

## STUDI KARAKTERISTIK BIOPOLIMER *GRACILARIA VERRUCOSA* SEBAGAI BAHAN PENJERAP

Dessy Ariyanti<sup>(1)</sup>, Intan Nurcahyani<sup>(2)</sup>,

(1) Center of Biomass and Renewable Energy (C-BIORE) Teknik Kimia Universitas Diponegoro Semarang

(2) Jurusan Teknik Kimia, Universitas Diponegoro Semarang

### ABSTRAK

Keberadaan logam berat Cu dalam limbah industri dapat berakibat buruk bagi lingkungan. *Gracilaria verrucosa* ditujukan sebagai bahan alternatif yang ramah lingkungan pengganti polimer sintesis untuk proses biosorpsi logam berat Cu. Pada penelitian ini dipelajari karakteristik kemampuan penjerapan dari biopolimer *Gracilaria verrucosa* terhadap logam berat Cu. Pada proses biosorpsi Cu<sup>2+</sup> kapasitas biosorpsi maksimum sekitar 38.34 mg/gr. Kapasitas biosorpsi dicapai pada t=15 menit dan pH larutan= 4. Data kesetimbangan proses biosorpsi ini dapat dimodelkan dengan persamaan Langmuir. Keberadaan NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dalam larutan tidak terlalu berpengaruh terhadap proses biosorpsi logam berat Cu. Hasil penelitian disimpulkan bahwa biopolimer *Gracilaria verrucosa* memiliki potensi sebagai bahan alternatif dalam proses pemisahan trace element dengan kapasitas biosorpsi yang tinggi.

**Kata kunci :** *Gracilaria verrucosa*, alga merah, biosorpsi logam berat

### ABSTRACT

The presence of heavy metals such as Cu in industrial wastewater can lead to the environment contamination. The algae *Gracilaria verrucosa* is intended to be the environmentally friendly polymer used in biosorption process of heavy metals Cu. In this research, the characteristics and adsorption ability of biopolymers *Gracilaria verrucosa* against heavy metals Cu was studied respectively. Results shown that the maximum biosorption capacity of *Gracilaria verrucosa* in adsorbing Cu<sup>2+</sup> was 38.34 mg/gr at t = 15 min and pH = 4. Equilibrium data of biosorption process can be modeled by Langmuir equation. The presence of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in solution does not significantly affected the biosorption process of heavy metals Cu. It can be concluded that biopolymer *Gracilaria verrucosa* has potential as an alternative material with high biosorption capacity in removing trace elements.

**Keywords:** *Gracilaria verrucosa*, red algae, heavy metals biosorption

### Pendahuluan

Keberadaan logam berat Cu dalam limbah industri dapat berakibat buruk bagi lingkungan. Metode konvensional untuk memisahkan logam berat seperti proses presipitasi kimia, sedimentasi, oksidasi-reduksi, separasi membran, dan *ionic resin* terlalu mahal dan terkadang tidak efektif digunakan untuk skala konsentrasi yang kecil antara 0-100 ppm (Silva *et al.*, 2003).

Teknologi biosorpsi merupakan metode alternatif yang sangat menjanjikan dalam pemisahan *trace element* berupa logam-logam berat berbahaya yang terdapat dalam air limbah industri. Proses biosorpsi dapat dijabarkan dalam berbagai macam mekanisme, tergantung pada jenis biomassa yang digunakan : *ion*

*exchange* (Kuyucak & Volesky 1988), *physical adsorption*, dan *complexation*. Teknik ini menggunakan biomassa termasuk produk industri dan pertanian, tumbuhan, bakteri, *fungi* dan alga, yang memiliki kemampuan untuk mengakumulasi logam berat dari limbah. Diantara biosorben-biosorben tersebut, alga memiliki kemampuan paling besar dalam menjerap logam berat (Chaisuksant 2003). Oleh karena itu biopolimer *Gracilaria verrucosa* diharapkan dapat menjadi bahan alternatif sebagai biomassa proses biosorpsi Cu<sup>2+</sup>, karena keberadaannya yang sangat mudah didapat.

*Gracilaria verrucosa* merupakan jenis alga yang mudah dibudidayakan dan banyak tersebar terutama di daerah tropis. Jenis ini banyak ditemukan di daerah

pesisir dangkal, kedalaman antara 2-5 m (Algaebase 2005; IPTEK Net 2005), seperti kawasan kepulauan Seribu di Teluk Jakarta, sekitar Pulau Tikus, Pari, daerah Takalar (Sulawesi Selatan), Pulau Samaringa (Sulawesi Tengah), Bali, dan daerah pantai berkarang yang berair jernih lainnya (FAO 2005).

Penelitian ini mempelajari karakteristik kemampuan penyerapan dari biopolimer *Gracilaria verrucosa* terhadap logam berat Cu dan  $\text{NH}_4^+$ , serta pengaruh pH dan konsentrasi larutan terhadap proses biosorpsi  $\text{Cu}^{2+}$ .

## Material dan Metode Penelitian

### Bahan Penelitian

Rumput laut yang digunakan dalam penelitian ini adalah jenis *Gracilaria verrucosa* yang diperoleh dari Pantai Kartini-Jepara, Jawa Tengah. Rumput laut yang diambil dalam berat basah, dipreparasi terlebih dahulu sebelum digunakan dalam proses biosorpsi. Bahan-bahan kimia untuk proses preparasi, biosorpsi dan proses analisa seperti  $\text{CaOCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dan  $\text{NaOH}$  memiliki kualitas pro analisis dari Merck.

### Variabel Penelitian

Penelitian ini menggunakan variasi jenis cairan, yaitu : larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  serta untuk mengetahui pengaruh pH larutan dan konsentrasi larutan terhadap kapasitas biosorpsi  $\text{Cu}^{2+}$ , digunakan variabel pH larutan  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10) dan variabel konsentrasi (10, 30, 50, 70, 100 ppm).

### Preparasi Biopolimer

Rumput laut *Gracilaria verrucosa* dicuci dengan air, dibleaching selama 3x24 jam menggunakan  $\text{CaOCl}_2$  (5 ppm), lalu dikeringkan dalam oven pada suhu  $60^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Biopolimer kering ini kemudian direduksi ukurannya menjadi lebih kecil.

### Proses Biosorpsi

Pengaruh pH terhadap proses biosorpsi  $\text{Cu}^{2+}$  oleh biopolimer dilakukan secara batch. Biopolimer sebanyak 0.2 gr dimasukkan dalam *erlenmeyer flask* 125ml, lalu ditambahkan 50 ml  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  yang telah diatur pH-nya sesuai variabel (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10) menggunakan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan  $\text{NaOH}$  0.01 N. Campuran kemudian diagitasi dalam *rotary shaker* dengan kecepatan 150 rpm selama 24 jam. Kemudian campuran disaring dengan saringan *vacuum*. Filtrat yang didapat dianalisa menggunakan metode AAS (*atomic absorption spectrofotometry*).

Pengaruh konsentrasi larutan terhadap proses biosorpsi  $\text{Cu}^{2+}$  oleh biopolimer dilakukan secara batch pada pH optimum. Biopolimer sebanyak 0.2 gr dimasukkan dalam *erlenmeyer flask* 125ml, lalu ditambahkan 50 ml  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  yang telah diatur konsentrasinya sesuai variabel (10, 30, 50, 70, 100 ppm). Campuran kemudian diagitasi dalam *rotary shaker* dengan kecepatan 150 rpm selama 24 jam. Kemudian campuran disaring dengan saringan *vacuum*.

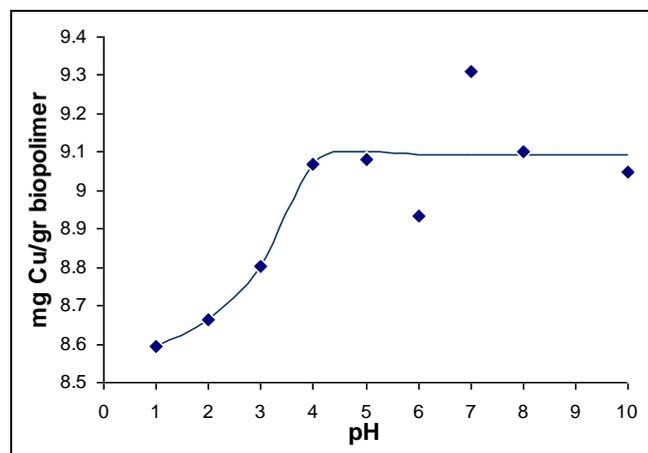
Filtrat yang didapat dianalisa menggunakan metode AAS (*atomic absorption spectrofotometry*). Persamaan linier yang memodelkan proses biosorpsi isoterm ini diperoleh dengan menggunakan metode *Least Square*.

Perbandingan kapasitas biosorpsi terhadap logam Cu dengan  $\text{NH}_4^+$  dapat diketahui dengan melakukan proses biosorpsi pada larutan yang mengandung  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{NH}_4^+$ . Biopolimer sebanyak 0.2 gr dimasukkan dalam *erlenmeyer flask* 125ml, lalu ditambahkan 50 ml larutan yang mengandung  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{NH}_4^+$ . Campuran kemudian diagitasi dalam *rotary shaker* dengan kecepatan 150 rpm selama 24 jam. Kemudian campuran disaring dengan saringan *vacuum*. Filtrat yang didapat dianalisa menggunakan metode AAS (*atomic absorption spectrofotometry*) dan *UV-VIS Spectrofotometry*.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengaruh pH larutan terhadap biosorpsi $\text{Cu}^{2+}$

Percobaan proses biosorpsi *Gracilaria verrucosa* dilakukan terhadap  $\text{Cu}^{2+}$  dengan menggunakan larutan  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  pada berbagai variasi pH untuk mengetahui pengaruhnya terhadap kapasitas biosorpsi. Adapun kapasitas biosorpsi  $\text{Cu}^{2+}$  pada berbagai variasi pH dapat dilihat pada **Gambar 1**.



**Gambar 1** Grafik pengaruh pH terhadap kapasitas biosorpsi  $\text{Cu}^{2+}$

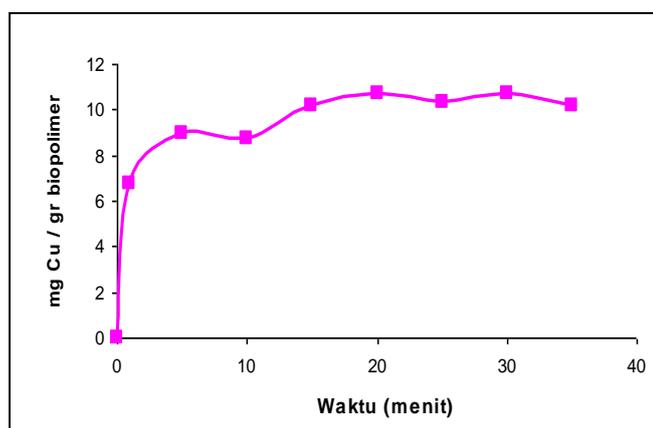
**Gambar 1** menunjukkan bahwa terjadi penyerapan  $\text{Cu}^{2+}$  dari larutan  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  oleh biopolimer *Gracilaria verrucosa*. Fenomena ini dapat dijelaskan dengan mekanisme *physical adsorption* yang terjadi akibat adanya gaya *Van der Waals*. Gaya tarik-menarik ini terjadi antara ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  yang terdapat dalam larutan dengan permukaan dinding sel biopolimer *Gracilaria verrucosa* (Treybal 1981; Ahalya *et al.*, 2008).

**Gambar 1** juga menunjukkan bahwa terjadi peningkatan kapasitas biosorpsi  $\text{Cu}^{2+}$  dari pH 1 sampai pH 4 dan setelah pH 4, kapasitas biosorpsi  $\text{Cu}^{2+}$  fluktuatif cenderung konstan. Hasil yang sama ditunjukkan pada penelitian mengenai biosorpsi logam berat menggunakan alga coklat (*Undaria pinnatifida*) dan penelitian lain yang menggunakan mikroalga kering (*Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* dan

*Synechocystis sp.*) (Chaisuksant 2003). Dalam jurnal-jurnal tersebut disimpulkan bahwa pengaruh pH terhadap biosorpsi logam berat sangat berhubungan dengan gugus fungsi yang terdapat di permukaan dinding sel dari biopolimer dan ikatan logam dalam larutannya. Pada tingkat keasaman tinggi, permukaan dinding sel biopolimer bermuatan positif sehingga akan terjadi gaya tolak menolak dengan ion  $Cu^{2+}$  dan pada akhirnya menghambat proses biosorpsi ion  $Cu^{2+}$  (Chaisuksant 2003).

### Kapasitas biosorpsi biopolimer *Gracilaria verrucosa* terhadap $Cu^{2+}$

Percobaan proses biosorpsi *Gracilaria verrucosa* juga dilakukan terhadap  $Cu^{2+}$  dengan menggunakan larutan  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  pada pH optimum (pH 4) yang ditujukan untuk mengukur kapasitas biosorpsinya. Adapun kinetika daya serap biopolimer *Gracilaria verrucosa* terhadap  $Cu^{2+}$  dapat dilihat pada **Gambar 2**.

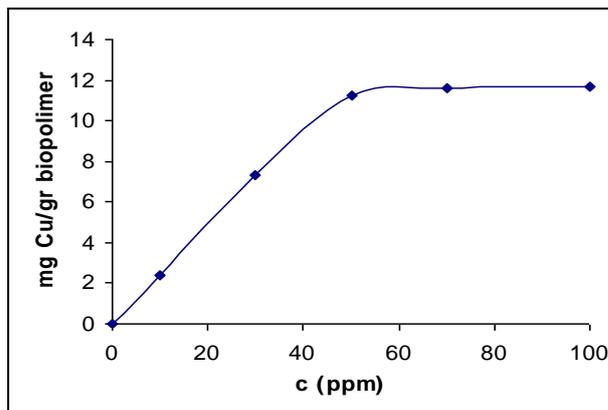


**Gambar 2** Grafik kinetika biosorpsi  $Cu^{2+}$  oleh *Gracilaria verrucosa*

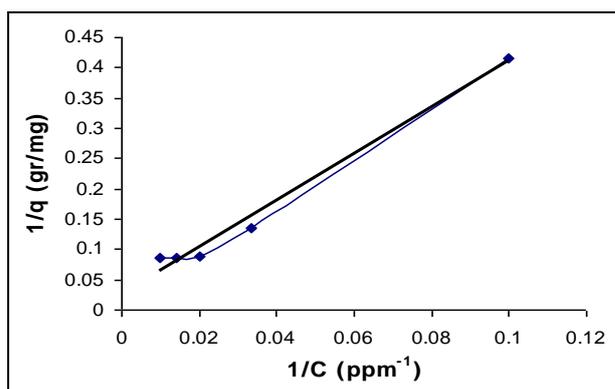
**Gambar 2** menunjukkan bahwa terjadi penjerapan  $Cu^{2+}$  dari larutan  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  oleh biopolimer *Gracilaria verrucosa*. Fenomena ini dapat dijelaskan dengan mekanisme *physical adsorption* yang terjadi akibat adanya gaya *Van der Waals*. Gaya tarik-menarik ini terjadi antara ion logam  $Cu^{2+}$  yang terdapat dalam larutan dengan permukaan dinding sel biopolimer *Gracilaria verrucosa* (Treybal 1981; Ahalya et al., 2008). Biosorpsi maksimum dimana proses sudah mencapai kesetimbangan, pada umumnya dicapai pada  $t = 15$  menit.

### Pengaruh konsentrasi larutan $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ terhadap kapasitas biosorpsi $Cu^{2+}$

Penelitian ini mempelajari karakteristik penjerapan biopolimer *Gracilaria verrucosa* pada berbagai variasi konsentrasi larutan  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  pada pH optimum yaitu pH 4. Adapun kapasitas biosorpsi  $Cu^{2+}$  pada berbagai variasi konsentrasi larutan  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  dapat dilihat pada **Gambar 3**.



**Gambar 3.** Pengaruh konsentrasi larutan terhadap kapasitas biosorpsi  $Cu^{2+}$



**Gambar 4.** Pendekatan linier pemodelan Langmuir pada proses biosorpsi  $Cu^{2+}$

**Gambar 3** menunjukkan adanya peningkatan kapasitas biosorpsi  $Cu^{2+}$  pada konsentrasi larutan 10 – 50 ppm. Sedangkan pada konsentrasi 50 – 100 ppm, kapasitas biosorpsi  $Cu^{2+}$  cenderung konstan. Hal ini menandakan bahwa kapasitas maksimum biosorpsi  $Cu^{2+}$  adalah sekitar 11.26 mg Cu/gr biopolimer.

Pada percobaan ini juga dipelajari karakteristik penjerapan  $Cu^{2+}$  secara teoritis, yaitu dengan menggunakan pemodelan Langmuir (**Gambar 4**).

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{Q_m b c} + \frac{1}{Q_m} \quad (1)$$

Dimana  $c$  adalah konsentrasi larutan  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (ppm),  $q$  adalah jumlah Cu teradsorpsi pada kesetimbangan (mg/gr),  $Q_m$  dan  $b$  adalah konstanta Langmuir yaitu kapasitas adsorpsi maksimum dan koefisien afinitas.

**Tabel 1.** Konstanta Langmuir untuk proses biosorpsi  $Cu^{2+}$

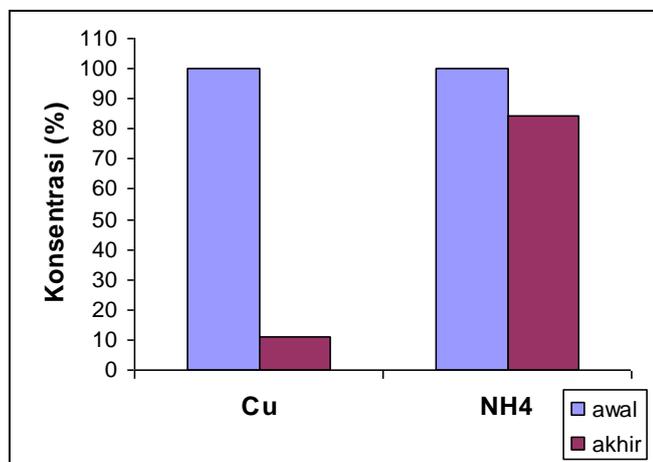
Parameter	Nilai
Logam berat	Cu
$Q_m$ (mg/gr)	38.34
$b$ (1/ppm)	0.0068
$R^2$	98.75

$Q_m$  = kapasitas maksimum biosorpsi (mg/gr),  $b$  = koefisien afinitas,  $R^2$  = koefisien korelasi

Kurva linier yang ditunjukkan pada **Gambar 4** memberikan konstanta Langmuir seperti pada **Tabel 1**.

### Perbandingan kapasitas biosorpsi antara $Cu^{2+}$ dan $NH_4^+$

Penelitian ini juga mempelajari perbandingan karakteristik penjerapan  $Cu^{2+}$  dan  $NH_4^+$  oleh biopolimer *Gracilaria verrucosa* dengan melakukan proses biosorpsi terhadap larutan yang mengandung  $Cu^{2+}$  dan  $NH_4^+$ .



**Gambar 5** Perbandingan konsentrasi (%) sisa setelah proses biosorpsi

Gambar 5 menunjukkan bahwa kapasitas biosorpsi  $Cu^{2+}$  (sekitar 88.7%) lebih besar dibandingkan dengan kapasitas biosorpsi  $NH_4^+$  (sekitar 15.4%). Hal ini menunjukkan sifat selektivitas biopolimer *Gracilaria verrucosa*.

### KESIMPULAN

*Gracilaria verrucosa* memiliki potensi sebagai bahan alternatif dalam proses pemisahan *trace element* dengan kapasitas biosorpsi yang tinggi. Karakteristik biopolimer *Gracilaria verrucosa* telah dipelajari secara eksperimental dan teoritis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa biopolimer *Gracilaria verrucosa* dapat menyerap  $Cu^{2+}$  lebih banyak dibandingkan  $NH_4^+$  secara optimum pada range pH 4-10 dengan kapasitas biosorpsi sekitar 38.34 mg/gr. Kapasitas maksimum diperoleh pada  $t = 15$  menit. Proses penjerapan dapat dimodelkan dengan persamaan Langmuir.

### Daftar Pustaka

- Silva, E.A., Cossich, E.S., Tavares, C.G., Cardozo Filho, L., 2003. "Biosorption of Binary Mixtures of Cr(III) and Cu(II) ions by *Sargassum sp*". Braz. J. Chem. Eng., 20(3).
- Kuyucak N. & Volesky, B. 1988. "Biosorbents for Recovery of Metals from Industrial Solutions". *Biotechnol Lett.*, 10(2), 137-142.
- Y. Chaisuksant. 2003. "Biosorption of Cadmium (II) and Copper (II) by Pretreated Biomass of Marine Alga *Gracilaria fisheri*". Thailand : Selper Ltd.
- "Jenis Tanaman Alga" dalam : [www.IPTEKnet.com/cakrawala](http://www.IPTEKnet.com/cakrawala), 18 Mei 2005.
- "*Gracilaria tikvahiae* McLachlan" dalam : <http://gmbis.marinebiodiversity.ca/BayOfFundy/www.algaebase.org>, 18 Mei 2005.
- "Training Manual on *Gracilaria* Culture and Seaweed Processing in China" dalam : [www.fao.org](http://www.fao.org), 18 Mei 2005.
- Ahalya, N., Ramachandra, T.V. & Kanamadi R.D. 2008. "Biosorption of Heavy Metals". Indian Journal of Biotechnology, 7, 159-169.
- Treybal, Robert E. 1981. *Mass Transfer Operation*. 3<sup>th</sup> ed. Singapore : Mc Graw Hill Book Company.