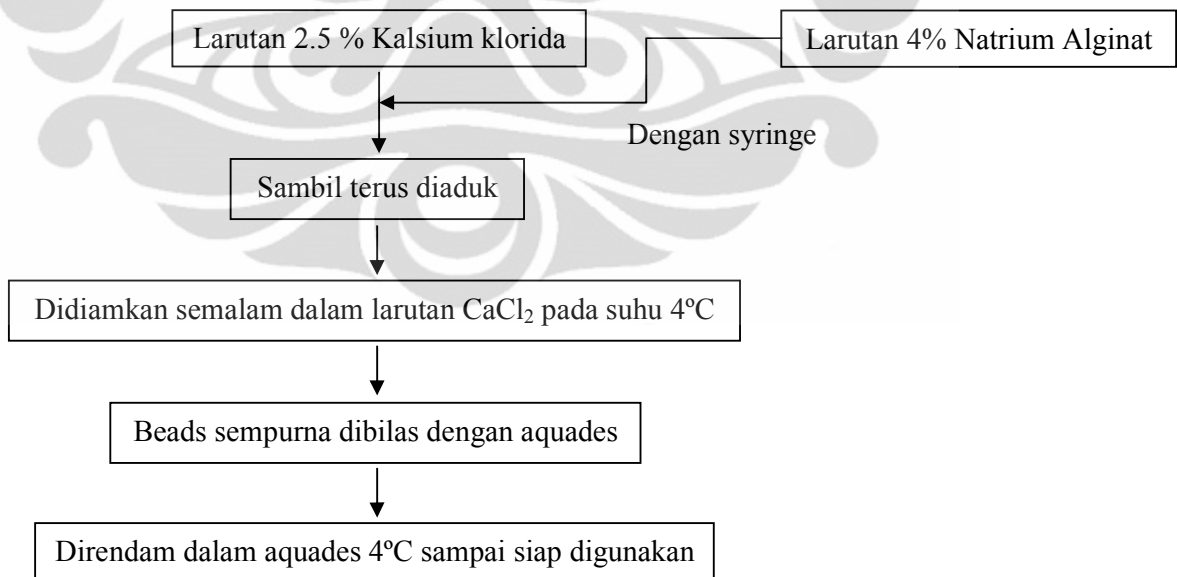
3.2.6.7 Proses Pengolahan Na-alginat dari rumput laut coklat (Murdinah, et al., 2006)



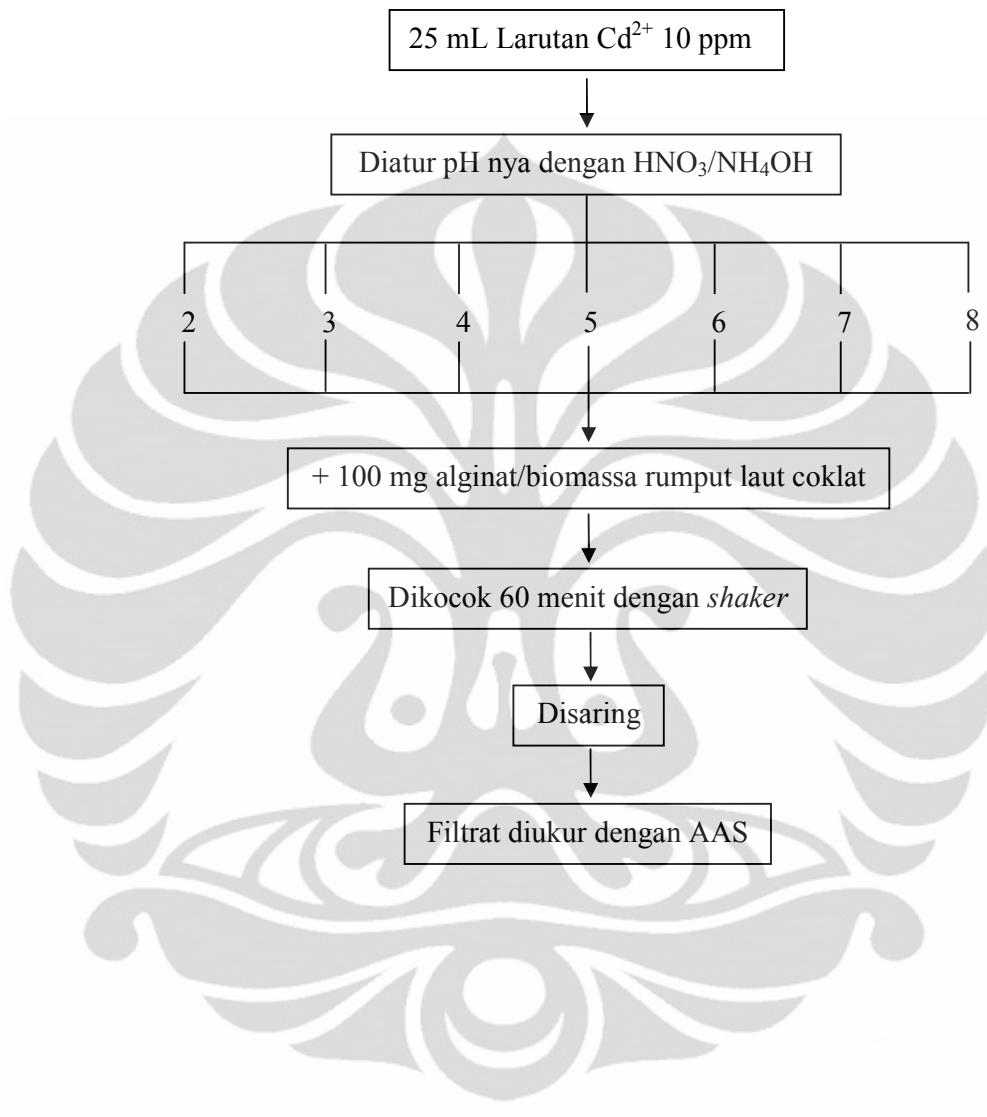
3.2.6.8 Bagan Kerja Preparasi Biomassa Rumput Laut Coklat *S. crassifolium*



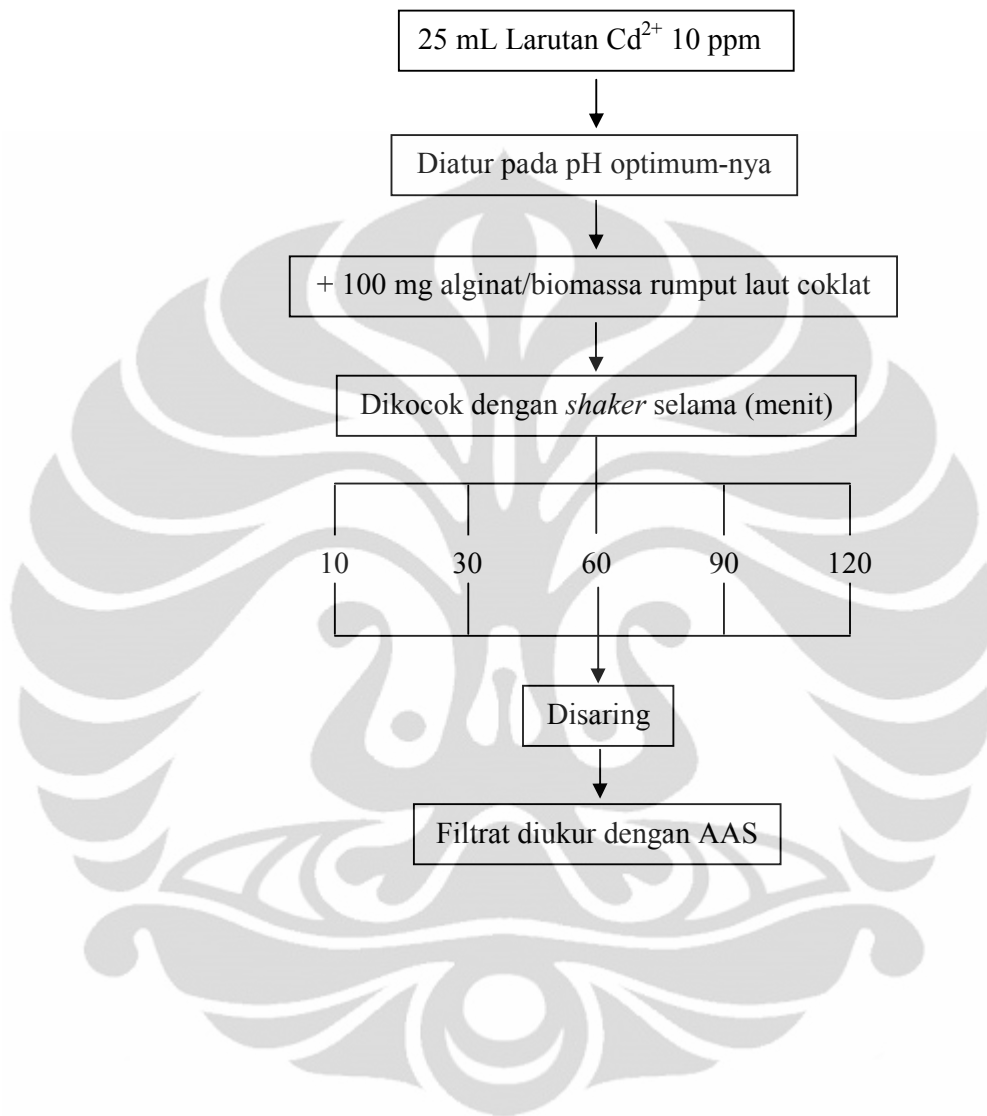
3.2.6.9 Bagan Kerja Immobilisasi Na-alginat



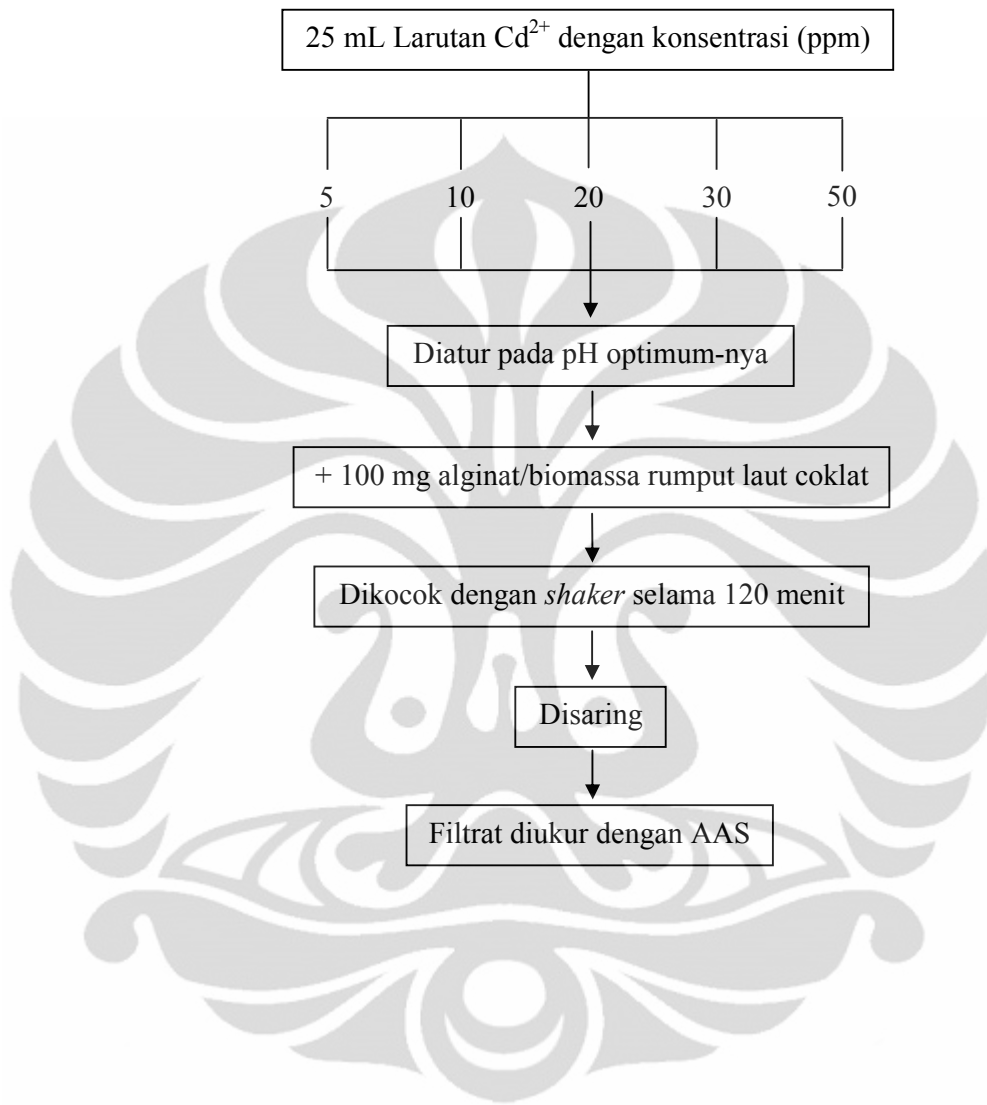
3.2.6.10 Bagan Kerja Uji Adsorpsi Variasi pH



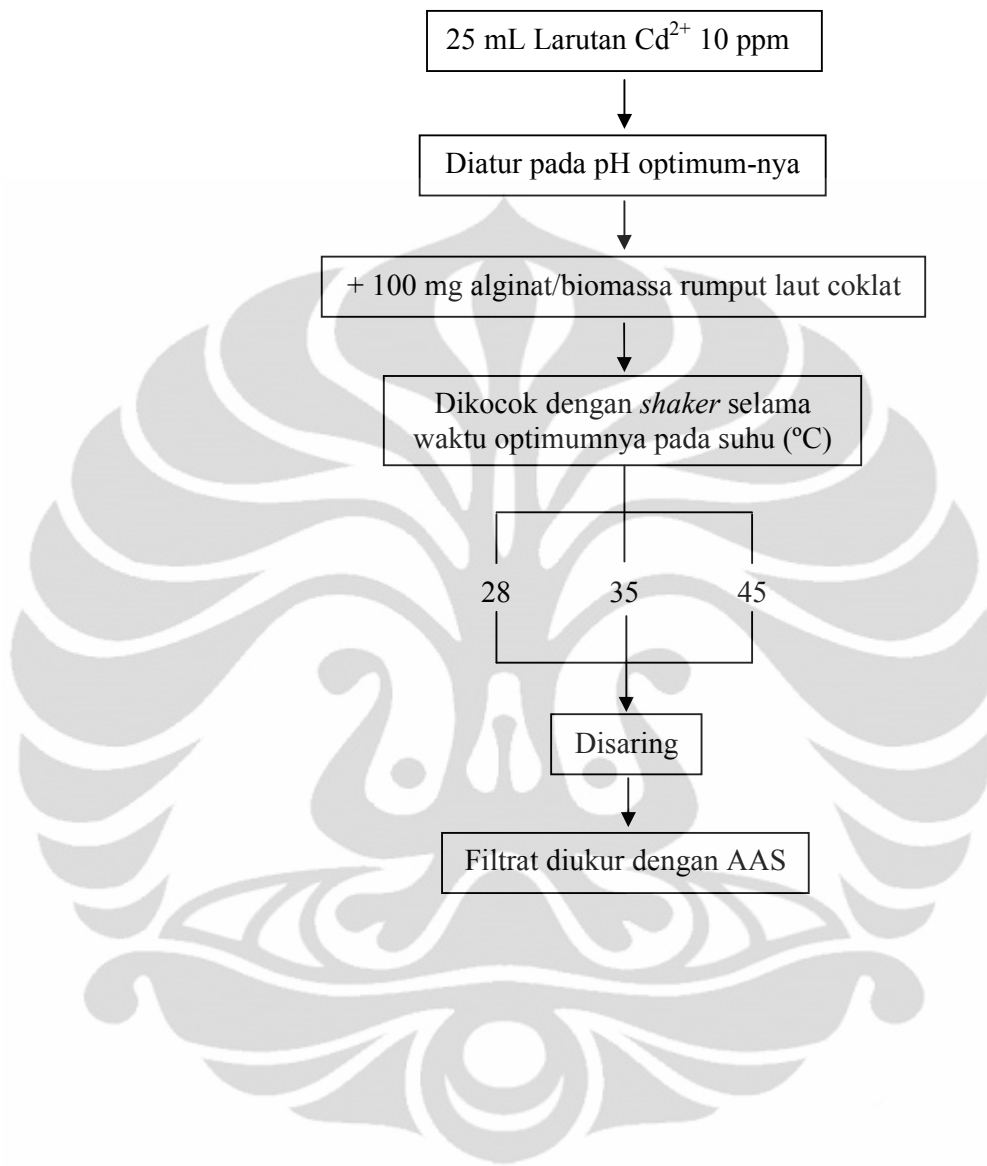
3.2.6.11 Bagan Kerja Uji Adsorpsi Variasi Waktu Kontak



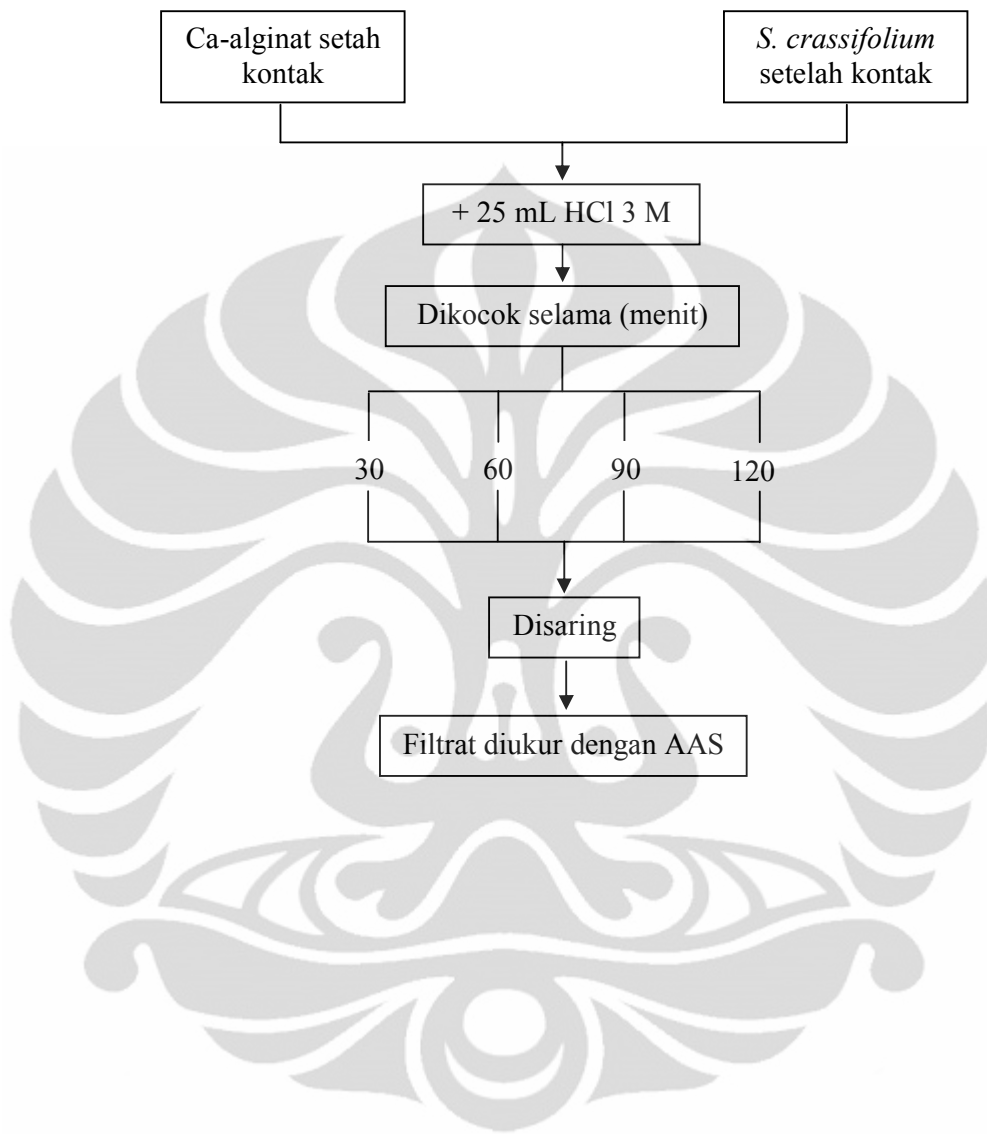
3.2.6.12 Bagan Kerja Uji Adsorpsi Variasi Konsentrasi Larutan Cd^{2+}



3.2.6.13 Bagan Kerja Uji Adsorpsi Variasi Suhu Kontak



3.2.6.14 Bagan Kerja *Recovery*



BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Ekstraksi Alginat dari Biomassa Rumput Laut Coklat (*Sargassum crassifolium*)

Ekstraksi alginat yang dilakukan pada penelitian ini dilakukan pada rumput laut coklat berjenis *Sargassum crassifolium* yang berasal dari laut di Pantai Binuangeun (kabupaten Malingping, Provinsi Banten) (Lampiran 2). Ekstraksi alginat dari *S. crassifolium* meliputi beberapa tahap, yaitu :

4.3.1 Perendaman

Alginat pada penelitian ini diekstraksi dari rumput laut coklat berjenis *S. crassifolium* dengan bentuk akhir natrium alginat. Pada umumnya, sebelum dilakukan proses ekstraksi alginat, rumput laut coklat yang telah dikeringkan mengalami suatu perlakuan pendahuluan yang sangat penting karena tahapan ini akan menentukan mutu dari Na-alginat yang dihasilkan. Perlakuan pendahuluan tersebut adalah perendaman rumput laut coklat dalam air, dilanjutkan dengan larutan asam (Lampiran 3).

Perendaman rumput laut coklat dalam air bertujuan untuk mengembalikan kondisi segar dari rumput laut coklat dan untuk mempersiapkan tekstur rumput laut coklat menjadi lunak sehingga mempermudah proses ekstraksi alginat dan juga untuk melarutkan laminarin, manitol, zat warna, dan garam-garam (Tseng, 1946 dalam Yunizal, 2004). Menurut Tanikawa (1985) dalam Yunizal (2004), perendaman rumput laut coklat di dalam air dimaksudkan untuk menghilangkan bahan-bahan pewarna, kalium klorida, iodium dan manitol. Selain itu perendaman ini juga bertujuan untuk menghilangkan kotoran atau bahan-bahan yang tidak diinginkan (Yani, 1988 dalam Yunizal, 2004).

Setelah *S. crassifolium* bebas dari pengotor, maka selanjutnya dilakukan perendaman dalam larutan HCl 1% (Yunizal, 2004). Perendaman rumput laut coklat dalam larutan HCl 1% dapat melarutkan mineral lain dan kotoran-kotoran. Selama proses perendaman, filtrat hasil rendaman berwarna kecoklatan (Lampiran

3). Hal ini disebabkan zat warna khlorofil yang larut dalam air terdegradasi dengan adanya asam. Ion H^+ akan menggantikan ion Mg^{2+} dalam molekul khlorofil sehingga warna hijau akan berubah menjadi hijau kecoklatan (Mackinney dan Little, 1963 *dalam* Yunizal, 2004). Setelah perendaman dalam larutan HCl 1% dilakukan, maka *S. crassifolium* dibilas dengan air untuk menghilangkan HCl sisa yang masih ada dalam *S. crassifolium*, tahap ini perlu dilakukan untuk menghindari reaksi HCl dengan Na_2CO_3 yang berasal dari tahap selanjutnya.

4.3.2 Ekstraksi Alginat

Ekstraksi alginat dari rumput laut coklat dilakukan dengan cara perebusan dalam larutan basa seperti Na_2CO_3 pada kondisi panas. Menurut Green (1936) dalam Tseng (1946) *dalam* Yunizal (2004), pH larutan ekstraksi harus dipertahankan 9,6 sampai 11. Apabila pH larutan perebus rendah maka proses ekstraksi berjalan lambat sedangkan apabila pH larutan perebus terlalu tinggi, maka dapat terjadi degradasi alginat (Percival, 1970 *dalam* Yunizal, 2004).

Konsentrasi larutan Na_2CO_3 yang digunakan untuk ekstraksi rumput laut coklat adalah 2%. Bila konsentrasinya kurang dari 2%, maka proses ekstraksi akan berjalan lambat sedangkan bila konsentrasinya lebih dari 2%, maka asam alginat dapat terdegradasi. Tseng dan Ji (1962) dalam Chou dan Chiang (1976) *dalam* Yunizal (2004) menyatakan bahwa konsentrasi larutan Na_2CO_3 lebih tinggi menyebabkan penurunan rendemen dan viskositas Na-alginat yang dihasilkan. Chou dan Chiang (1976) *dalam* Yunizal (2004) menyatakan pula bahwa konsentrasi Na_2CO_3 sebesar 3% sudah tidak layak digunakan.

Kemudian bila konsentrasi Na_2CO_3 lebih tinggi dari 2%, maka kadar abu alginat akan tinggi. Hal ini karena terdapat residu garam NaCl (hasil reaksi Na_2CO_3 dengan HCl) yang tidak tercuci dengan akuades pada proses pencucian endapan asam alginat, dan tidak larut pada pengendapan dan pencucian endapan Na-alginat dengan pelarut isopropil alkohol.

Pemanasan dibutuhkan untuk mempermudah ekstraksi dan melarutkan alginat berbobot molekul tinggi (Chou dan Chiang, 1976 *dalam* Yunizal, 2004).

Akan tetapi pemanasan yang relatif lama akan mendegradasi polimer alginat (Klose dan Glicksman, 1972 *dalam* Yunizal, 2004) demikian juga ekstraksi yang dilakukan pada suhu rendah menyebabkan ekstraksi berjalan lambat.

Pada Lampiran 2 terlihat bahwa larutan hasil ekstraksi berwarna coklat dan mengental, hal ini menandakan bahwa alginat telah terekstrak dari *S. crassifolium*. Proses ekstraksi dilakukan selama dua kali dimana pada selang waktu antara ekstraksi pertama dan kedua, dilakukan penggilingan larutan *S. crassifolium* (Lampiran 3). Hal ini bertujuan untuk menghancurkan rumput laut sehingga diperoleh tekstur yang lebih kecil yang selanjutnya mempermudah ekstraksi alginat.

4.3.3 Penyaringan

Fungsi dari penyaringan adalah untuk memisahkan filtrat dari selulosa. Filtrat ini harus dipisahkan karena mengandung alginat yang kita inginkan. Karena larutan campuran yang dihasilkan kental, maka untuk mempermudah proses penyaringan, larutan disaring selagi panas agar viskositas larutan tidak terlalu tinggi. Penyaring yang digunakan untuk menyaring alginat dari campuran ini adalah *spinner* (Lampiran 3) dengan rpm yang tinggi. Selain itu, agar penyaringan tersebut berjalan lebih mudah, maka bubur rumput laut coklat dapat diencerkan dengan air sebanyak 3 : 7 dari volume bubur rumput laut coklat.

4.3.4 Pemucatan

Proses pemucatan dilakukan untuk memurnikan alginat yang telah diekstrak dari *S. crassifolium* karena di dalam rumput laut coklat terdapat zat warna karotenoid (karoten dan fukosantin) yang tidak larut dalam air (Mackinney dan Little, 1963, Davies, 1976 *dalam* Yunizal, 2004), dan tidak dapat dihilangkan pada proses perendaman dan proses ekstraksi. Karotenoid ini mempunyai gugus kromofor atau gugus pembawa warna, antara lain gugus benzena dan sejumlah ikatan rangkap, yang dapat berkonjugasi dan sangat labil karena mudah teroksidasi (Mooss dan Weedon, 1976 *dalam* Yunizal, 2004). Pada Lampiran 3 dapat dilihat warna larutan sebelum dilakukan pemucatan adalah berwarna coklat tua.

Larutan pemucat yang digunakan pada proses ini adalah Natrium hipoklorit (NaOCl). NaOCl merupakan pengoksidasi kuat yang akan mengoksidasi gugus kromofor. Gugus kromofor yang telah teroksidasi akan kehilangan fungsi penyerapan cahayanya, sehingga tidak memberikan warna yang tampak.

Dengan pemucatan maka pigmen-pigmen akan teroksidasi dan terdegradasi sehingga produk semakin murni, dan kadar alginat akan semakin tinggi sehingga viskositasnya pun akan meningkat. Harus diperhatikan bahwa konsentrasi NaOCl yang berlebih dapat mendegradasi alginat yang mengakibatkan viskositas Na-alginat menjadi rendah. Volume NaOCl yang ditambahkan pada proses ini adalah 4% dari volume filtrat sesuai dengan metode yang dilakukan oleh Murdinah (2006).

4.3.5 Pengendapan Asam alginat

Pengendapan asam alginat dilakukan dengan menambahkan larutan HCl 10% ke dalam filtrat alginat yang telah dipucatkan. Reaksi kimia mungkin akan berlangsung lebih cepat jika konsentrasi asam yang digunakan lebih besar. Namun bila konsentrasi HCl yang digunakan lebih tinggi dari 10%, maka ion H^+ sisa akan semakin banyak dan akan terbawa ke tahap selanjutnya. pH larutan saat ditambah HCl harus kurang dari 3, agar asam alginat dapat mengendap (Lampiran 3).

Setelah asam alginat terbentuk, proses selanjutnya adalah pencucian asam alginat dengan air sampai pH filtratnya netral (Lampiran 3). Namun perlu diperhatikan, pencucian tidak boleh terlalu lama karena semakin lama pencucian, asam alginat dapat sedikit larut dalam air.

Setelah terbentuk asam alginat, kemudian alginat dikonversi menjadi bentuk garamnya dengan menambahkan larutan NaOH 10%. Untuk menghomogenkan larutan, dapat digunakan *mixer* (Lampiran 3). Konversi ini dilakukan agar diperoleh kelarutan yang lebih tinggi dari alginat. Bila penggunaan HCl pada pembentukan asam alginat terlalu berlebih, maka akan diperlukan NaOH yang lebih banyak juga, sehingga kadar garam NaCl yang terlarut akan semakin tinggi. Dengan semakin banyaknya garam yang terikat maka rendemen Na-alginat menjadi semakin tinggi. Hal ini akan menyebabkan kadar air Na-alginat menjadi

tinggi, karena garam NaCl bersifat higroskopis. Disamping karena adanya garam NaCl, garam Na-alginat sendiri mampu mengikat air karena mengandung gugus karboksilat.

4.3.6 Pengendapan Natrium Alginat

Pengendapan Na-alginat pada tahap ini prinsipnya sama dengan prinsip kristalisasi. Isopropil alkohol akan mengikat air yang terkandung dalam Na-alginat sehingga akan terbentuk serat-serat Na-alginat (Lampiran 3). Setelah itu Na-alginat dapat dengan mudah dipisahkan dari campuran, yaitu dengan mengeringkan Na-alginat, maka isopropil alkohol akan menguap.

Selain isopropil alkohol, etanol juga dapat digunakan untuk mengendapkan Na-alginat, namun kurang efisien dibanding isopropil alkohol. Natrium alginat 1% dalam larutan 10% isopropil alkohol mulai menunjukkan pemisahan, sedangkan dengan etanol terjadi pada konsentrasi 20% (Anonim, 1976 *dalam* Yunizal, 2004). Hal ini disebabkan karena isopropil alkohol bersifat lebih tidak polar dibandingkan dengan etanol, selain itu harga lokal isopropil alkohol lebih murah dari pada etanol.

Proses selanjutnya adalah proses penepungan Na-alginat. Proses ini dilakukan oleh suatu alat penggiling dengan ukuran saringan 60 mesh. Tepung alginat hasil penggilingan dapat dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Tepung Na-alginat

Hasil ekstraksi rumput laut coklat jenis *S. crassifolium* disajikan pada Tabel 4.1

Tabel 4.1 Hasil Ekstraksi Alginat dari *S. crassifolium*

ekstraksi ke-	% Rendemen	% Air	% Abu	Derajat Putih (%)	Viskositas (cP) suhu	
					75	27
1	25	15,09	24,47	60,10	26,67	76,00
2	28	15,60	24,97	25,50	38,33	95,67
3	25	13,95	21,88	43,00	68,00	161,67
4	35	16,96	20,59	44,10	84,00	238,67
5	35	15,02	25,02	33,20	80,00	246,67

Dari hasil 5 kali ekstraksi rumput laut coklat berjenis *S. crassifolium* diperoleh rendemen berturut-turut sebanyak 25%, 28%, 25%, 35%, dan 35% (Lampiran 4). Menurut Soegiarto *et al.* (1978) dan Chapman (1970) dalam Yunizal (2004), rendemen alginat yang dihasilkan dari rumput laut tergantung dari jenis rumput laut coklat, kondisi tempat tumbuhnya serta iklim. Ditambahkan oleh Budiyanto dan Djazuli (1997) dalam Yunizal (2004), rendemen alginat juga dipengaruhi oleh habitat (intensitas cahaya, besar kecilnya ombak/ arus, nutrisi perairan dan lain-lain), umur rumput laut coklat dan teknik penanganan rumput laut coklat setelah dipanen, praperlakuan dan proses ekstraksi yang digunakan.

Perhitungan % rendemen dapat dilihat pada Lampiran 4. % air dan % abu ditentukan dengan metode proksimat, viskositas ditentukan dengan suatu alat *viscometer* ostwald, dan derajat putih diukur dengan suatu alat dimana derajat putihnya tersebut dibandingkan dengan standar yang bernilai 85,4. Maka nilai derajat putih dari sampel-sampel Na-alginat pada Tabel 4.1 adalah nilai relatif terhadap standar.

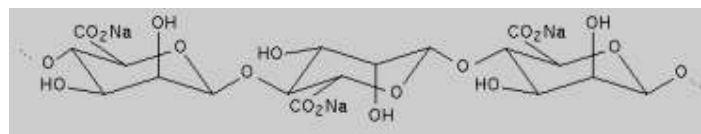
Dari 5 kali ekstraksi, sumber Na-alginat yang digunakan untuk proses adsorpsi adalah Na-alginat pada ekstraksi pertama. Hal ini dikarenakan nilai derajat putihnya paling tinggi di antara Na-alginat pada ekstraksi yang lain, yang berarti menyatakan bahwa jumlah pengotornya paling sedikit di antara yang lain.

4.2 Immobilisasi Na-alginat

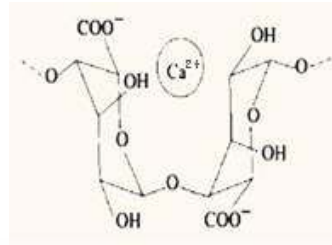
Salah satu sifat fisik dari Na-alginat adalah mempunyai kelarutan yang tinggi dalam air, sehingga tidak dapat digunakan secara langsung sebagai adsorben untuk mengadsorpsi ion logam Cd^{2+} yang larut dalam air. Oleh karena itu diperlukan suatu cara untuk menjadikan Na-alginat tidak larut dalam air. Salah satu caranya adalah dengan melakukan immobilisasi terhadap Na-alginat menjadi bentuk Ca-alginat.

Immobilisasi merupakan teknik yang menarik untuk memperbaiki dan mempertahankan biomassa pada materi pendukung alami atau sintetik yang cocok untuk berbagai unit operasi fisik dan biokimia (Abu Al-Rub, F.A. *et al*, 2004). Dan matriks kalsium alginat merupakan matriks yang sering digunakan untuk pengimmobilisasian biomassa karena merupakan teknik yang sederhana, mudah didapatkan, dan harganya yang murah (Tri Susanti, 2009).

Pengimmobilisasian natrium alginat menjadi kalsium alginat dilakukan dengan cara meneteskan larutan natrium alginat ke dalam larutan kalsium klorida. Ion Ca^{2+} dalam larutan kalsium klorida dengan segera akan menggantikan ion Na^+ yang akan membentuk ikatan silang antar rantai molekul alginat. Penggantian ini dengan segera menjadikan tetesan alginat mengental membentuk gel yang lebih stabil. Hal ini terjadi karena terjadinya ikatan silang yang terbentuk antara anion karboksilat (COO^-) dari monomer alginat dengan ion Ca^{2+} . Menurut Draget (2005) dalam Susanti (2009) gel ini terbentuk dari ikatan ion kalsium dari kalsium klorida dengan α -L-Guluronat dalam rantai alginat pada natrium alginat dan membentuk struktur yang khas yang dikenal dengan struktur *egg-box*. Struktur Na-alginat dan Ca-alginat dapat dilihat pada Gambar 4.2



(a)



(b)

Gambar 4.2 Struktur (a) Na-alginat; (b) Ca-alginat (*egg-box*)

Pembentukan gel kalsium alginat tidak serta merta langsung sempurna, tetapi terjadi secara bertahap dimulai dari bagian terluar tetesan sampai ke dalam. Oleh karena itu perlu perendaman dalam larutan kalsium klorida selama minimal 4 jam untuk membuat gel sempurna. Gel yang telah sempurna ini disebut dengan *beads*. *Beads* kalsium alginat dapat dilihat pada Gambar 4.3



(a)

(b)

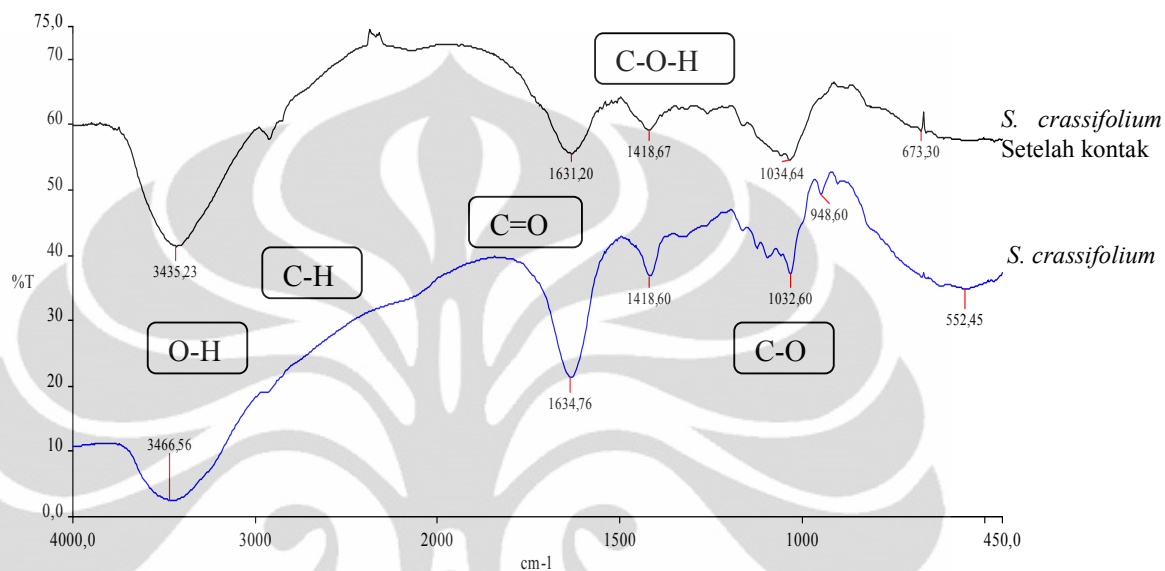
Gambar 4.3 *Beads* Ca-alginat (a) dalam medium air; (b) setelah dikeringkan

4.3 Karakterisasi Adsorben

4.3.1 Karakterisasi Gugus Fungsi

Karakterisasi gugus fungsi dilakukan dengan menggunakan alat Fourier Transform Infrared (FTIR). Karakterisasi ini dilakukan pada Na-alginat, biomassa *S. crassifolium* dan Ca-alginat. Karakterisasi ini diperlukan agar diperoleh informasi tentang perkiraan gugus apa yang bertanggung jawab dalam pengikatan dengan ion logam Cd^{2+} .

Karakterisasi terhadap *S. crassifolium* dan Ca-alginat dilakukan sebelum dan setelah adsorben dikontakkan dengan larutan ion logam Cd^{2+} . Spektrum FTIR biomassa *S. crassifolium* sebelum dan setelah mengikat ion logam Cd^{2+} disajikan pada Gambar 4.4



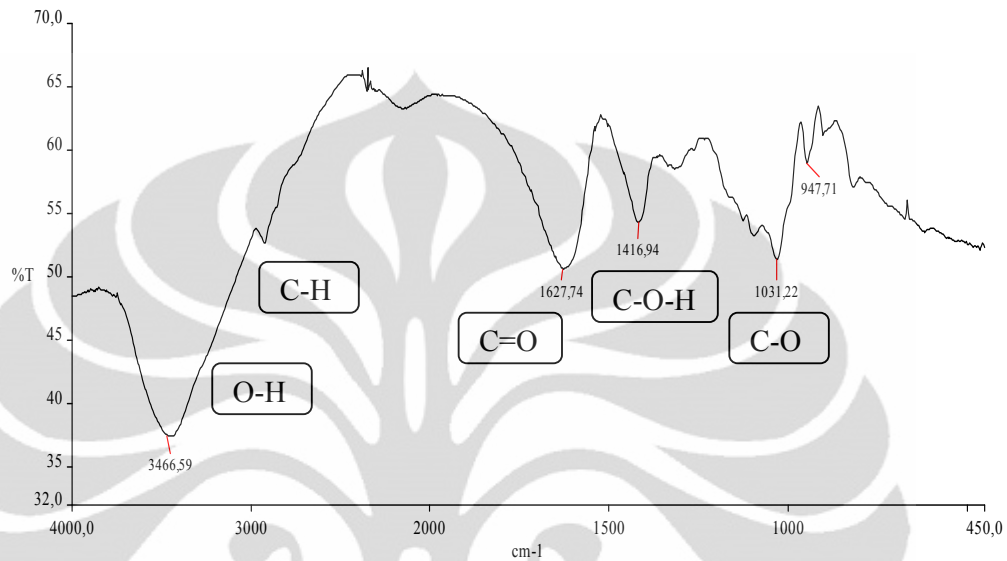
Gambar 4.4 Spektrum FTIR biomassa *S. crassifolium* sebelum dan sesudah mengikat ion logam Cd (II)

Dari hasil karakterisasi *S. crassifolium* dengan FTIR, diperoleh spektra yang mewakili serapan dari gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam *S. crassifolium*, diantaranya adalah pada bilangan gelombang 3400 cm^{-1} menunjukkan adanya uluran dari gugus O-H (alkohol) *broad* yang bersatu dengan serapan uluran C-H pada bilangan gelombang sekitar 2900 cm^{-1} . Serapan yang kuat pada 1630 cm^{-1} menunjukkan adanya uluran C=O. Pita serapan pada daerah 1418 cm^{-1} menunjukkan adanya tekukan C-O-H dalam bidang, dan pada bilangan sekitar 1030 cm^{-1} adalah serapan ulur dari C-O.

Intensitas serapan yang berbeda antara *S. crassifolium* sebelum dan sesudah kontak dapat memberikan informasi tentang gugus fungsi apa yang bertanggung jawab dalam mengikat ion logam Cd^{2+} . Dilihat dari grafik, terdapat perbedaan intensitas pada serapan O-H, C-H, C=O, C-O-H, dan C-O. Pada serapan *S. crassifolium* setelah kontak intensitas serapan gugus-gugus tersebut menurun, maka dapat disimpulkan bahwa gugus-gugus tersebut telah terikat dengan logam

Cd^{2+} , sehingga hanya tersisa sedikit gugus yang bebas yang mampu menyerap sinar inframerah.

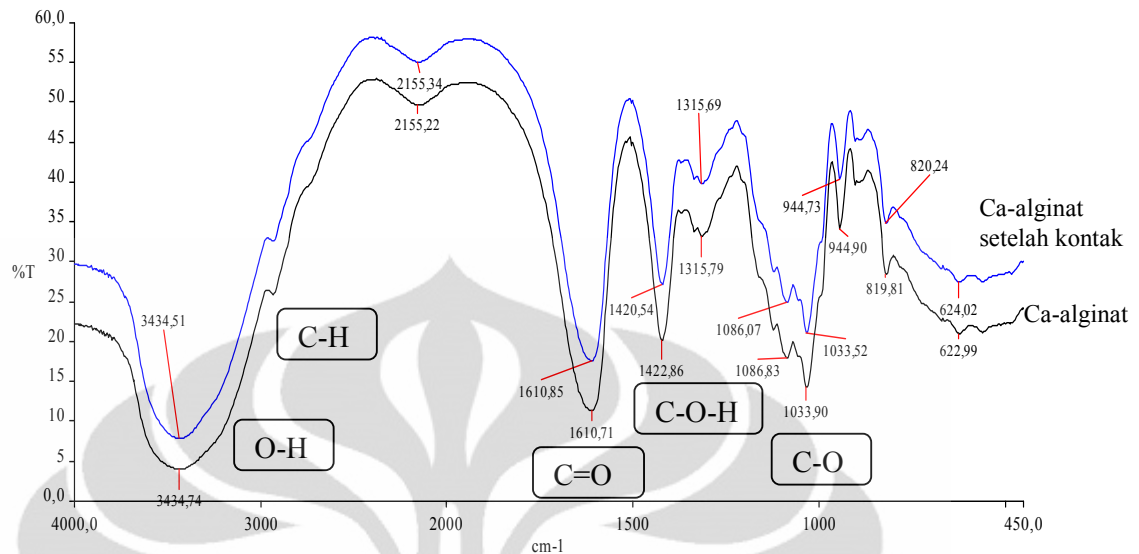
Spektrum FTIR dari Na-alginat dapat dilihat pada Gambar 4.5



Gambar 4.5 Spektrum FTIR Natrium Alginat

Bilangan gelombang yang diperoleh pada spektrum FTIR Na-alginat diantaranya adalah serapan dari uluran O-H *broad* pada sekitar $3466,59 \text{ cm}^{-1}$. Kemudian pada 2900 cm^{-1} terdapat serapan dari ulur C-H dilanjutkan dengan uluran C=O pada bilangan gelombang $1627,74 \text{ cm}^{-1}$. Serapan dari C-O-H dalam bidang ditunjukkan pada bilangan gelombang $1416,94 \text{ cm}^{-1}$ dan yang agak tajam pada bilangan gelombang $1031,22 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan uluan dari C-O.

Untuk spektrum FTIR dari Ca-alginat sebelum dan setelah kontak dapat dilihat pada Gambar 4.6

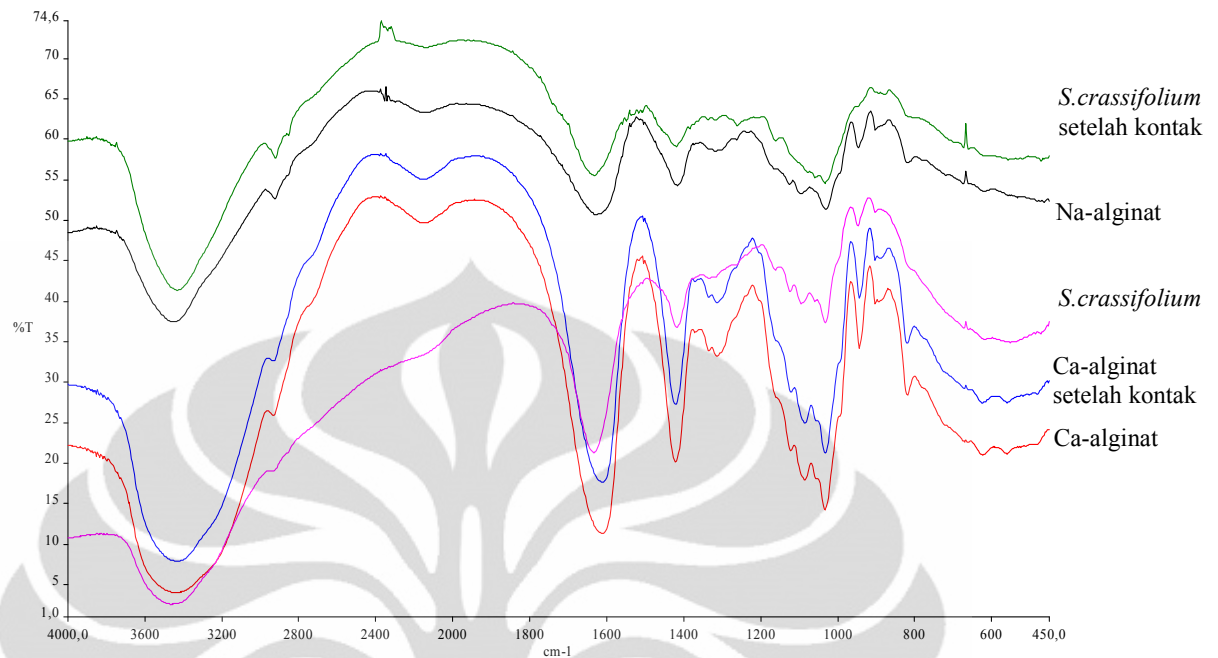


Gambar 4.6 Spektrum FTIR Kalsium alginat sebelum dan sesudah kontak dengan ion logam Cd (II)

Dari hasil karakterisasi Ca-alginat dengan FTIR, diperoleh spektra diantaranya adalah pada bilangan gelombang sekitar 3400 cm^{-1} menunjukkan adanya uluran dari gugus O-H *broad* yang bersatu dengan serapan ulur dari C-H pada bilangan gelombang sekitar 2900 cm^{-1} dengan serapan yang sangat kecil. Serapan yang kuat pada sekitar 1610 cm^{-1} menunjukkan adanya uluran C=O. Pita serapan pada daerah sekitar 1420 cm^{-1} menunjukkan adanya tekukan C-O-H dalam bidang, dan pada bilangan 1033 cm^{-1} adalah serapan ulur dari C-O.

Seperti halnya pada *S.crassifolium*, pada Ca-alginat juga terjadi hal yang serupa untuk spektrum FTIR sebelum dan sesudah kontak dengan ion logam Cd^{2+} . Intensitas serapan pada Ca-alginat setelah kontak mengalami penurunan dibanding dengan Ca-alginat sebelum kontak. Hal ini membuktikan bahwa semua gugus ikut berperan dalam pengikatan ion logam Cd^{2+} .

Spektrum FTIR gabungan antara *S.crassifolium* dan Ca-alginat sebelum dan setelah kontak serta Na-alginat dapat dilihat pada Gambar 4.7



Gambar 4.7 Spektrum FTIR gabungan Na-alginat, *S. crassifolium* dan Ca-alginat sebelum dan sesudah kontak

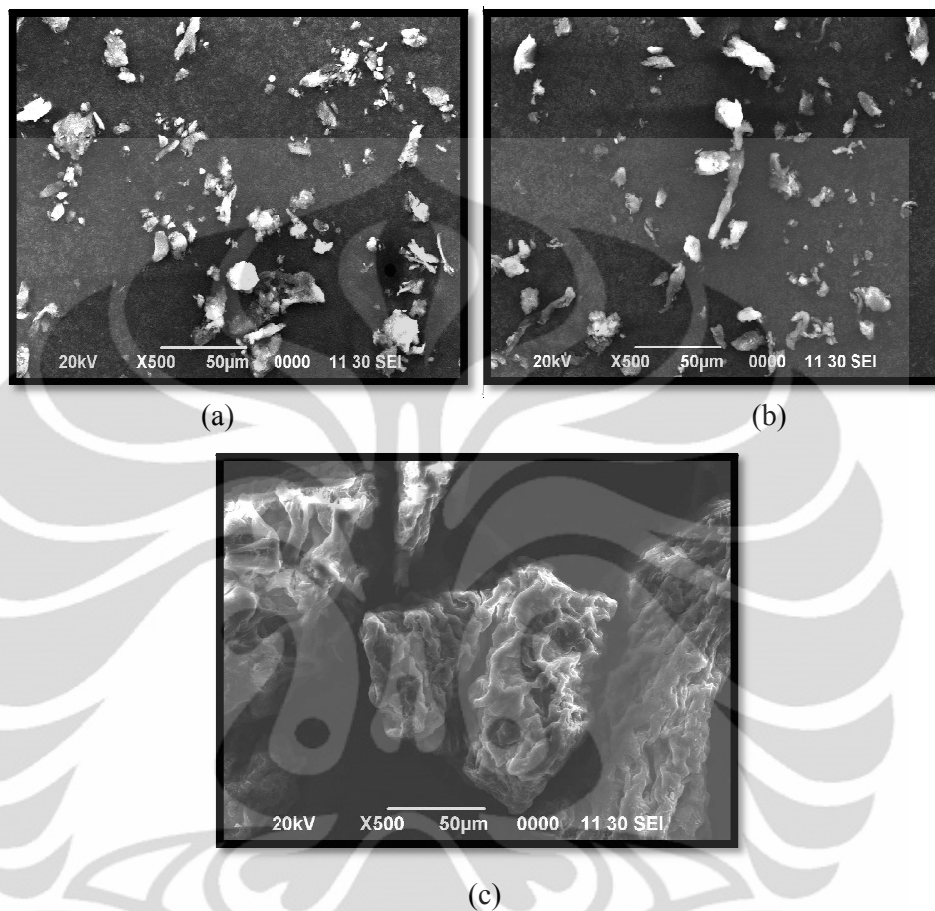
Berdasarkan spektra spektroskopi FTIR dapat disimpulkan bahwa biomassa *S. crassifolium*, Na-alginat, dan Ca-alginat mengandung gugus-gugus hidroksil, karboksilat, dan karbonil. Berdasarkan gambaran gugus fungsional yang terkandung dalam *S. crassifolium*, Na-alginat, dan Ca-alginat maka gugus-gugus tersebut merupakan ligan potensial dalam pengikatan ion logam Cd^{2+} .

Untuk berat sampel yang sama yaitu 2 mg, diperoleh intensitas spektra yang berbeda-beda dari tiap sampel. Dari Gambar 4.7 terlihat bahwa di antara Ca-alginat, Na-alginat dan *S. crassifolium*, yang menunjukkan intensitas serapan yang paling tinggi adalah Ca-alginat yang menyatakan bahwa pada Ca-alginat, jumlah gugus-gugus fungsi yang potensial untuk berinteraksi dengan ion logam Cd^{2+} lebih banyak dibanding dengan Na-alginat dan *S. crassifolium*.

4.3.2 Karakterisasi SEM

Karakterisasi SEM dilakukan untuk mengetahui morfologi permukaan dari adsorben. Karakterisasi dengan menggunakan SEM ini dilakukan terhadap biomassa *S. crassifolium*, Ca-alginat sebelum dan setelah kontak dengan ion logam

Cd^{2+} . Hasil karakterisasi dengan SEM ditampilkan pada Gambar 4.8 dengan perbesaran masing-masing adsorben sebesar 500 kali.



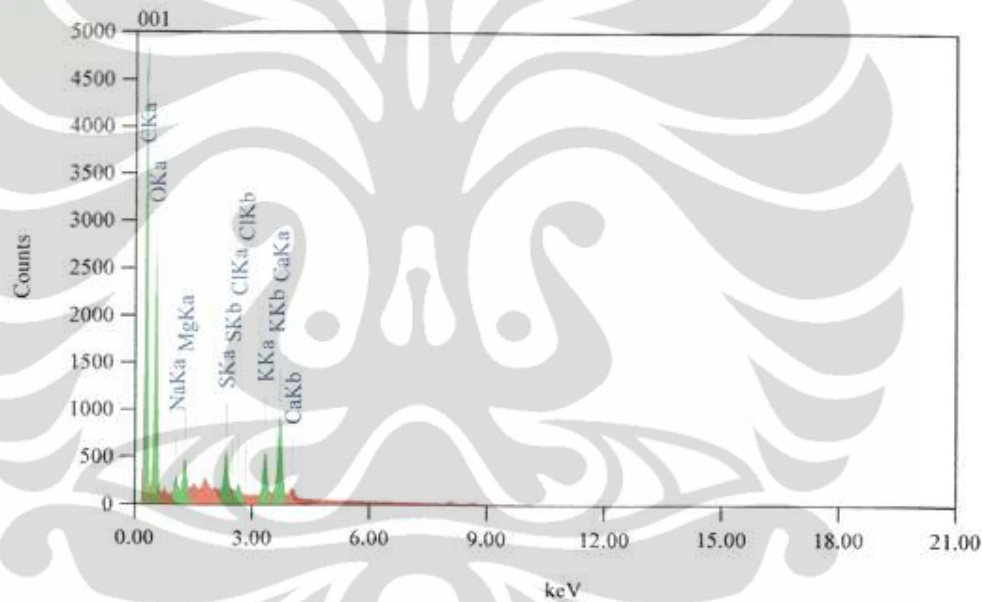
Gambar 4.8 SEM (a) Ca-alginat sebelum kontak; (b) Ca-alginat setelah kontak; (c) *S. crassifolium*

Berdasarkan hasil SEM pada Gambar 4.8, terlihat morfologi yang sangat berbeda pada permukaan *S. crassifolium* dan Ca-alginat. Pada Ca-alginat diperoleh bentuk partikel-partikel yang kecil dan permukaannya halus (didukung oleh perbesaran 2000 kali pada Lampiran 12), sedangkan untuk *S. crassifolium* dengan perbesaran yang sama diperoleh bentuk partikel yang besar dan permukaan yang keriput. Berdasarkan karakterisasi SEM ini diperkirakan luas permukaan dari *S. crassifolium* lebih besar dibanding Ca-alginat. Meskipun untuk *S. crassifolium* bentuk partikelnya jauh lebih besar dibanding Ca-alginat, namun karena bentuk permukaannya agak berongga, maka permukaannya menjadi lebih luas.

Untuk Ca-alginat sebelum dan setelah kontak terlihat ukuran partikel dan bentuk permukaan yang tidak berbeda secara signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa tidak terjadi perubahan morfologi pada Ca-alginat setelah berikatan dengan logam Cd.

4.3.3 Karakterisasi EDX

Karakterisasi EDX digunakan untuk melihat unsur-unsur yang terkandung dalam adsorben. Karakterisasi dengan EDX dilakukan terhadap biomassa *S.crassifolium*, Ca-alginat sebelum dan setelah kontak dengan ion logam Cd²⁺. Hasil EDX untuk biomassa *S.crassifolium* ditampilkan pada Gambar 4.9



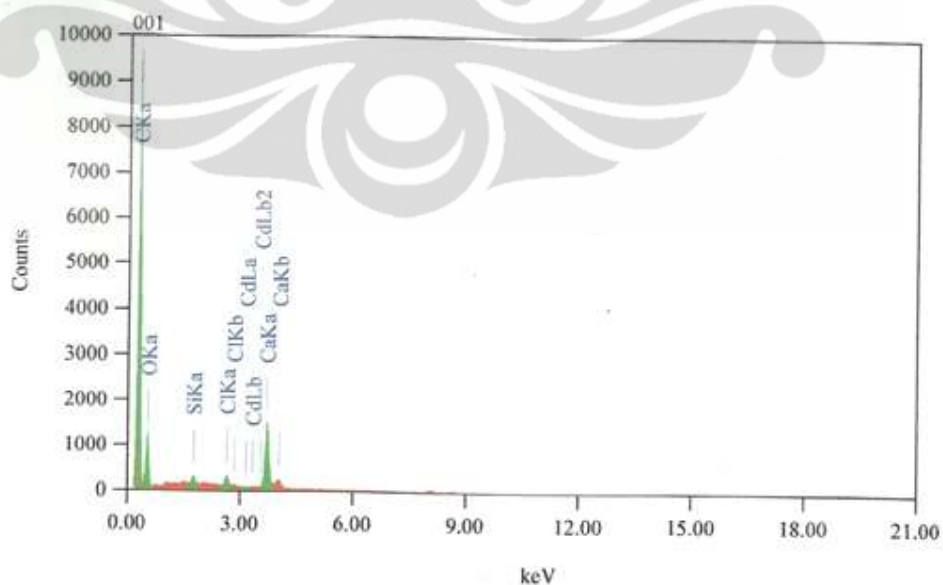
Gambar 4.9 Hasil EDX Biomassa *S. crassifolium*

Dari Gambar terlihat bahwa pada biomassa *S.crassifolium* terkandung unsur-unsur karbon, oksigen yang merupakan unsur penyusun dari *S.crassifolium* ini, serta terdapat mineral-mineral seperti Natrium, magnesium, kalsium, kalium dengan % massa yang ditunjukkan pada Tabel 4.2 di bawah ini. Kandungan mineral yang ada pada biomassa *S. crassifolium* mungkin berasal dari habitat tempat tumbuhnya *S. crassifolium* yaitu laut yang berada di daerah Banten.

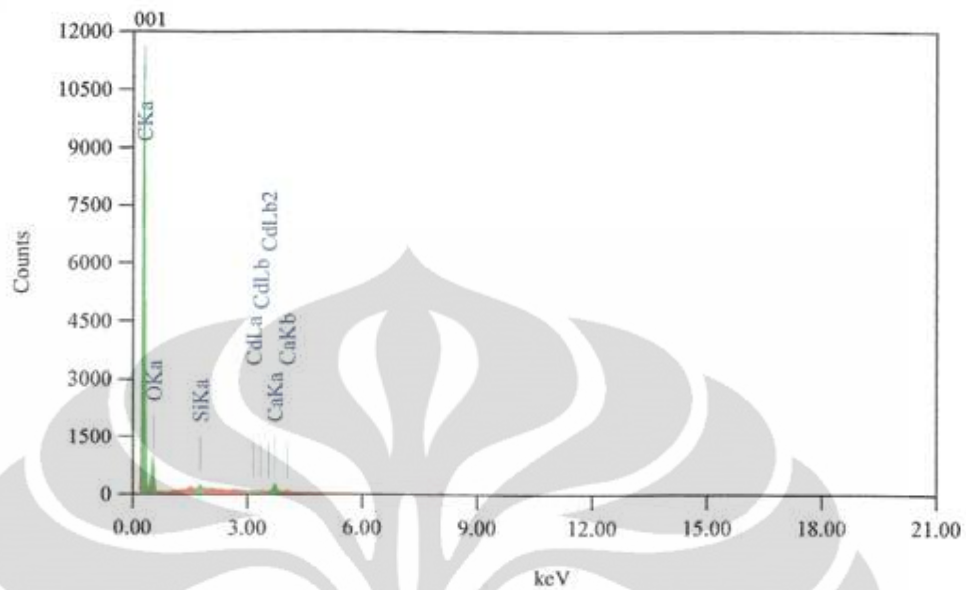
Tabel 4.2 Unsur-unsur yang terkandung pada biomassa *S. crassifolium*

Unsur	% Massa
C	46,61
O	43,04
Na	0,86
Mg	1,29
S	1,41
Cl	0,36
K	2,18
Ca	4,25

Untuk hasil EDX Ca-alginat sebelum dan setelah kontak dengan ion logam Cd^{2+} , ditampilkan pada Gambar 4.10 dan 4.11. Terlihat bahwa untuk Ca-alginat awal, unsur-unsur kandungan yang ada adalah karbon, oksigen yang merupakan unsur penyusun alginat. Kemudian terdapat kalsium, klorida, dan silikon. Sedangkan untuk Ca-alginat setelah kontak, terdapat kandungan unsur-unsur karbon, oksigen, silikon, kalsium, dan kadmium.



Gambar 4.10 Hasil EDX Ca-alginat awal



Gambar 4.11 Hasil EDX Ca-alginat setelah kontak dengan ion logam Cd^{2+}

Adanya kandungan kadmium pada Ca-alginat setelah kontak menunjukkan bahwa terjadi pengikatan kadmium pada Ca-alginat. % massa unsur-unsur diatas untuk Ca-alginat sebelum dan setelah kontak disajikan pada Tabel 4.3 berikut

Tabel 4.3 Unsur yang terkandung dalam Ca-alginat (a) sebelum kontak; (b) setelah kontak

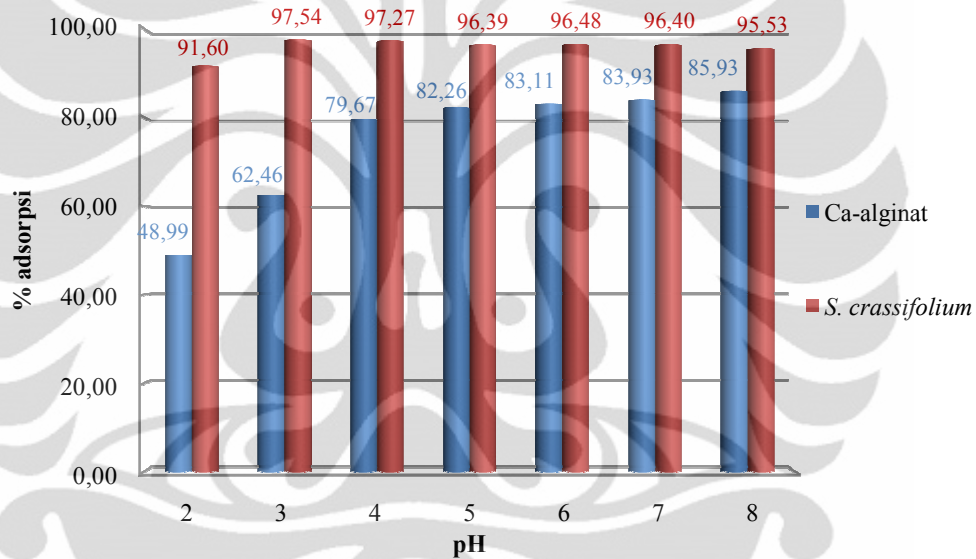
Unsur	% Massa	Unsur	% Massa
C	66,00	C	76,00
O	25,84	O	21,25
Si	0,48	Si	0,39
Cl	0,78	Ca	1,25
Ca	6,90	Cd	0,29

(a) (b)

Dari Tabel 4.3 terlihat bahwa terjadi pertukaran unsur antara Ca-alginat sebelum dan setelah kontak. Pada Ca-alginat setelah kontak terjadi penurunan massa kalsium sekaligus peningkatan massa kadmium. Hal ini membuktikan bahwa kadmium telah terikat pada Ca-alginat.

4.4 Adsorpsi Ion Logam Cd (II) dengan Variasi pH

Uji adsorpsi ion logam Cd (II) variasi pH dilakukan dengan mengontakkan 0,1 gram *S.crassifolium* dan Ca-alginat dengan 25 mL larutan ion logam Cd²⁺ 10 ppm dengan variasi pH 2, 3, 4, 5, 6, 7 dan 8 selama 60 menit. Setelah dikontakkan, kemudian campuran disaring dan filtrat diukur dengan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) untuk mengetahui kadar logam yang tidak terserap. Dengan mengukur larutan awal Cd²⁺, maka kadar logam yang terserap oleh *S.crassifolium* dan Ca-alginat dapat diketahui. Hasil adsorpsi ion logam Cd²⁺ dengan variasi pH disajikan pada Gambar 4.12.



Gambar 4.12 Grafik Uji Adsorpsi Variasi pH

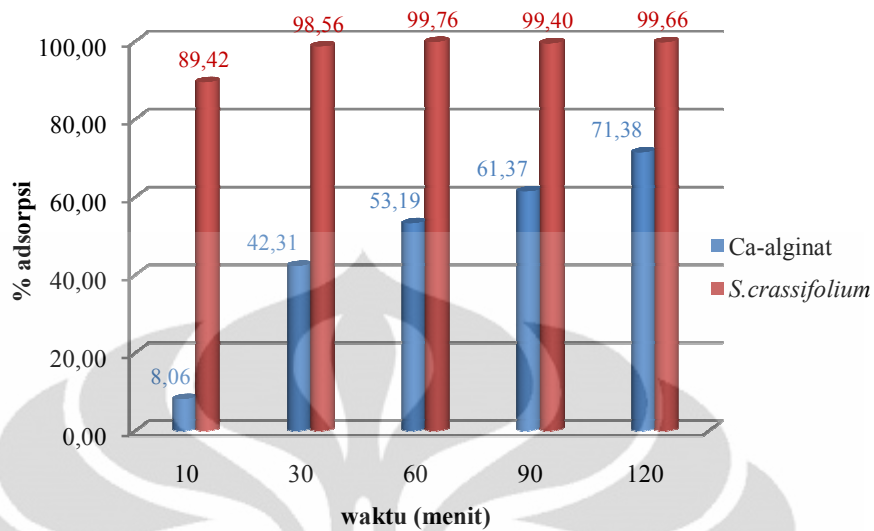
Berdasarkan grafik adsorpsi ion logam Cd²⁺ variasi pH pada Gambar 4.12, diperoleh hasil persen adsorpsi untuk Ca-alginat naik seiring dengan meningkatnya pH dan persen adsorpsi tertinggi diperoleh saat pH larutan awal pH 8. Hal ini disebabkan saat pH tinggi terjadinya deprotonasi pada gugus fungsi yang terdapat pada permukaan Ca-alginat, sehingga gugus fungsi yang terdeprotonasi tersebut bebas mengikat ion logam Cd²⁺ yang ada dalam larutan dan mengakibatkan daya adsorpsinya lebih besar dibanding saat pH larutan rendah. Sedangkan untuk *S. crassifolium* diperoleh persen adsorpsi berfluktuasi, namun persen adsorpsi yang paling tinggi diperoleh saat pH larutan awal pH 3. Pada pH rendah, ion logam Cd²⁺ yang berada dalam larutan berada pada spesi

kationik Cd^{2+} , sehingga gugus fungsi yang berada pada permukaan *S. crassifolium* dapat dengan mudah mengikat ion Cd^{2+} dan akibatnya menghasilkan serapan yang tinggi.

Berdasarkan Gambar 4.12 pula, dapat terlihat bahwa daya adsorpsi *S. crassifolium* lebih tinggi dibanding Ca-alginat dibuktikan dengan nilai persen adsorpsinya yang secara signifikan berbeda. Semestinya daya adsorpsi dari alginat lebih tinggi daripada *S. crassifolium*, karena alginat yang digunakan mengandung gugus-gugus fungsi berupa D-asam manuronat dan L-asam guluronat yang mungkin lebih murni dibanding pada *S. crassifolium*, sedangkan *S. crassifolium* masih mengandung zat lain selain D-asam manuronat dan L-asam guluronat. D-asam manuronat dan L-asam guluronat adalah senyawa yang bertanggung jawab terhadap adsorpsi ion logam Cd^{2+} . Hal ini mungkin dapat disebabkan karena adanya senyawa lain pada *S. crassifolium* selain D-asam manuronat dan L-asam guluronat yang dapat mengikat ion logam Cd^{2+} sehingga daya adsorpsi *S. crassifolium* menjadi lebih tinggi dibanding Ca-alginat. Senyawa lain tersebut dapat berupa fukoidan yang mempunyai atom oksigen yang dapat berikatan kovalen koordinasi dengan logam Cd.

4.5 Adsorpsi Ion Logam Cd (II) dengan Variasi Waktu Kontak

Uji adsorpsi ion logam Cd (II) variasi waktu kontak dilakukan dengan mengontakkan 0,1 gram *S. crassifolium* dan Ca-alginat dengan 25 mL larutan ion logam Cd^{2+} 10 ppm pada pH optimumnya dengan variasi waktu kontak 10, 30, 60, 90, dan 120 menit. Selanjutnya setelah dikontakkan, campuran disaring dan filtrat diukur kadar logamnya dengan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA). Kadar yang terukur ini merupakan kadar logam yang tidak terserap oleh adsorben. Hasil adsorpsi ion logam Cd^{2+} dengan variasi waktu kontak disajikan pada Gambar 4.13



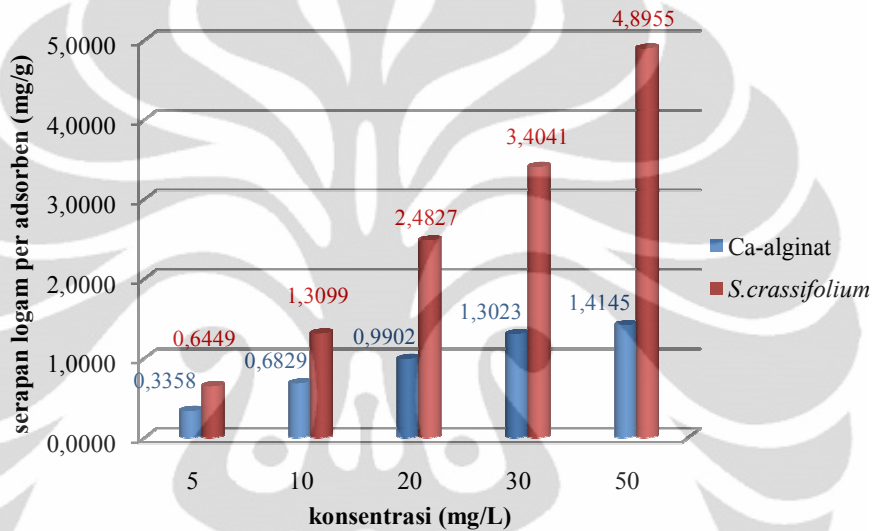
Gambar 4.13 Grafik Uji Adsorpsi Variasi Waktu

Waktu kontak antara adsorben (Ca-alginat dan *S. crassifolium*) dengan larutan ion Cd^{2+} adalah waktu yang tersedia bagi adsorben untuk mengadsorpsi ion logam tersebut ke dalam permukaannya. Dari variasi waktu ini dapat dilihat waktu optimum penyerapan ion logam oleh masing-masing adsorben. Dari waktu 10-60 menit, terlihat untuk kedua adsorben (Ca-alginat dan *S. crassifolium*) mengalami peningkatan penyerapan ion logam Cd^{2+} . Selanjutnya untuk Ca-alginat, serapan terus naik sampai waktu kontak 120 menit. Sedangkan untuk *S. crassifolium*, serapan turun pada menit ke-90, namun naik kembali pada waktu ke-120 menit.

Berdasarkan hasil pada Gambar 4.13, dapat diperoleh kesimpulan bahwa waktu optimum *S. crassifolium* adalah pada menit ke-60 karena serapannya mulai linear dari menit ke-60 sehingga dapat diasumsikan bahwa penyerapan ion logam Cd^{2+} maksimum terjadi pada waktu 60 menit, hasil yang linear ini menunjukkan bahwa sisi aktif pada *S. crassifolium* telah cukup jenuh dengan ion logam dan telah mencapai keadaan setimbang sehingga peningkatan waktu kontak tidak berpengaruh secara signifikan terhadap penyerapannya. Sedangkan untuk Ca-alginat masih belum bisa disimpulkan karena serapannya terus naik sampai menit ke 120 sehingga diperlukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui waktu optimum Ca-alginat.

4.6 Adsorpsi Ion Logam Cd (II) dengan Variasi Konsentrasi

Uji adsorpsi ion logam Cd (II) variasi konsentrasi dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi larutan awal ion Cd^{2+} . Uji ini dilakukan dengan mengontakkan 0,1 gram *S. crassifolium* dan Ca-alginat dengan 25 mL larutan ion logam Cd^{2+} pada pH optimumnya dengan variasi konsentrasi 5, 10, 20, 30, dan 50 ppm selama waktu optimumnya. Hasil adsorpsi ion logam Cd^{2+} dengan variasi konsentrasi disajikan pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14 Grafik Uji Adsorpsi Variasi Konsentrasi

Berdasarkan hasil pada Gambar 4.14 diperoleh serapan logam oleh Ca-alginat dan *S. crassifolium* naik seiring dengan meningkatnya konsentrasi larutan Cd^{2+} . Dengan memperbesar konsentrasi ion logam, jumlah ion logam yang terserap oleh biomassa akan meningkat secara linier sampai konsentrasi tertentu. Dari data pada variasi konsentrasi, dapat dicari isoterm adsorpsi ion logam Cd^{2+} oleh *S. crassifolium* dan Ca-alginat. Data isotherm adsorpsi tersebut dapat menjelaskan tentang distribusi spesies adsorbat diantara cairan dan adsorben serta kemungkinan interaksi antara adsorben dengan ion logam Cd^{2+} .

Isoterm Langmuir mengasumsikan bahwa adsorpsi hanya terjadi pada lapisan tunggal (monolayer) serta semua situs aktif dan permukaannya bersifat homogen (Oscik J, 1994). Persamaan isotherm adsorpsi Langmuir dapat diturunkan secara teoritis dengan menganggap terjadinya kesetimbangan antara

molekul-molekul zat yang diadsorpsi pada permukaan adsorben dengan molekul-molekul zat yang tidak teradsorpsi. Persamaan isoterm Langmuir dapat dituliskan sebagai berikut.

$$\frac{x}{m} = \frac{1}{(x/m)_{mak}k} + \frac{1}{(x/m)_{mak}}C \quad (4.1)$$

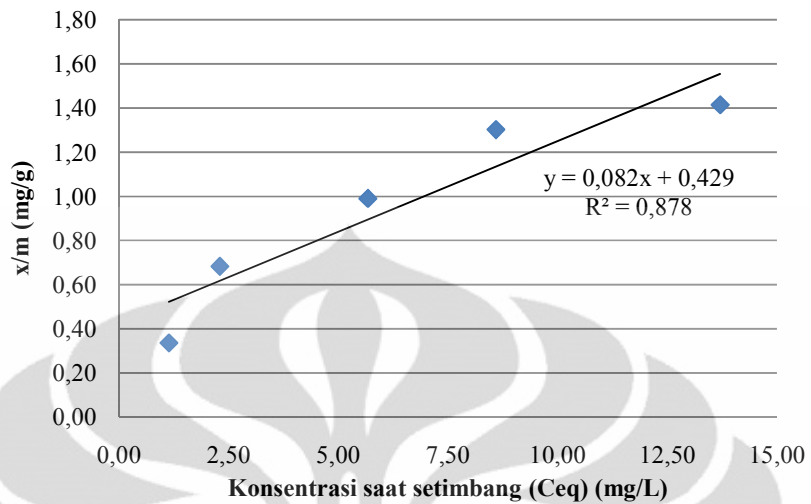
Dimana x/m adalah miligram logam yang terserap per gram adsorben kering; k adalah konstanta afinitas serapan, C adalah konsentrasi ion bebas saat setimbang (C_{eq}) (mg/L) dan x/m_{mak} adalah kapasitas maksimum serapan oleh adsorben dalam mg/g. Bila x/m diplot terhadap C dan diperoleh kurva yang linear, maka proses adsorpsi tersebut mengikuti isoterm Langmuir. Aluran x/m terhadap C dapat dilihat pada Gambar 4.15

Berdasarkan persamaan regresi linear yang didapatkan, maka dapat diketahui konstanta afinitas (k), kapasitas adsorpsi maksimum dari adsorben ($(x/m)_{mak}$), dan koefisien korelasi (R^2) yang nilainya tercantum pada Tabel 4.4

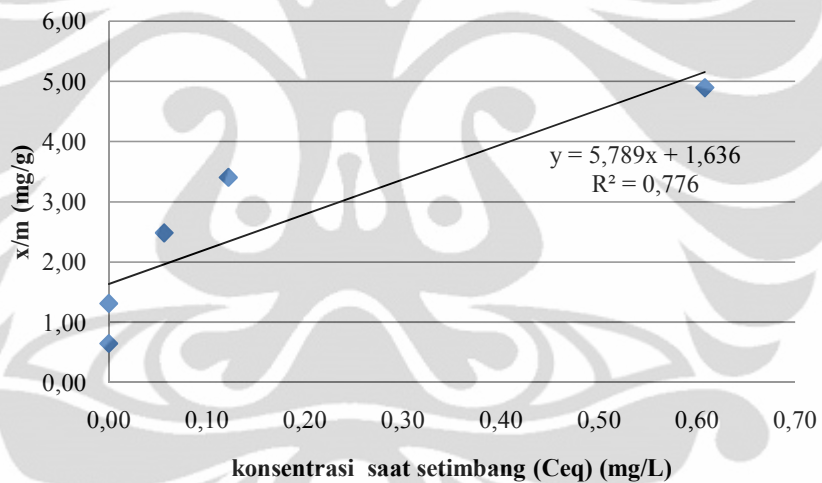
Tabel 4.4 Nilai Koefisien Korelasi (R^2), kapasitas adsorpsi maksimum (x/m), dan koefisien afinitas (k) serapan ion logam Cd (II) pada isoterm Langmuir adsorben

Adsorben	R^2	k	$(x/m)_{mak}$
Ca-alginat	0,878	0,1911	12,1951
<i>S. crassifolium</i>	0,776	3,5385	0,1727

Berdasarkan data yang diperoleh pada Tabel 4.4, koefisien afinitas mempengaruhi daya adsorpsi dari adsorben, terlihat pada koefisien afinitas dari *S. crassifolium* lebih besar dibanding Ca-alginat sehingga daya adsorpsinya lebih besar dibanding Ca-alginat. Namun diperoleh kapasitas maksimum dari Ca-alginat jauh lebih besar dibanding *S. crassifolium*. Untuk *S. crassifolium*, ditunjukkan bahwa untuk 1 gram biomassa *S. crassifolium* dapat menyerap 0,1727 miligram ion logam Cd^{2+} .



(a)



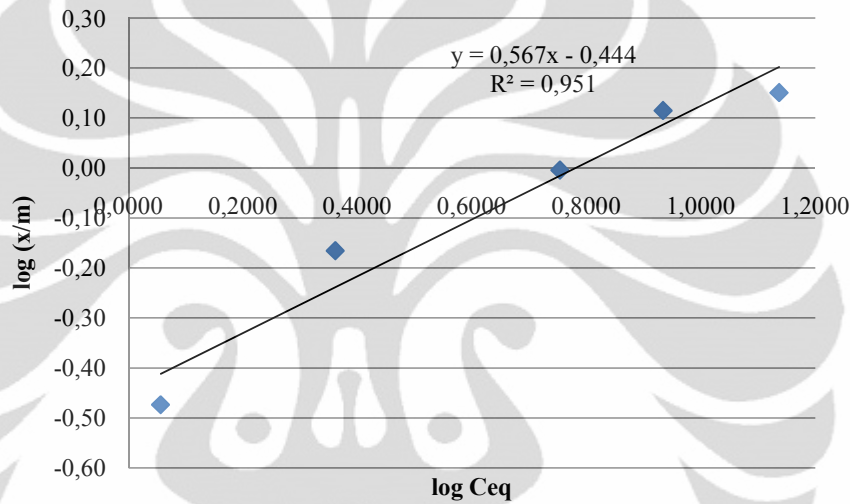
(b)

Gambar 4.15 Grafik Isoterm Langmuir (a) Ca-alginat; (b) *S. crassifolium*

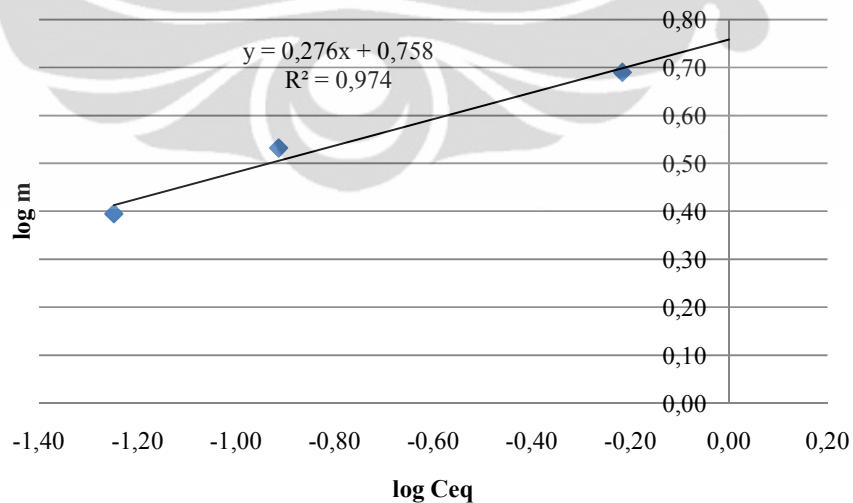
Model matematika yang lain yang menjelaskan tentang distribusi spesies adsorbat diantara cairan dan adsorben adalah isoterm adsorpsi Freunlich. Persamaan isoterm adsorpsi Freunlich didasarkan atas terbentuknya lapisan monolayer dari molekul-molekul adsorbat pada permukaan adsorben. Namun pada adsorpsi Freunlich situs-situs aktif pada permukaan adsorben bersifat heterogen. Persamaan isoterm adsorpsi Freunlich dapat dituliskan sebagai berikut

$$\log(x/m) = \log k + 1/n \log C \quad (4.2)$$

Dimana x/m adalah miligram logam yang terserap per gram adsorben kering; C adalah konsentrasi ion bebas saat setimbang (C_{eq}) (mg/L); serta k dan n adalah tetapan yang menyatakan afinitas adsorpsi yang bergantung pada jenis adsorben, adsorbat, dan temperatur. Persamaan diatas mengungkapkan bahwa bila suatu proses adsorpsi mengikuti isoterm Freunlich, maka aluran $\log(x/m)$ terhadap $\log C$ akan merupakan garis lurus. Aluran $\log(x/m)$ terhadap $\log C$ dapat dilihat pada Gambar 4.16



(a)



(b)

Gambar 4.16 Grafik Isoterm Freunlich (a) Ca-alginat; (b) *S. crassifolium*

Tabel 4.5 Nilai k dan n pada isoterm Freunlich adsorben

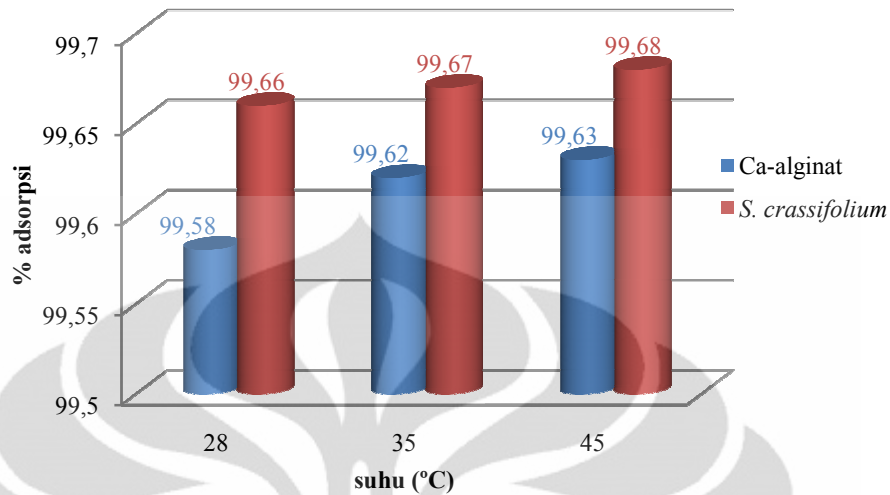
Adsorben	R^2	k	n
Ca-alginat	0,951	2,7797	1,7637
<i>S. crassifolium</i>	0,974	5,7280	3,6230

Berdasarkan persamaan isoterm Freunlich diatas, dapat diperoleh nilai-nilai konstanta seperti tercantum pada Tabel 4.5. Nilai konstanta adsorpsi (k) yang diperoleh untuk adsorpsi ion logam Cd^{2+} , yaitu masing-masing sebesar 2,7797 untuk Ca-alginat dan 5,728 untuk *S. crassifolium*, sedangkan nilai konstanta n adalah 1,7637 untuk Ca-alginat dan 3,6230 untuk *S. crassifolium*. Nilai konstanta k dan n ini menyatakan kapasitas adsorpsi dan intensitas adsorpsi, terlihat pada Tabel 4.5 kapasitas dan intensitas adsorpsi dari *S. crassifolium*, lebih tinggi dibanding Ca-alginat. Hal ini terbukti dari % adsorpsi *S. crassifolium*, yang lebih tinggi dibanding Ca-alginat pada variasi-variasi adsorpsi yang telah dilakukan.

Bila hasil yang diperoleh dari isoterm Langmuir dan Freunlich dibandingkan, maka kedua adsorben tersebut tidak mengikuti semua isoterm adsorpsi. Karena berdasarkan grafik kedua adsorben pada semua isoterm, diperoleh hasil koefisien korelasi (R^2) yang tidak linear, sehingga dapat disimpulkan bahwa kedua adsorben tidak mengikuti isoterm adsorpsi baik Langmuir maupun Freunlich.

4.7 Adsorpsi Ion Logam Cd (II) dengan Variasi Temperatur

Uji adsorpsi ion logam Cd (II) variasi temperatur kontak dilakukan dengan mengontakkan 0,1 gram *S. crassifolium* dan Ca-alginat dengan 25 mL larutan ion logam Cd^{2+} 10 ppm pada pH optimumnya dengan variasi temperatur kontak 28, 35, dan 45°C selama waktu optimumnya. Kemudian campuran disaring dan filtrat diukur dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) untuk mengetahui kadar logam yang tidak terserap oleh adsorben. Hasil uji adsorpsi variasi temperatur ditampilkan pada Gambar 4.16.



Gambar 4.17 Grafik Uji Adsorpsi Variasi Temperatur

Berdasarkan Gambar 4.17 diperoleh informasi bahwa untuk kedua adsorben daya adsorpsinya naik seiring dengan meningkatnya suhu. Secara teoritis, dengan naiknya suhu maka energi kinetik dari suatu molekul akan naik sehingga laju reaksi adsorpsi ion logam Cd^{2+} oleh adsorben juga akan meningkat dan mengakibatkan persen adsorpsinya naik.

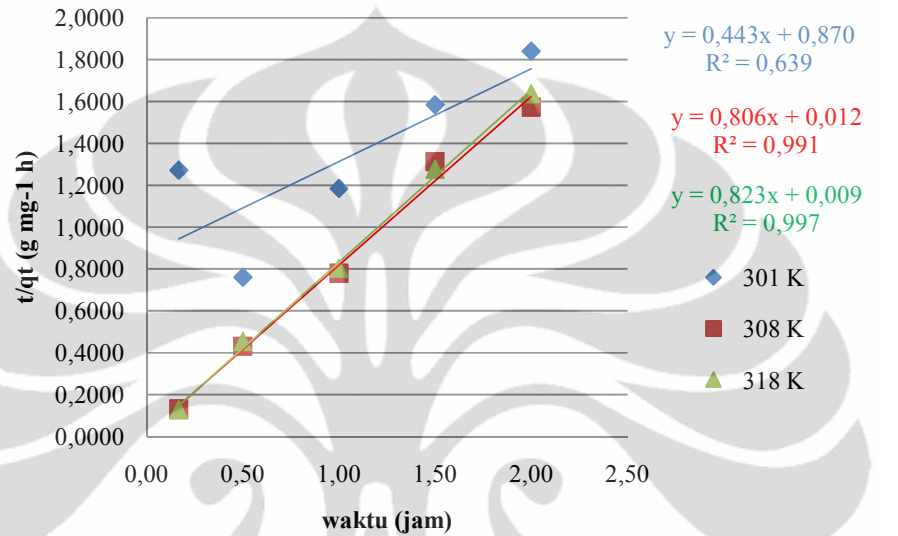
Dari data pada Gambar 4.17 pula dapat dihitung energi aktivasi adsorpsi. Energi aktivasi adalah parameter penting dalam studi termodinamik yang dapat menyatakan pengaruh temperatur terhadap laju reaksi. Energi aktivasi didefinisikan sebagai energi minimum yang harus dicapai oleh molekul adsorbat untuk bereaksi dengan gugus fungsi pada permukaan adsorben (Saha dan Chowdhury, n.d.). Energi aktivasi (E_a) untuk adsorpsi adsorbat pada permukaan adsorben dapat ditentukan secara eksperimen dari pengukuran konstanta laju adsorpsi pada temperatur yang berbeda berdasarkan persamaan Arrhenius :

$$\text{---} \quad (4.3)$$

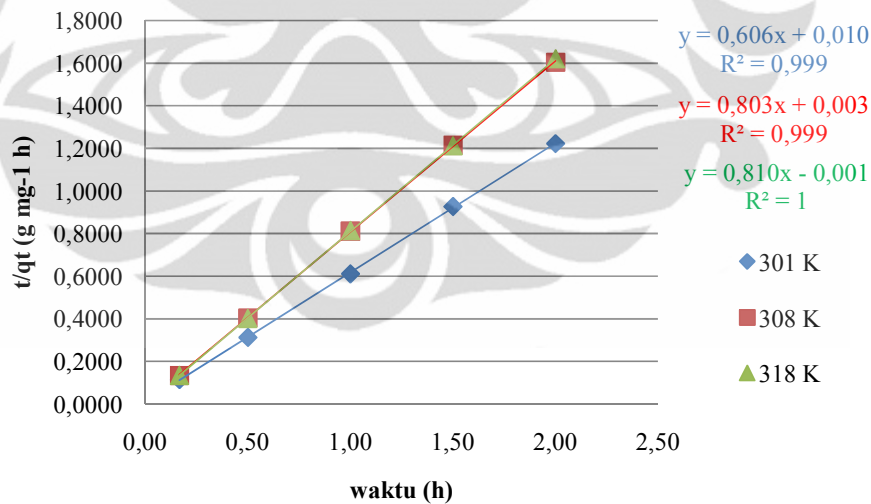
Dimana R adalah konstanta gas universal ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$) dan k adalah konstanta laju adsorpsi yang diperoleh dari pengukuran variasi suhu pada waktu yang berbeda-beda. Laju adsorpsi secara linier dinyatakan dengan persamaan

$$\text{---} \quad (4.4)$$

Dimana k_2 adalah konstanta laju untuk adsorpsi pseudo order kedua ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$) dan $k_2q_e^2$ ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) adalah laju adsorpsi awal. Grafik penentuan laju adsorpsi pseudo order kedua untuk *S. crassifolium* dan Ca-alginat disajikan pada Gambar 4.18.



(a)



(b)

Gambar 4.18 Kinetika Pseudo Order Kedua untuk (a) Ca-alginat; (b) *S. crassifolium*

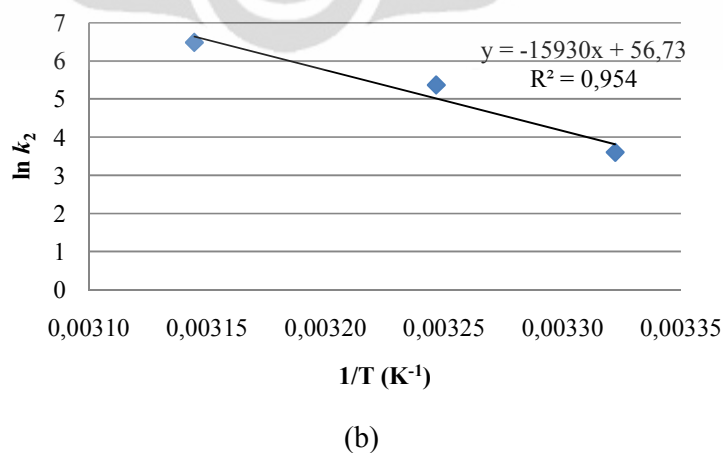
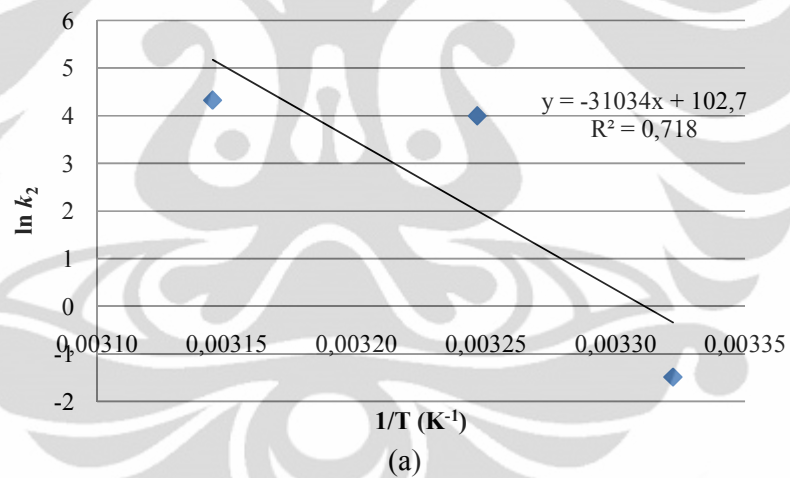
Bila suatu proses adsorpsi mengikuti kinetika pseudo order kedua, maka adsorbat di adsorp ke dalam permukaan adsorben secara interaksi kimia (Boparai

et al., 2010). Dari persamaan garis yang diperoleh pada grafik pada Gambar 4.18, dapat ditentukan nilai konstanta laju dari persamaan (4.4) (Lampiran 13) dengan hasil seperti yang ditampilkan pada Tabel 4.6

Tabel 4.6 Nilai Konstanta Laju Pseudo Order Kedua

Suhu (°C)	Konstanta laju, k_2 (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	
	Ca-alginat	<i>S. crassifolium</i>
28	0,226	36,724
35	54,136	214,936
45	75,259	656,100

Dengan memplotkan $\ln k_2$ dengan $1/T$ seperti pada persamaan (4.3), maka energi aktivasi (E_a) untuk adsorpsi adsorbat dari adsorben dapat diperoleh dari persamaan garis pada Gambar 4.19.



Gambar 4.19 Grafik penentuan Energi Aktivasi untuk (a) Ca-alginat; (b) *S. crassifolium*

Dari persamaan garis pada Gambar 4.19 diperoleh energi aktivasi adsorpsi untuk Ca-alginat dan *S. crassifolium* yang besarnya berturut-turut adalah 258,02 kJ/mol dan 132,44 kJ/mol. Besaran energi aktivasi biasanya digunakan sebagai dasar untuk membedakan antara adsorpsi kimia dan fisika. Reaksi adsorpsi fisika berjalan dengan reversibel, kesetimbangan cepat tercapai sehingga energi yang dibutuhkan kecil, mulai dari 5 sampai 40 kJ mol⁻¹. Sedangkan adsorpsi kimia berjalan dengan spesifik, melibatkan gaya yang lebih besar sehingga dibutuhkan energi aktivasi yang lebih besar (40-800 kJ mol⁻¹) (Boparai et al., 2010). Karena energi aktivasi untuk adsorpsi Cd²⁺ oleh Ca-alginat dan *S. crassifolium* adalah 258,02 kJ/mol dan 132,44 kJ/mol, berturut-turut. Maka diusulkan bahwa ion Cd²⁺ teradsorpsi ke dalam permukaan Ca-alginat dan *S. crassifolium* secara interaksi kimia.

Berdasarkan bedanya besar energi aktivasi untuk kedua adsorben pula maka dapat dibuktikan mengapa daya adsorpsi *S. crassifolium* lebih besar dibanding Ca-alginat. Hal ini dapat dijawab karena energi aktivasi *S. crassifolium* lebih besar dibanding energi aktivasi Ca-alginat, maka pembentukan senyawa akhir pada *S. crassifolium* akan lebih mudah dicapai dan akhirnya menghasilkan persen adsorpsi yang tinggi.

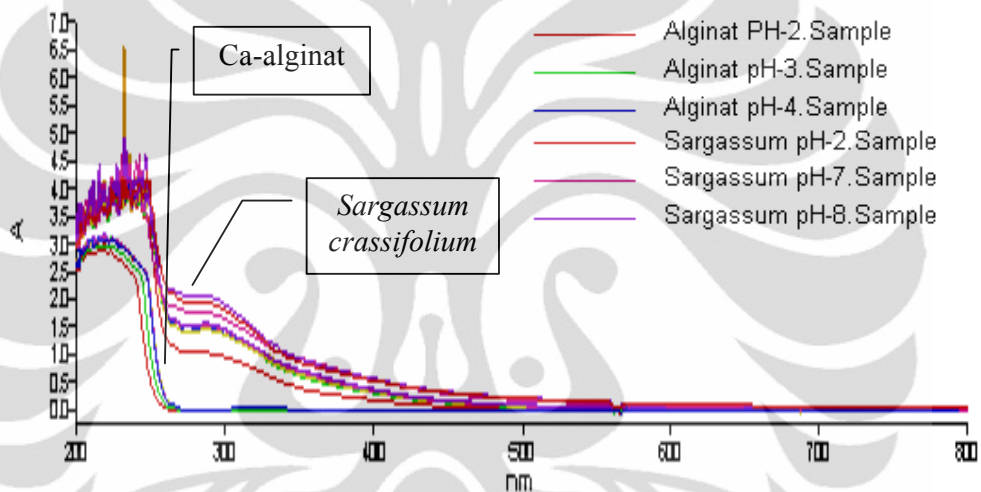
4.8 Pengujian Leaching Zat Organik

Dari seluruh uji variasi yang telah dilakukan, diperoleh hasil bahwa daya adsorpsi dari *S. crassifolium* secara signifikan jauh lebih tinggi dibanding dengan daya adsorpsi Ca-alginat. Namun ternyata selain mengadsorpsi ion logam Cd²⁺ dengan sangat kuat, *S. crassifolium* juga melepaskan senyawa organik ke dalam larutan, terlihat dari filtrat hasil pengontakkan dengan *S. crassifolium* yang berwarna coklat yang mungkin adalah zat warna dari rumput laut coklat ini. Sedangkan filtrat hasil pengontakkan dengan Ca-alginat tidak berwarna.

Figueira, M, et al. (2000) dalam Chen dan Yang (2005) menyebutkan bahwa alga laut mengandung zat organik dalam jumlah yang tinggi, seperti karbohidrat, protein, lemak, dan pigmen; sebagai dampaknya, beberapa dari zat tersebut tidak dapat diabaikan karena terlarut dalam larutan selama proses

adsorpsi. Maka dapat diamati bahwa air setelah biosorpsi berubah menjadi warna kekuningan atau hijau. Oleh karena itu *leaching* organik dari biosorben dapat menjadi polusi kedua dan melemahkan teknologi biosorpsi untuk *treatment* air dan limbah (Chen dan Yang, 2005).

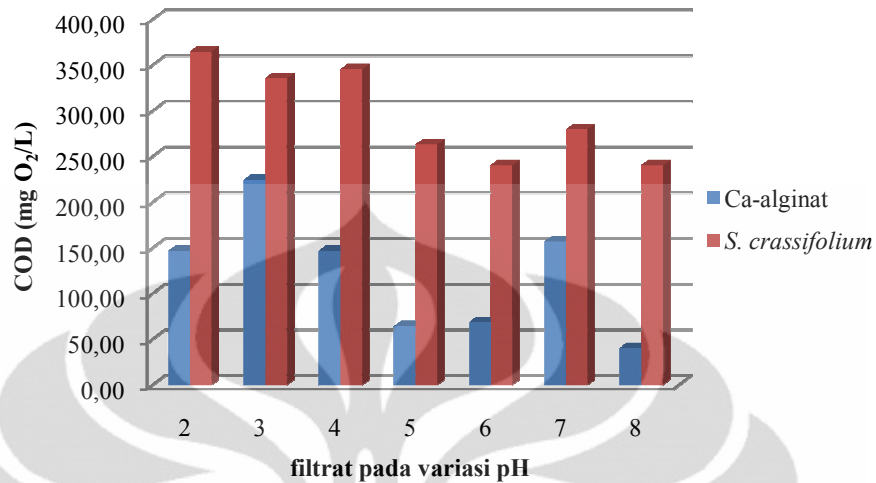
Pada penelitian ini untuk mengetahui *leaching* zat organik, terlebih dahulu dilakukan uji kualitatif dengan cara mengukur serapan filtrat hasil adsorpsi dari *S.crassifolium* pada daerah UV/VIS, hasilnya disajikan pada Gambar 4.20. Filtrat yang diuji adalah filtrat adsorpsi pada variasi pH.



Gambar 4.20 Kurva Serapan Organik Terlarut

Berdasarkan Gambar 4.20 terlihat bahwa serapan dari filtrat *S. crassifolium* memberikan puncak yang lebih tinggi pada daerah panjang gelombang antara 400-200 nm dibandingkan dengan serapan dari filtrat Ca-alginate. Hal ini membuktikan bahwa kandungan organik terlarut pada filtrat *S. crassifolium* lebih besar dibanding Ca-alginate. Organik terlarut ini dapat memberikan serapan karena mempunyai gugus kromofor.

Penentuan besarnya zat organik dalam filtrat adsorpsi dilakukan dengan melakukan uji *Chemical Oxygen Demand* (COD) dari filtrat hasil adsorpsi *S.crassifolium* dan Ca-alginate, dan diperoleh hasil pada Gambar 4.21.



Gambar 4.21 Grafik COD dari filtrat adsorpsi

COD menyatakan jumlah oksigen (mg O₂) yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat-zat organik yang ada dalam 1 liter sampel air. Nilai COD yang tinggi menyatakan bahwa pada larutan terdapat banyak zat organik. Zat organik ini bila masuk ke daerah perikanan atau pertanian, maka biota pada daerah tersebut dapat mati karena kekurangan oksigen terlarut. Oleh sebab itu sangat penting untuk mengetahui nilai COD ini.

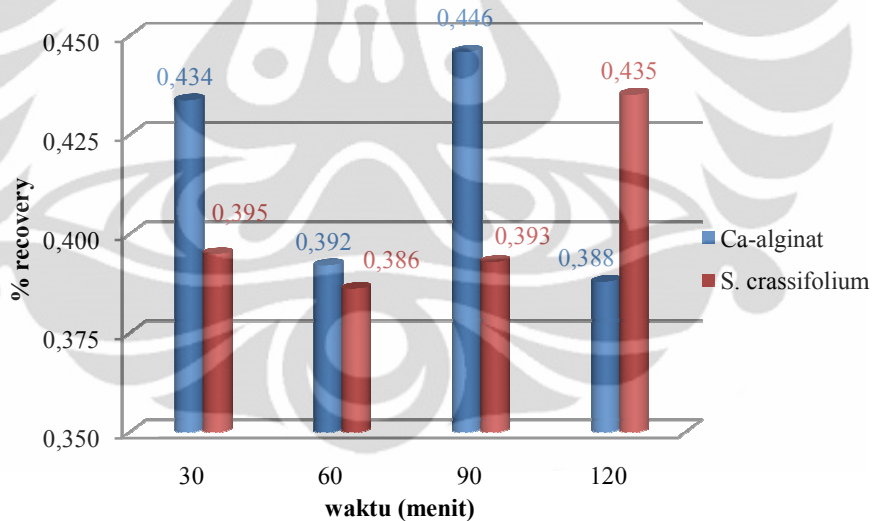
Dari Gambar 4.21 diperoleh hasil bahwa nilai COD untuk filtrat *S. crassifolium* lebih tinggi dibanding nilai COD filtrat Ca-alginat. Hasil ini mendukung data serapan pada daerah UV/VIS. Menurut UNESCO, WHO/UNEP, 1992, nilai COD pada perairan yang tidak tercemar biasanya kurang dari 20 mg/L, sedangkan pada perairan tercemar dapat lebih dari 200 mg/L. Bila dilihat dari nilai COD untuk *S. crassifolium*, maka filtrat hasil adsorpsi *S. crassifolium* masuk ke dalam golongan perairan yang sudah tercemar. Dan bila filtrat ini dialirkan ke perairan perikanan dan pertanian, maka akan berakibat buruk bagi biota yang ada pada daerah tersebut.

4.9 Recovery

Recovery adalah upaya pemanfaatan limbah (adsorben yang sudah digunakan) dengan jalan memprosesnya untuk memperoleh kembali salah satu

komponen yang terkandung di dalamnya sehingga adsorben tersebut dapat digunakan kembali (Puriyati, 2008 dalam Susanti, 2009). *Recovery* adsorben pada penelitian ini dilakukan dengan cara mengontakkan adsorben yang sudah mengadsorpsi logam dengan suatu larutan pendesorpsi (HCl 3 M) selama 30, 60, 90, dan 120 menit. Kemudian adsorben disaring dan filtrat diukur dengan SSA untuk mengetahui kadar ion logam Cd^{2+} . Waktu pengontakkan divariasikan untuk mengetahui pengaruh waktu terhadap daya desorpsi logam.

Penelitian tentang *recovery* telah banyak dilakukan oleh banyak peneliti salah satunya Susanti (2009) yang melakukan *recovery* Ca-alginat oleh HNO_3 dengan konsentrasi 0,1 dan 0,5 M, diperoleh % *recovery*-nya paling besar 64,54 %. Peneliti lain seperti Luis, et.al (2001) dalam Susanti (2009) melakukan *recovery* terhadap *Sargassum siliquosum* dengan 0,2 M H_2SO_4 dengan %*recovery* sekitar 10%. Hasil *recovery* Ca-alginat dan *S.crassifolium* pada penelitian ini disajikan pada Gambar 4.22.



Gambar 4.22 Diagram % *recovery*

Dari hasil *recovery* Ca-alginat dan *S. crassifolium* pada Gambar 4.16, terlihat bahwa untuk Ca-alginat diperoleh % *recovery* tertinggi sebesar 0,446% pada desorpsi selama 90 menit, sedangkan untuk *S. crassifolium* sebesar 0,435% selama 120 menit. Dari lamanya waktu desorpsi, maka dapat disimpulkan bahwa laju desorpsi ion logam Cd^{2+} berjalan dengan lambat untuk kedua adsorben.

Kemudian berdasarkan hasil *recovery* Ca-alginat dan *S. crassifolium*, pada Gambar 4.22 terlihat pula bahwa *recovery* untuk Ca-alginat rata-rata lebih tinggi dibanding *S. crassifolium*. Hal ini menyatakan bahwa Cd^{2+} terikat lebih kuat atau lebih kompleks pada *S. crassifolium* dibanding pada Ca-alginat, sehingga ikatan Cd^{2+} dengan gugus-gugus fungsi menjadi lebih sulit diputuskan dan menghasilkan proses desorpsi yang lebih sulit pada *S. crassifolium*.



BAB 5

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan percobaan yang telah dilakukan dan dari data-data yang didapatkan, maka dapat disimpulkan bahwa :

- Alginat dapat diekstraksi dari biomassa rumput laut coklat jenis *S.crassifolium* dengan tahap perendaman rumput laut coklat, ekstraksi pada larutan basa, penyaringan, pemucatan zat warna, pengendapan sebagai asam alginat, pengendapan natrium alginat, sampai penepungan.
- Alginat dan *S.crassifolium* dapat dijadikan sebagai adsorben logam berat dibuktikan dengan adanya daya adsorpsi terhadap ion logam Cd^{2+} .
- Ada perbedaan daya adsorpsi antara alginat dengan *S.crassifolium*, dimana daya adsorpsi *S.crassifolium* lebih tinggi dibanding daya adsorpsi alginat.
- Dari variasi uji adsorpsi meliputi variasi pH dan waktu kontak diperoleh kondisi optimum adsorpsi ion logam Cd^{2+} oleh Ca-alginat dan *S.crassifolium* yaitu untuk Ca-alginat kondisi optimum penyerapan terjadi pada pH larutan 8 dan waktu kontak 120 menit. Sedangkan untuk *S.crassifolium* kondisi optimum penyerapannya terjadi pada pH larutan 3 dan waktu kontak selama 60 menit.
- Dari uji variasi konsentrasi dan suhu diperoleh informasi bahwa serapan kedua adsorben naik dengan meningkatnya konsentrasi dan suhu kontak.
- Meskipun daya adsorpsi *S.crassifolium* lebih tinggi dibanding alginat, namun ternyata penggunaan *S.crassifolium* untuk adsorben menimbulkan dampak negatif terhadap lingkungan yaitu dengan meningkatnya kadar organik terlarut.

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah :

- Perlu dilakukan modifikasi terhadap alginat untuk meningkatkan daya adsorpsi logamnya.
- Dapat pula dilakukan siklus desorpsi-adsorpsi untuk mengetahui kemampuan Ca-alginat sebagai adsorben.

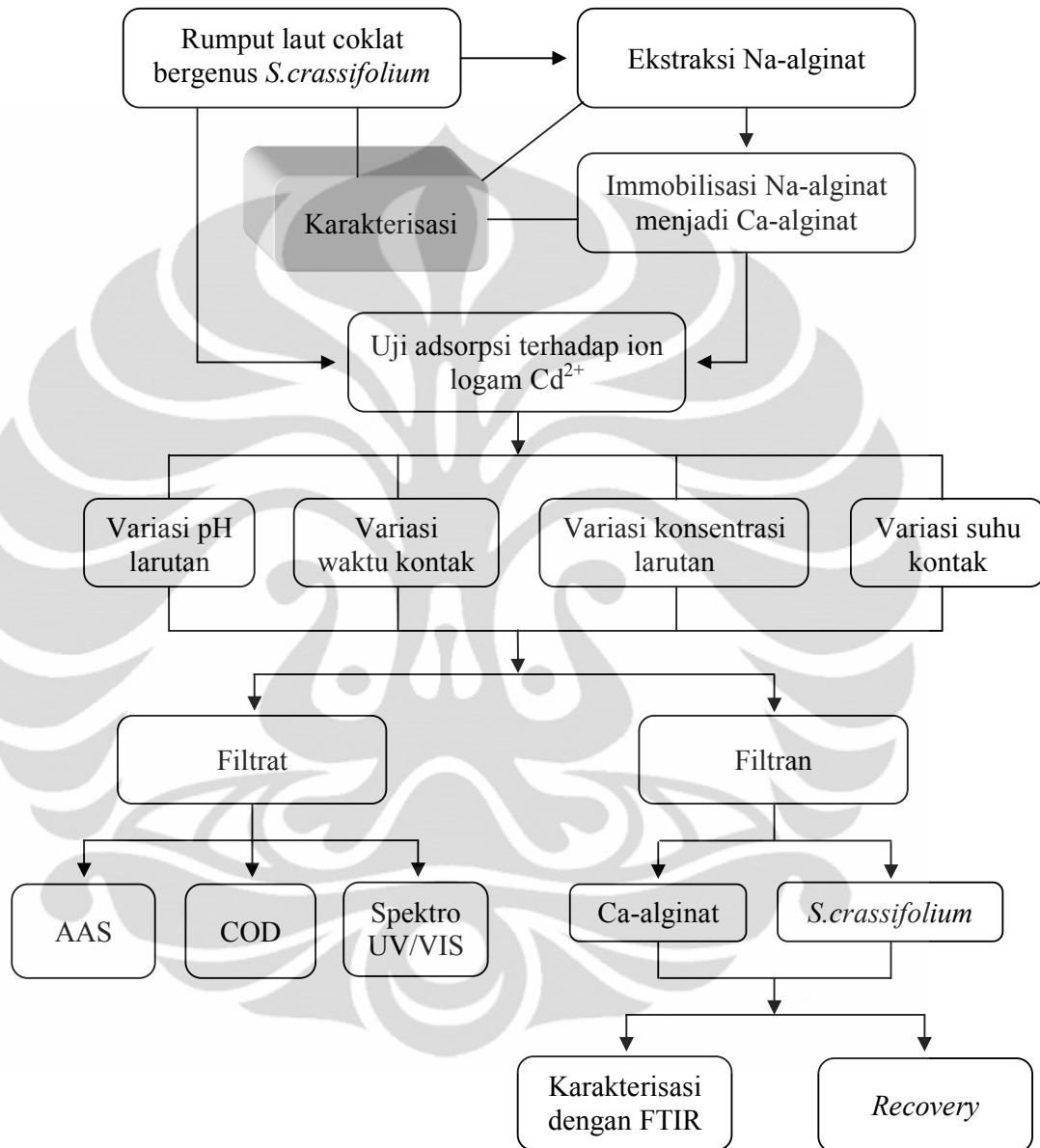


DAFTAR PUSTAKA

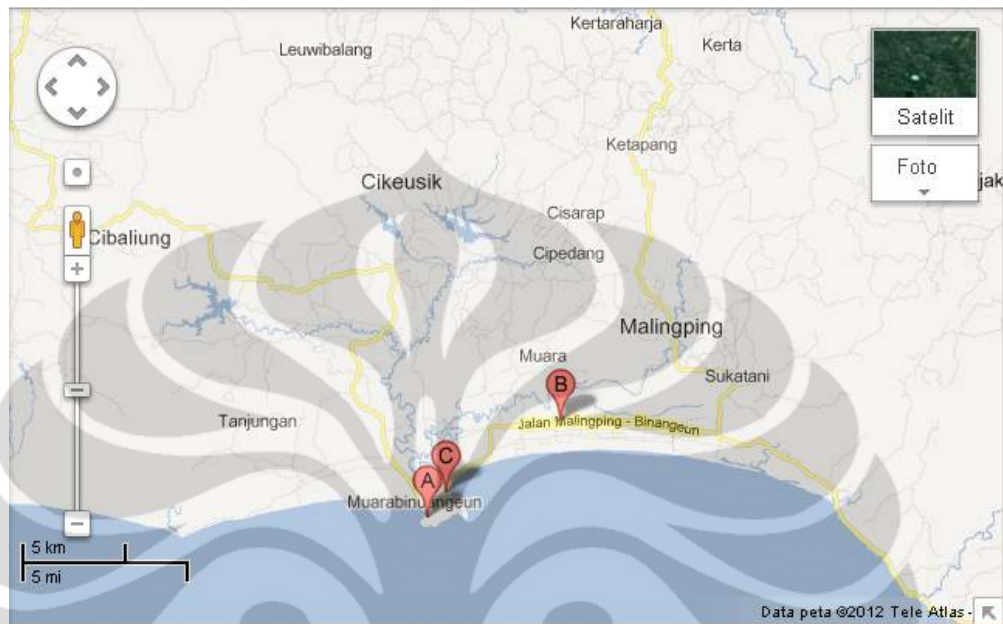
- Abu Al-Rub, F.A.; El-Naas, M.H.; Benyahia, F.; Ashour, I. (2004). *Process Biochemistry*. 39, 1767-1773.
- Achmad, Rukaesih. (2004). *Kimia Lingkungan*. Yogyakarta : ANDI.
- Agyei, N.M.; Strydom, C.A.; and Potgieter, J.H. (2000). *An Investigation of Phosphate Ion Adsorption from Aqueous Solution by Fly Ash and Slag*. *Cem. and Concr. Res.*, 30(5), 823-826.
- Ahalya, N.; Ramachandra, T.V.; Kanamadi, R.D. (2003). *Biosorption of Heavy Metals*. vol.7.
- Anonymous. *A Guide to the Seaweed Industry*. <http://www.fao.org/DOCREP/006/Y4765E/y4765e08.htm>. diakses 20-12-2011, 14:00.
- Baup, S.; Jaffre, C.; Wplbert, D. and Laplanche, A. (2000). *Adsorption of Pesticides onto Granulated Activated Carbon: Determination of Surface Diffusivities Using Simple Batch Experiments*. *Adsorption*, 6(3), 219-228.
- Becker, E.W. (1994). *Microalgae: Biotechnology and Microbiology*. Cambridge : Cambridge University Press.
- Boparai, H. K., Joseph, M., O'Carroll, D. M. (2010). *Kinetics and Thermodynamics of Cadmium Ion Removal by Adsorption onto NanoZerovalent Iron Particle*. *J. Hazard. Mater*-12410.
- Chen, J.P., and Yang, Lei. (2005). *Chemical Modification of Sargassum sp. for Prevention of Organic Leaching and Enhancement of Uptake during Metal Biosorption*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 9931-9942
- Fourest, E.; Volesky, B. (1996). *Contribution of Sulfonate Groups and Alginate to Heavy Metal Biosorption by the Dry Biomass of Sargassum Fluitans*. Canada : Departement of Chemical Engineering.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1999a). *Competitive Sorption of Copper and Nickel Ions from Aqueous Solution Using Peat*. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 5(4), 409-417.
<http://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm>. diakses 20-12-2011, 2:11.
- Immobilization*. (1997). IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition.
- Klimmek, S.; Stan, J.; Wilke, A.; Bunke, G.; and Buchholz. (2001). *Environ. Sci. Technol.* 35, 4283-4266.

- Pagnanelli, F.; Petrangelipapini, M.; Toro, L.; Trifoni, M.; and Veglio, F. (2000). *Environ. Sci. Technol.* 34, 2773-2778.
- Palar, Heryando. (2008). *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Jakarta : Rineka Cipta.
- Park, Donghee; Yun, Yeoung-Sang; Jo, Ji Hye; and Park, Jong Moon. (2006). *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 5059-5065.
- Prabhakaran, Syam K.; Vijayaraghavan, K.; and Balasubramanian, R. (2009). *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2113-2117.
- Romero-Gonzales, M.A.; Williams, C.J.; dan Gardiner, P.H.E. (2001). *Environ. Sci. Technol.* 35, 3025-3030.
- Saefumillah, A. n.d. *Green Chemistry : Latar Belakang dan Prinsip-prinsipnya*.
- Saha, Papita; dan Chowdhury, Shamik. n.d. *Insight Into Adsorption Thermodynamics*. Mahatma Gandhi Avenue : India.
- Sheng, P.X.; Ting, Y.P.; dan Chen, J.P. (2007). *Biosorption of Heavy Metal Ions (Pb, Cu, and Cd) from Aqueous Solutions by the Marine Alga Sargassum sp. in Single- and Multiple-Metal Systems*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 2438-2444.
- Sudarmaji; Mukono, J.; dan I.P., Corie. (2006). *Toksikologi Logam Berat B3 dan Dampak terhadap Kesehatan*. *Jurnal Kesling*, vol. 2, no. 2, Januari 2006: 129-142.
- Sunardi. (2010). *Penuntun Praktikum Kimia Analisa Instrumentasi*. Depok : Departemen Kimia UI.
- Susanti, Tri. (2009). *Studi Biosorpsi Ion Logam Cr (VI) oleh Biomassa Alga Hijau yang Diimmobilisasi pada Kalsium Alginat*. Depok : Departemen Kimia UI.
- Susilawati. (2009). *Studi Biosorpsi Ion Logam Cd (II) oleh Biomassa Alga Hijau yang Diimmobilisasi pada Silika Gel*. Depok : Departemen Kimia UI.
- Veglio, F.; Esposito, A.; dan Reverberi, A.P. (2002). Copper adsorption on calcium alginate beads: equilibrium pH-related models. *Hydrometallurgy* 65, 43-57.
- Yunizal. (2004). *Teknologi Pengolahan Alginat*. Jakarta : Pusat Riset Pengolahan Produk dan Sosial Ekonomi Kelautan dan Perikanan, ISBN 979-97355-9-9.






LAMPIRAN 1. Desain Penelitian



LAMPIRAN 2. Foto Lokasi Pantai Binuangeun Banten



LAMPIRAN 3. Ekstraksi Alginat dari *S.crassifolium*

Tahapan	Foto pengamatan
Rumput laut kering dan bersih	
Direndam dalam HCl 1%, 1 jam (1:30)	
Ditiriskan	
Diekstraksi dengan Na ₂ CO ₃ 2% (1:30) suhu 60-70°C, 1 jam	
Digiling	

Diekstrak kembali



disaring



Dipucatkan dengan NaOCl
sebanyak 4% dari volume
filtrat (30 menit)



HCl 10% sampai pH 2,8-
3,2



Dicuci asam alginat hingga
netral



Digaramkan dengan NaOH
10% sampai pH 7-8



Na-alginat dipisahkan
dalam IPA (30 menit)



Dikeringkan



Ditepungkan



LAMPIRAN 4. Perhitungan % Rendemen Na-alginat

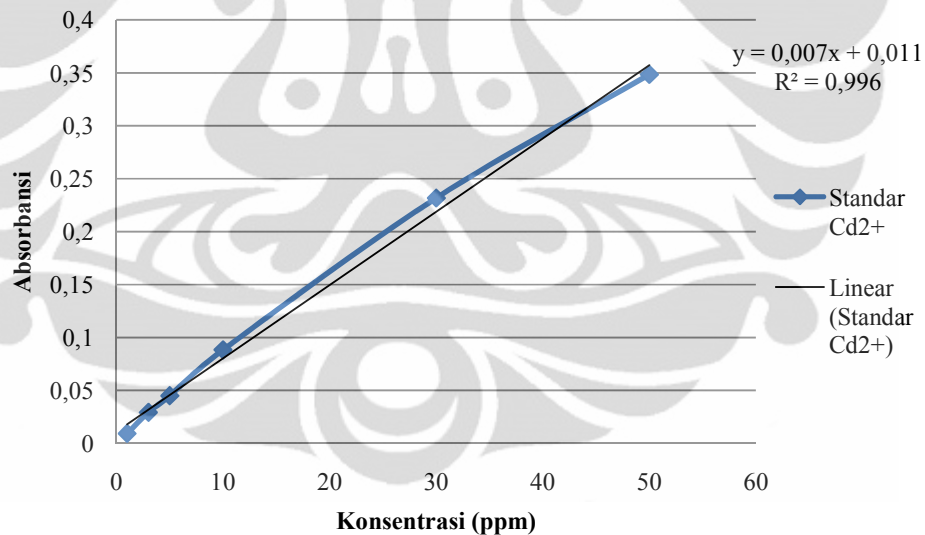
$$\% \text{rendemen Na - alginat} = \frac{\text{berat Na - alginat (gram)}}{\text{berat } S. \text{crassifolium}(\text{gram})} \times 100 \%$$

Contoh :

Pada ekstraksi pertama dari 1 kilogram *S.crassifolium* diperoleh berat serat Na-alginat 250 gram. Maka % rendemennya adalah

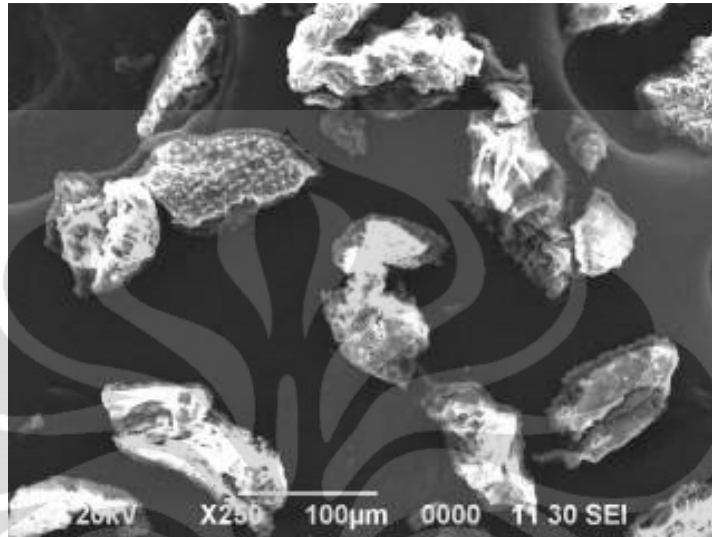
$$\begin{aligned} \% \text{rendemen Na - alginat} &= \frac{250 \text{ gram}}{1000 \text{ gram}} \times 100 \% \\ &= 25 \% \end{aligned}$$

LAMPIRAN 5. Kurva Kalibrasi Standar Cd²⁺

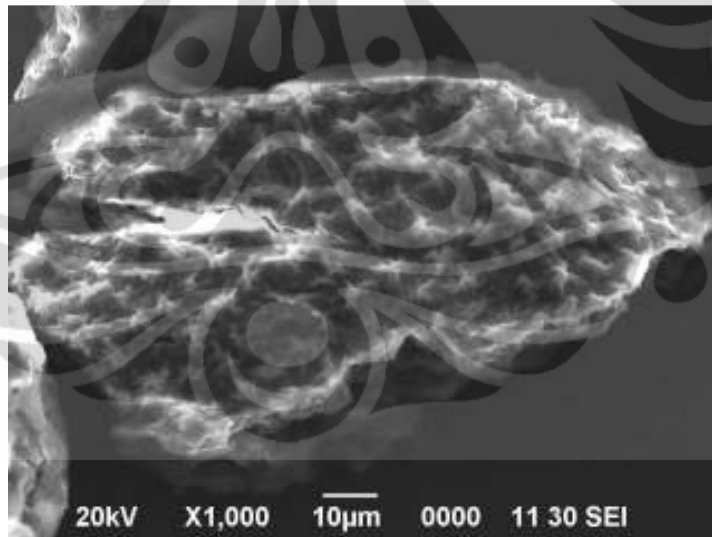


LAMPIRAN 6. Karakterisasi SEM

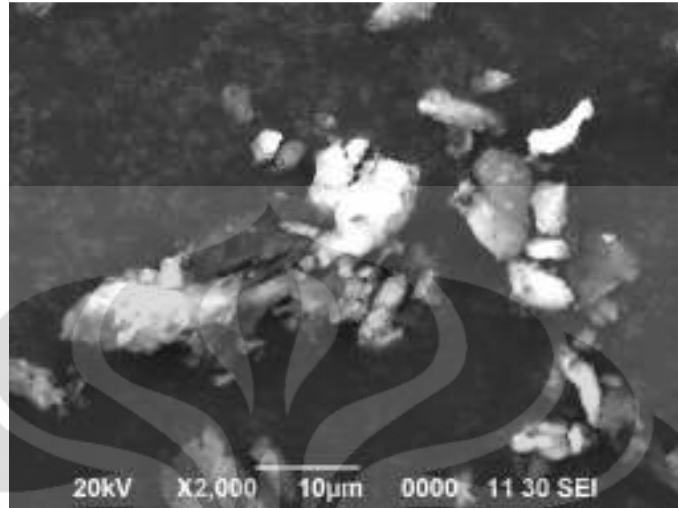
S. crassifolium perbesaran 250x



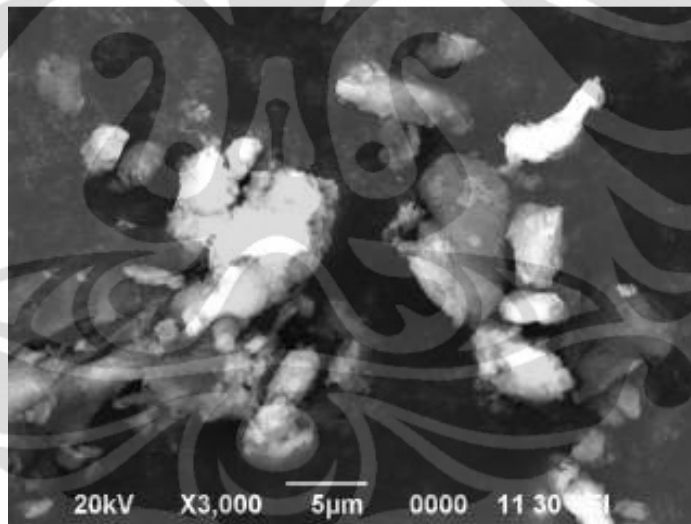
S. crassifolium perbesaran 1000x



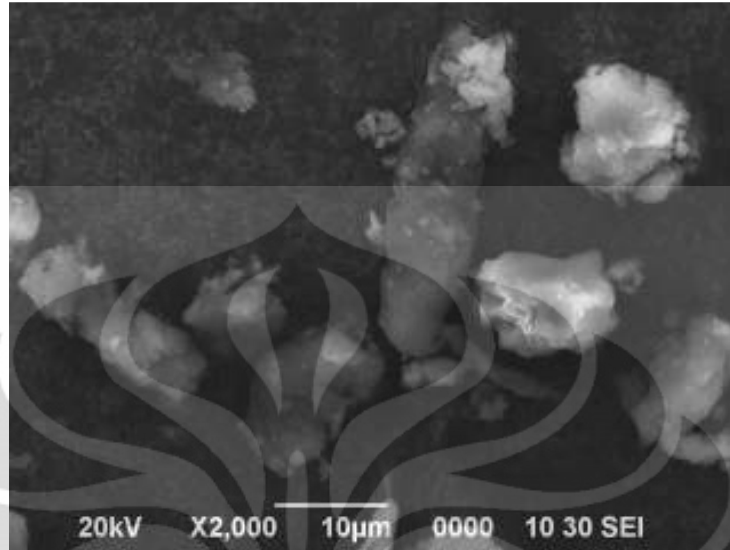
Ca-alginat sebelum kontak perbesaran 2000x



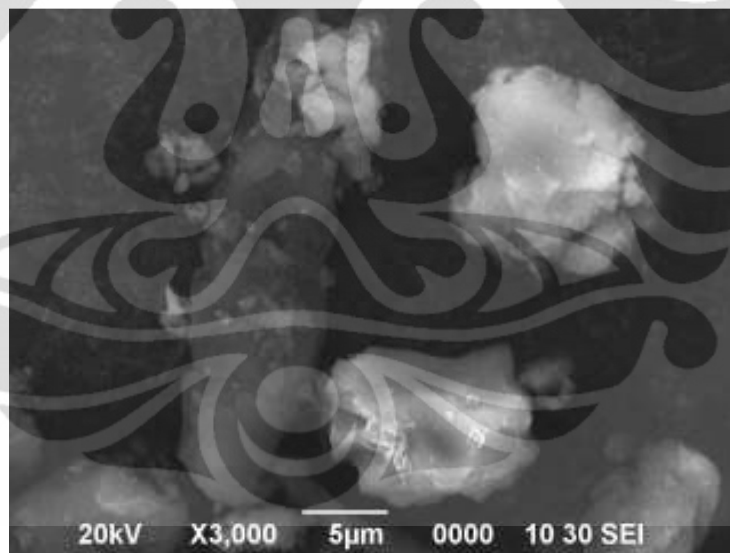
Ca-alginat sebelum kontak perbesaran 3000x



Ca-alginat setelah kontak perbesaran 2000x



Ca-alginat setelah kontak perbesaran 3000x



LAMPIRAN 7. Cara perhitungan

- Konsentrasi ion logam Cd (II) sisa (C_{eq})

Dari kurva kalibrasi standar Cd (II) diperoleh persamaan regresi linear (lampiran 5) $y = 0,007x + 0,011$ dengan $R^2 = 0,996$. Dengan mensubstitusikan nilai absorbansi pada sumbu y, maka konsentrasi ion logam Cd (II) dapat diketahui dengan persamaan :

$$x = \frac{y - 0,011}{0,007}$$

Contoh :

Pada variasi waktu Ca-alginat, diperoleh absorbansi pada waktu kontak 120 menit = 0,026246, maka konsentrasi larutannya adalah

$$x = \frac{0,026246 - 0,011}{0,007} = 2,178 \text{ ppm}$$

- Persen adsorpsi dan serapan ion logam Cd (II)

Persen adsorpsi ion logam Cd (II) oleh adsorben dapat diperoleh dengan persamaan :

$$\% \text{ adsorpsi} = \frac{C_b}{C_i} \times 100\%$$

Dimana

$$C_b = C_i - C_{eq}$$

Keterangan : C_i = konsentrasi mula-mula (mg/L)

C_{eq} = konsentrasi setelah kesetimbangan (konsentrasi tidak terserap) (mg/L)

Sedangkan serapan ion logam Cd (II) diperoleh dengan cara :

$$\text{serapan ion logam Cd (II)}(\text{mg/g}) = \frac{(C_i - C_{eq}) \times \text{volume larutan}}{\text{gram adsorben}}$$

$$\text{serapan ion logam Cd (II)}(\text{mmol/g}) = \frac{\text{serapan ion logam Cd (II)}(\text{mg/g})}{\text{Ar logam Cd}}$$

contoh :

pada variasi waktu Ca-alginat selama 120 menit dengan $C_i = 6,608 \text{ mg/L}$,
Volume = 25 mL, gram adsorben 0,1068 gram, diperoleh $C_{eq} = 2,178 \text{ mg/L}$,
maka

$$C_b = 6,608 - 2,178 = 4,430 \text{ mg/L}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ adsorpsi} &= \frac{4,430}{6,608} \times 100\% \\ &= 67,04 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{serapan ion logam Cd (II)} (\text{mg/g}) &= \frac{(6,608 - 2,178) \text{ mg/L} \times 0,025 \text{ L}}{0,1068 \text{ gram}} \\ &= 1,0370 (\text{mg/g}) \end{aligned}$$

$$\text{serapan ion logam Cd (II)} (\text{mmol/g}) = \frac{1,0370 \text{ mg/g}}{112,4 \text{ mg/mmol}} = 0,0092 \text{ mmol/mg}$$

LAMPIRAN 8. Uji Variasi pH

pH	% adsorpsi		serapan logam per adsorben (mg/g)		serapan logam (mmol/g)	
	Ca-alginat	<i>S.crassifolium</i>	Ca-alginat	<i>S.crassifolium</i>	Ca-alginat	<i>S.crassifolium</i>
2	48,99	91,60	0,2683	1,6723	0,0024	0,0149
3	62,46	97,54	0,5487	1,6084	0,0049	0,0143
4	79,67	97,27	1,1462	1,9269	0,0102	0,0171
5	82,26	96,39	1,1682	1,7986	0,0104	0,0160
6	83,11	96,48	1,0567	1,6477	0,0094	0,0147
7	83,93	96,40	1,1848	1,6299	0,0105	0,0145
8	85,93	95,53	1,1587	1,4382	0,0103	0,0128

LAMPIRAN 9. Uji Variasi Waktu

suhu (°C)	waktu (menit)	% adsorpsi		serapan logam per adsorben (mg/g)		serapan logam (mmol/g)	
		alginat	<i>S.crassifolium</i>	Ca-alginat	<i>S.crassifolium</i>	Ca-alginat	<i>S.crassifolium</i>
28	10	8,06	89,42	0,1310	1,4557	0,0012	0,0130
	30	42,31	98,56	0,6575	1,6001	0,0058	0,0142
	60	53,19	99,76	0,8435	1,6382	0,0075	0,0146
	90	61,37	99,40	0,9465	1,6178	0,0084	0,0144
	120	71,38	99,66	1,0863	1,6362	0,0097	0,0146
35	10	99,53	99,66	1,2696	1,2371	0,0113	0,0110
	30	99,54	99,66	1,1628	1,2384	0,0103	0,0110
	60	99,58	99,67	1,2832	1,2323	0,0114	0,0110
	90	99,59	99,67	1,1420	1,2347	0,0102	0,0110
	120	99,62	99,68	1,2706	1,2472	0,0113	0,0111
45	10	99,58	99,66	1,3241	1,2420	0,0118	0,0111
	30	99,58	99,67	1,1016	1,2458	0,0098	0,0111
	60	99,59	99,68	1,2449	1,2288	0,0111	0,0109
	90	99,61	99,69	1,1746	1,2386	0,0105	0,0110
	120	99,62	99,69	1,2209	1,2350	0,0109	0,0110

LAMPIRAN 10. Uji Variasi Konsentrasi

konsentrasi (ppm)	% adsorpsi		serapan logam per adsorben (mg/g)		serapan logam (mmol/g)	
	Ca-alginat	<i>S.crassifolium</i>	Ca-alginat	<i>S.crassifolium</i>	Ca-alginat	<i>S.crassifolium</i>
5	55,93	100,00	0,3358	0,6449	0,0030	0,0057
10	56,90	100,00	0,6829	1,3099	0,0061	0,0117
20	43,34	99,44	0,9902	2,4827	0,0088	0,0221
30	38,59	99,13	1,3023	3,4041	0,0116	0,0303
50	32,57	97,01	1,4145	4,8955	0,0126	0,0436

LAMPIRAN 11. Data Isoterm Adsorpsi

- *S.crassifolium*

Cd awal (Ci) mg/L	m (gr)	Cd sisa (Ceq) mg/L	Cd teradsorp (x)		log Ceq (log mg/L)	x/m (Cb/b) (mg/g)	log x/m
			mg/L	mg			
5	0,1001	0,000	2,582	0,0646	#NUM!	0,6449	-0,1905
10	0,1018	0,000	5,334	0,1334	#NUM!	1,3099	0,1172
20	0,1003	0,057	9,961	0,2490	-1,2480	2,4827	0,3949
30	0,1019	0,122	13,875	0,3469	-0,9136	3,4041	0,5320
50	0,1007	0,608	19,719	0,4930	-0,2161	4,8955	0,6898

- Ca-alginat

Cd awal (Ci) mg/L	m (gr)	Cd sisa (Ceq) mg/L	Cd teradsorp (x)		log Ceq (log mg/L)	x/m (Cb/b) (mg/g)	log x/m
			mg/L	mg			
5	0,1075	1,138	1,444	0,0361	0,0561	0,3358	-0,4739
10	0,1111	2,299	3,035	0,0759	0,3615	0,6829	-0,1656
20	0,1096	5,676	4,341	0,1085	0,7540	0,9902	-0,0043
30	0,1037	8,595	5,402	0,1351	0,9342	1,3023	0,1147
50	0,1170	13,707	6,620	0,1655	1,1369	1,4145	0,1506

LAMPIRAN 12. Uji Variasi Suhu Kontak

suhu (°celcius)	%adsorpsi		serapan logam per adsorben (mg/g)		serapan logam (mmol/g)	
	Ca-alginat	<i>S.crassifolium</i>	Ca-alginat	<i>S.crassifolium</i>	Ca-alginat	<i>S.crassifolium</i>
28	56,98	95,51	0,8561	1,6707	0,0076	0,0149
35	34,49	96,12	0,5457	1,5863	0,0049	0,0141
45	41,60	96,87	0,6688	1,6192	0,0059	0,0144

LAMPIRAN 13. Kinetika Pseudo Order Kedua

Ca-alginat

Suhu	301		308		318	
t (jam)	qt (mg/g)	t/qt	qt (mg/g)	t/qt	qt (mg/g)	t/qt
0,17	0,1310	1,2724	1,2696	0,1313	1,3241	0,1259
0,50	0,6575	0,7605	1,1628	0,4300	1,1016	0,4539
1,00	0,8435	1,1855	1,2832	0,7793	1,2449	0,8033
1,50	0,9465	1,5848	1,1420	1,3134	1,1746	1,2770
2,00	1,0863	1,8411	1,2706	1,5740	1,2209	1,6382

suhu	$b = (1/q_e)$	a	$q_e = 1/b$	q_e^2	$k_2 = 1/(a \cdot q_e^2)$
301	0,443	0,870	2,257	5,096	0,226
308	0,806	0,012	1,241	1,539	54,136
318	0,823	0,009	1,215	1,476	75,259

S. crassifolium

suhu	301		308		318	
t (jam)	qt (mg/g)	t/qt	qt (mg/g)	t/qt	qt (mg/g)	t/qt
0,17	1,4557	0,1145	1,2371	0,1347	1,2420	0,1342
0,50	1,6001	0,3125	1,2384	0,4038	1,2458	0,4013
1,00	1,6382	0,6104	1,2323	0,8115	1,2288	0,8138
1,50	1,6178	0,9272	1,2348	1,2148	1,2386	1,2110
2,00	1,6362	1,2224	1,2472	1,6036	1,2350	1,6194

suhu	$b = (1/q_e)$	a	$q_e = 1/b$	q_e^2	$k_2 = 1/(a \cdot q_e^2)$
301	0,606	0,010	1,650	2,723	36,724
308	0,803	0,003	1,245	1,551	214,936
318	0,810	0,001	1,235	1,524	656,100

LAMPIRAN 14. Data Chemical Oxygen Demand (COD)**Filtrat Ca-alginat**

sampel	mL sampel	Vs (ml)	Vb (ml)	N FAS blanko	N FAS sampel	COD (mg O ₂ /L)
A-2	10,00	3,975	4,675	0,2452	0,2422	146,73
A-3	10,00	3,575	4,675	0,2452	0,2422	224,23
A-4	10,00	3,975	4,675	0,2452	0,2422	146,73
A-5	10,00	4,400	4,675	0,2452	0,2422	64,38
A-6	5,00	4,500	4,675	0,2452	0,2452	68,65
A-7	5,00	4,275	4,675	0,2452	0,2452	156,90
A-8	10,00	4,525	4,675	0,2452	0,2422	40,16

Filtrat *S.crassifolium*

sampel	mL sampel	Vs (mL)	Vb (mL)	N FAS blanko	N FAS sampel	COD (mg O ₂ /L)
S-2	10,00	2,850	4,675	0,2452	0,2422	364,71
S-3	10,00	3,000	4,675	0,2452	0,2422	335,64
S-4	10,00	2,950	4,675	0,2452	0,2422	345,33
S-5	10,00	3,375	4,675	0,2452	0,2422	262,98
S-6	10,00	3,450	4,675	0,2452	0,2452	240,26
S-7	10,00	3,250	4,675	0,2452	0,2452	279,49
S-8	10,00	3,450	4,675	0,2452	0,2452	240,26

LAMPIRAN 15. *Recovery*

- Ca-alginat

Waktu	Cb	Ceq	% recovery
30	4,97864	0,02159	0,434
60	4,97954	0,01952	0,392
90	4,98084	0,02221	0,446
120	4,98078	0,01932	0,388

- *S.crassifolium*

Waktu	Cb	Ceq	%recovery
30	4,98361	0,01968	0,395
60	4,98286	0,01924	0,386
90	4,98340	0,01958	0,393
120	4,98338	0,02168	0,435