

PEMISAHAN ION KROM(III) DAN KROM(IV) DALAM LARUTAN DENGAN MENGGUNAKAN BIOMASSA ALGA HIJAU *SPIROGYRA SUBSALSA* SEBAGAI BIOSORBEN

Mawardi^{1,*}, Edison Munaf², Soleh Kosela³, dan Widayanti Wibowo³

¹⁾ Laboratorium Kimia Analitik, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang, Padang 25131, Indonesia

²⁾ Laboratorium Kimia Analitik Lingkungan, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas, Padang 25131, Indonesia

³⁾ Laboratorium Biokimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

*Penulis Korespondensi: mawardianwar@fmipa.unp.ac.id

Abstract

SEPARATION OF ION CHROMIUM (III) AND CHROMIUM (IV) IN SOLUTION USING GREEN ALGAE BIOMASS *SPIROGYRA SUBSALSA* AS BIOSORBENT. *The characteristics of Cr³⁺ and Cr⁶⁺ ion separation in solution through biosorption process using green algal biomass Spirogyra subsalsa with batch systems have been investigated. The study began with aqualitative analysis of functional groups in biomass using FTIR instrument, then followed by a study of the characteristics of influences by several variables, such as: the initial pH of the solution, the size of biosorben particles, stirring speed, the effect of heating the biosorben, the rate of absorption, and the effect of metal ion concentration in solution on the absorption capacity of algal biomass. Based on FTIR spectroscopy spectra gave a conclusion that biomass of green algae S. subsalsa contains carboxylate groups, amine, amide, amino, carbonyl and hydroxyl, in addition to silicon, sulfur, and phosphorus compounds. The results showed that the biosorption capacity was strongly influenced by pH, contact time, and initial concentration of the solution. The optimum biosorption of Cr³⁺ cation occurred at pH 4.0 while that of Cr⁶⁺ ions occurred at pH 2.0 and then decreased with the increasing pH of solution. The calculation of Langmuir isotherm equation showed that the maximum absorption capacity of algal biomass S.subsalsa for Cr³⁺ and Cr⁶⁺ ion respectively was 1.82mg (0.035 mmol) and 1.51 mg (0.029 mmol) pergram of dry biomass. The kinetics of biosorption took place relatively quick, in which during the 30minutes time interval, each ion was absorbed approximately 95.7% and 86.5%. The absorptive capacity of biomass was also influenced by stirring speed, while the size of particles and heating biosorben gave lessinfluence to the absorption of biomass.*

Keywords: batch system; biosorption; chromium (III); chromium (VI); *Spirogyra subsalsa*

Abstrak

Karakteristik pemisahan ion Cr³⁺ dan Cr⁶⁺ dalam larutan melalui proses biosorpsi menggunakan biomassa alga hijau *Spirogyra subsalsa* dengan sistem batch telah diteliti. Dalam pelaksanaannya diawali dengan melakukan analisis kualitatif gugus fungsi dalam biomassa menggunakan instrumen FTIR, kemudian dipelajari karakteristik pengaruh variabel pH awal larutan, ukuran partikel biosorben, kecepatan pengadukan, pengaruh pemanasan biosorben, laju penyerapan, pengaruh konsentrasi larutan ion logam terhadap kapasitas serapan biomassa alga. Berdasarkan spektra spektroskopi FTIR dapat disimpulkan bahwa biomassa alga hijau *S. Subsalsa* mengandung gugus-gugus karboksilat, amina, amida, amino, karbonil dan hidroksil, disamping adanya senyawa silikon, belerang dan fosfor. Hasil penelitian yang diperoleh memperlihatkan bahwa kapasitas biosorpsi sangat dipengaruhi oleh pH larutan, waktu kontak dan konsentrasi awal larutan. Biosorpsi optimum kation Cr³⁺ terjadi pada pH 4,0 sedangkan ion Cr⁶⁺ terjadi pada pH 2,0 kemudian berkurang dengan naiknya pH larutan. Perhitungan dengan persamaan Isoterm Langmuir diperoleh data kapasitas serapan maksimum biomassa alga *S. subsalsa* untuk masing-masing ion Cr³⁺ dan Cr⁶⁺ adalah 1,82 mg (0,035 mmol) dan 1,51 mg (0,029 mmol) per gram biomassa kering. Kinetika biosorpsi berlangsung relatif cepat, dimana selama selang waktu 30 menit, masing-masing ion

terserap sekitar 95,7% dan 86,5%. Daya serap biomassa juga dipengaruhi kecepatan pengadukan, sedangkan faktor ukuran partikel dan pemanasan biosorben kurang mempengaruhi daya serap biomassa.

Kata kunci: sistem batch; biosorpsi; krom (III); krom (VI); *spirogyra subsalsa*

How to Cite This Article: Mawardi, Munaf, E., Kosela, S., dan Wibowo, W., (2014), Pemisahan Ion Krom(III) dan Krom(IV) dalam Larutan dengan Menggunakan Biomassa Alga Hijau *Spirogyra subsalsa* sebagai Biosorben, Reaktor, 15(1), 27-36, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.15.1.27-36>

PENDAHULUAN

Logam-logam berat seperti Cr, Pb, Cd, Hg, Cu dan As merupakan salah satu kandungan limbah cair industri yang dapat menimbulkan dampak negatif terhadap lingkungan dan makhluk hidup (Gadd, 1990; Park dkk., 2005a; Chergui dkk., 2007; Kumar dkk., 2009). Perlakuan yang umum dilakukan untuk memisahkan logam-logam berat dari limbah cair adalah pengendapan secara kimia, yaitu dengan menambahkan bahan kimia yang dapat mengendapkan logam berat sebagai hidroksidanya, pertukaran ion, adsorpsi, teknologi membran, osmosis terbalik, proses elektrokimia dan ekstraksi pelarut (Mahan dan Holcombe, 1992; Preetha dan Viruthagiri, 2005). Metoda pengendapan dapat memisahkan logam dalam jumlah yang relatif besar, tetapi dinilai belum efektif dan tidak ekonomis karena membutuhkan biaya yang tinggi. Teknik alternatif yang banyak dikembangkan untuk memisahkan ion-ion logam berat dari limbah cair adalah dengan memanfaatkan kemampuan beberapa mikroorganisme seperti alga, ragi, jamur dan bakteri, serta biomaterial tumbuhan lain seperti kulit kacang polong, kulit jeruk, bubuk tempurung kelapa dan dedak padi telah diteliti kemampuannya sebagai adsorben ion-ion logam berat dan radionuklida terlarut dari limbah cair (Mawardi dkk., 1997; Park dkk., 2005a; Chergui dkk., 2007; Saikaew dkk., 2009; Ngwenya dkk., 2010).

Proses penyerapan ion-ion logam oleh biomaterial terjadi secara *metabolism-independent*, pada sel hidup dan mati, yang melibatkan interaksi ionik, polar, interaksi gabungan dan mineralisasi antara ion logam dengan biopolimer (makromolekul) pembentuk sel, diantaranya protein dan polisakarida, fosfomanan, chitin dan chitosan, sebagai sumber gugus fungsi, yang secara keseluruhan disebut biosorpsi (Gadd dan White, 1993; Hancock, 1996a; Davis dkk., 2003). Proses biosorpsi terutama terjadi pada permukaan dinding sel melalui mekanisme kimia dan fisika, seperti pertukaran ion, pembentukan kompleks dan adsorpsi, yang melibatkan gugus fungsi dari makromolekul penyusun sel seperti gugus karboksilat, amina, tiolat, hidroksida, imidazol, sulfhidril, fosfodiester, dan gugus fosfat yang dapat berinteraksi dengan ion logam (Wang dan Chen, 2006; Yilmaz dkk., 2010). Langmuir menggambarkan bahwa permukaan adsorben terdapat sejumlah tertentu pusat aktif (*active site*) yang sebanding dengan luas adsorben. Pada setiap sisi aktif hanya satu molekul atau satu ion yang dapat diserap. Penyerapan secara

kimia, terjadi apabila terbentuk ikatan kimia antara zat terserap dengan sisi aktif adsorben, membentuk lapisan tunggal pada permukaan adsorben (*monolayer adsorption*). Proses biosorpsi berlangsung cepat dan terjadi dengan baik pada mikroorganisme hidup atau mati (Hancock, 1996b; Mawardi dkk., 1997).

Alga *Spirogyra subsalsa* termasuk kelompok alga hijau (*Chlorophyta*), merupakan mikroalga perifiton berfilamen, yang hidup melekat pada berbagai substratum baik dalam air mengalir maupun dalam air tergenang, dan dapat membentuk hamparan biomassa alga yang menutupi dasar dan permukaan sungai. Alga hijau spesies *S. subsalsa* merupakan salah spesies alga yang keberadaannya melimpah di tiga sungai di Kota Padang Sumatera Barat (Afrizal dkk., 1999). Dinding sel alga hijau disusun oleh lapisan selulosa yang mengandung polimer linier dari molekul-molekul glukosa, glikoprotein dan lapisan terluar yang mengandung pektin. Selubung sel disusun oleh polimer-polimer manosa atau ksilosa serta asam-asam amino, khususnya hidroksiprolin (Pritchard dan Bradt, 1984). Hasil penelitian yang telah dilakukan terhadap biomassa alga hijau spesies *S. subsalsa* yang tumbuh di perairan Kota Padang memperlihatkan bahwa unsur utama penyusun biomassa alga tersebut adalah karbon, nitrogen, oksigen masing-masing sekitar 8,76%; 30,09% dan 55,83%, di samping itu juga terdapat unsur-unsur fosfor, belerang, silikon dan kalium masing-masing 1,21%; 1,26%; 0,73% dan 1,73% (Mawardi dkk., 2008).

Penelitian penggunaan biomassa alga hijau *S. subsalsa* sebagai biosorben logam berat seperti kation Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} dan Cr^{6+} dalam larutan telah dilakukan beberapa peneliti. Dilaporkan bahwa biomassa alga hijau *S. subsalsa* efektif dan efisien sebagai biosorben dan kapasitas penyerapan biomassa dipengaruhi oleh pH larutan, waktu kontak, konsentrasi awal masing-masing kation dan suhu kontak (Gupta dan Rastogi, 2008; Mawardi, 2011; Lee dan Chang, 2011).

Kromium adalah salah satu kontaminan utama dalam limbah cair zat warna dan industri pigmen, industri film dan fotografi, proses galvanometri, pembersihan logam, pelapisan dan elektroplating, industri kulit dan pertambangan. Meskipun kromium heksavalen, Cr^{6+} , terdapat dalam bentuk spesies CrO_4^{2-} dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dan kromium trivalen, Cr^{3+} , terdapat dalam bentuk Cr^{3+} dan CrOH^{2+} , namun spesies yang lazim terdapat dalam limbah cair industri dalam bentuk kromium heksavalen yang lebih berbahaya

bagi kesehatan masyarakat karena bersifat mutagenik dan karsinogenik (Park dkk., 2005b; Michalak dkk., 2007; Chhikara dan Dhankhar, 2008; Esmaeili dkk., 2010).

Proses biosorpsi terjadi melalui mekanisme kimia dan fisika, seperti pertukaran ion, pembentukan kompleks dan adsorpsi, yang secara keseluruhan melibatkan interaksi ionik, polar, interaksi gabungan dan mineralisasi antara logam dengan biopolimer (makromolekul) penyusun biosorben, sehingga proses biosorpsi diduga dipengaruhi oleh variabel-variabel antara lain pH awal larutan, ukuran partikel biosorben, kecepatan pengadukan, waktu kontak, dan konsentrasi awal larutan logam (Deng dkk., 2009; Anjana dkk., 2007; Yang dan Volesky, 2007; Antunes dkk., 2003).

Kapasitas suatu biomassa sebagai biosorben dapat digambarkan dengan kesetimbangan adsorpsi isoterm, yang dicirikan oleh konstanta yang memperlihatkan sifat permukaan dan afinitas adsorben. Isoterm Langmuir merupakan adsorpsi isoterm yang paling luas diterapkan (Deng dan Ting, 2005; Wang dan Chen, 2006). Menurut Langmuir, pada permukaan adsorben terdapat sejumlah tertentu pusat aktif (*active site*) yang sebanding dengan luas permukaan adsorben. Pada setiap pusat aktif hanya satu molekul atau satu ion yang dapat diserap. Penyerapan secara kimia, terjadi apabila terbentuk ikatan kimia antara zat terserap dengan pusat aktif adsorben, membentuk lapisan tunggal pada permukaan adsorben (*monolayer adsorption*). Dengan persamaan adsorpsi isoterm Langmuir dapat ditentukan konstanta afinitas serapan (K_L) dan kapasitas serapan maksimum (q_{maks}) dari suatu adsorben (Ramelow dkk., 1996).

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik penyerapan biomassa terhadap ion Cr^{3+} dan Cr^{6+} , yang meliputi pengaruh pH awal larutan, ukuran partikel biosorben, kecepatan pengadukan, pengaruh pemanasan biosorben, laju penyerapan, pengaruh konsentrasi larutan ion logam terhadap kapasitas serapan biomassa alga hijau *S. subsalsa*

METODE PENELITIAN

Bahan Kimia

Untuk keperluan penentuan kondisi optimum biosorpsi bahan kimia yang digunakan adalah garam kalium kromat, K_2CrO_4 (pa, Merck) dan garam krom(III)klorida hidrat, $CrCl_3 \cdot 9H_2O$ (pa, Merck) untuk larutan induk simulasi, asam nitrat (HNO_3) 65% (pa, Merck), amoniak (NH_3) 25% (pa, Merck), asam klorida, HCl 36% (pa, Merck)

Penyiapan Biomassa

Biomassa alga hijau *S. subsalsa*, yang digunakan dalam penelitian ini di peroleh dari perairan sungai Batang Air Dingin Kota Padang. Alga hijau *S. subsalsa* dipanen dan dipisahkan untuk diidentifikasi di Laboratorium Taksonomi dan yang lain dicuci dan dibilas dengan akuades bebas ion, setelah bersih dikeringkan di udara terbuka (tanpa kena cahaya matahari langsung). Biomassa yang telah kering

direndam dengan larutan asam nitrat 1% v/v, selama satu jam kemudian dicuci dan dibilas dengan akuades sampai air hasil pencucian kembali netral, kemudian dikeringkan kembali dengan cara yang sama dan disimpan dalam desikator dan siap digunakan sebagai biosorben (Mawardi, 2011)

Prosedur Percobaan

Media untuk percobaan adalah larutan Cr^{3+} dan larutan Cr^{6+} . Larutan Cr^{3+} dibuat dengan melarutkan garam krom(III)klorida hidrat, $CrCl_3 \cdot 9H_2O$ dan larutan Cr^{6+} dibuat melarutkan garam kalium kromat, K_2CrO_4 , masing-masing dengan konsentrasi 10, 20, 30, 40 dan 50 mg/L, yang disiapkan dari larutan induk. Pada setiap perlakuan disiapkan masing-masing 0,5 gram biomassa dengan ukuran partikel masing-masing 150, 180, 250 dan 450 μm , dikontakkan dengan 25 mL larutan simulasi, yang mempunyai pH 2, 3, 4, 5 dan 6, dalam tabung Erlenmeyer 100 mL.

Pengukuran pH dilakukan dengan pH meter (Merk Hanna) dan pengaturan pH larutan dilakukan dengan penambahan asam nitrat, HNO_3 dan ammoniak, NH_3 . Suspensi diaduk dengan *shaker* pada kecepatan tertentu (50, 100, 150 dan 200 rpm), pada suhu kamar (sekitar $27^\circ C$), selama waktu tertentu (15, 30, 60, 120, dan 150 menit). Setelah dikontak dengan larutan logam, biomassa dipisahkan dengan disaring sedangkan filtrat yang diperoleh ditentukan konsentrasi logam yang tidak terserap.

Penerapan Pada Sampel Riil Untuk Pemekatan

Penerapan pada sampel riil limbah untuk tujuan pemekatan (*preconcentration*) dilakukan dengan melewati 100 mL sampel limbah yang mengandung kation krom ke dalam kolom kerja yang telah dikemas dengan biomassa alga hijau *S. subsalsa*, sebagai biosorben. Biomassa dalam kolom yang telah termuat kation krom kemudian dielusi dengan 10 mL larutan asam nitrat 0,1 M. Konsentrasi krom total (unsur runut) dalam sampel dan yang terelusi (konsentrat) ditentukan dengan Spektrofotometer Serapan Atom.

Analisis Data Penelitian

Metode analisis logam Cr dengan Spektrofotometer Serapan Atom

Analisis logam Cr dalam larutan dilakukan dengan Spektrofotometer Serapan Atom nyala (Perkin Elmer AA100) dengan bahan bakar udara-asetilen pada panjang gelombang 357 nm. Konsentrasi logam ditentukan dengan kurva kalibrasi yang dibuat dari mengukur sederet larutan standar logam Cr. Larutan standar yang digunakan disesuaikan dengan masing-masing kation Cr^{3+} dan Cr^{6+} (Beaty dan Kerber, 1993). Selisih antara konsentrasi logam Cr saat setimbang dengan konsentrasi mula-mula merupakan jumlah ion logam yang diserap oleh biomassa (Hancock, 1996b). Jumlah logam yang terserap yang dinyatakan sebagai berat (mg) logam yang terserap per berat (g) biosorben yang digunakan

Metode analisis gugus fungsional dengan *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Pengukuran inframerah dilakukan dengan instrumen Fourir Transform Infrared (FT-IR Perkin Elmer 1600 series) terhadap biomassa alga hijau *S. subsalsa* kering yang dicampur dengan metoda pil KBr. Sampel dipindai pada interval bilangan gelombang 400-4000 cm^{-1} . Identifikasi gugus fungsional utama dilakukan dengan membandingkan spektra FTIR yang dihasilkan dengan spektra FTIR biomassa alga yang telah dipublikasikan (Gupta dkk., 2008; Coates, 2000).

Analisis serapan biomassa

Kapasitas serapan maksimum biomassa ditentukan dengan persamaan Adsorpsi Isoterm Langmuir (Crist dkk., 1992; Ramelow, 1996, Lupea dkk., 2012), yang dapat ditulis dalam bentuk persamaan linier, yaitu :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{maks}} + \frac{1}{q_{maks}K_L c} \quad (1)$$

dimana : q adalah jumlah (mg) logam yang terserap per gram biosorben kering saat setimbang (mg/g); K_L adalah konstanta isoterm Langmuir (konstanta afinitas serapan) (L/mg); c adalah konsentrasi ion logam bebas saat setimbang (mg/L); q_{maks} adalah jumlah logam terserap (mg) pada keadaan jenuh (kapasitas serapan maksimum). Apabila plot c/q versus c menghasilkan garis lurus, maka konstanta afinitas serapan (K_L) dan kapasitas serapan maksimum (q_{maks}) dapat ditentukan dari *slope* dan *intercept* (Crist dkk., 1992). q dihitung dengan hubungan seperti pada persamaan (2) (Lupea dkk., 2012; Tichaona dkk., 2013)

$$q = \frac{(c_0 - c)V}{m} \quad (2)$$

Persentase ion Cr^{3+} dan Cr^{6+} yang terserap (Ads) dihitung dengan hubungan seperti pada persamaan (3) (Sari dan Tuzen, 2009; Tichaona dkk., 2013)

$$Ads = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100 \quad (3)$$

Recovery (R) adalah nilai yang memperlihatkan fraksi jumlah mutlak unsur runtu yang terdesorpsi yang terdapat dalam konsentrat dinyatakan dengan :

$$R(\%) = \frac{q_c}{q_s} \times 100 \quad (4)$$

dimana q_c dan q_s masing-masing jumlah unsur runtu dalam konsentrat dan dalam sampel awal (Zolotov, 1990)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi FTIR Biomassa Alga *Spirogyra subsalsa*

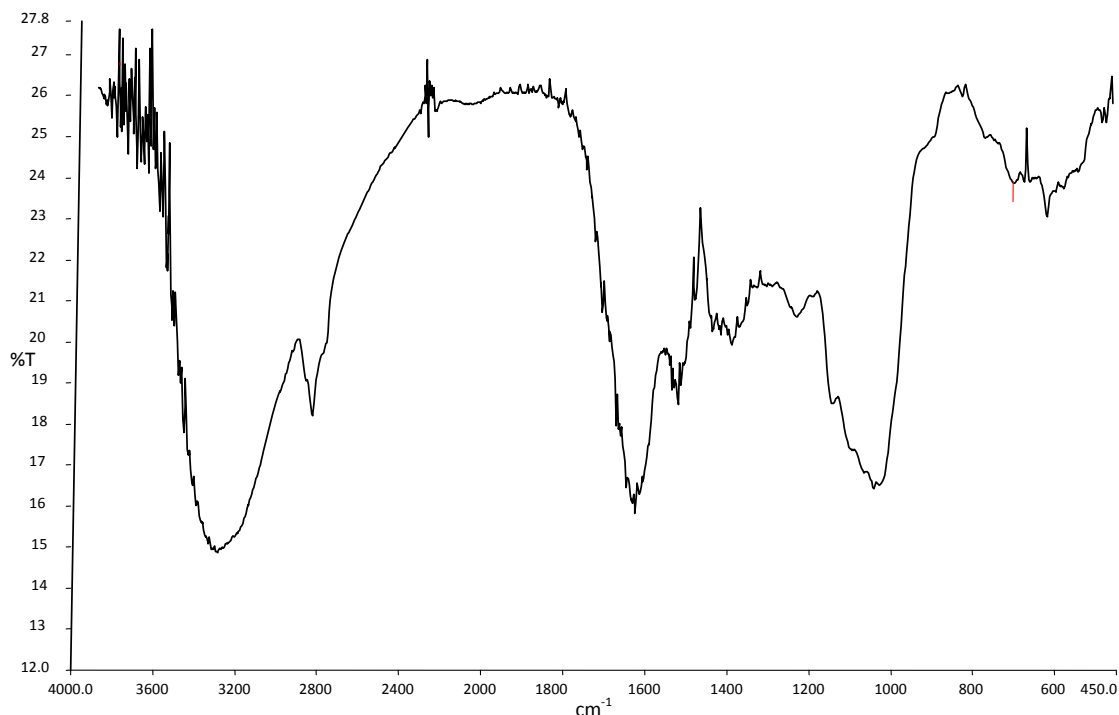
Karakterisasi gugus fungsi dalam biomassa dengan *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

seperti terlihat pada Gambar 1. Spektra spektroskopi FTIR biomassa alga hijau *S. subsalsa sp* murni memperlihatkan pita serapan pada daerah 3743 cm^{-1} memperlihatkan uluran O-H (SiOH) sedangkan pada daerah 3406 cm^{-1} merupakan uluran O-H dari karboksilat (Gupta dkk., 2008) dan polimer normal (Coates, 2000), uluran asimetris -NH (amina primer dan amida) dan uluran C-N (amina). Pita serapan pada daerah 2928 cm^{-1} memperlihatkan uluran O-H (karboksilat) dan uluran C-H (gugus CH, CH_2 dan CH_3), sedangkan pada daerah 1651 cm^{-1} memperlihatkan tekuk N-H (amina), uluran C-O (karboksilat), uluran C=O (keton, amida primer, karboksilat). Pita serapan yang teramati pada daerah 1542 cm^{-1} mengindikasikan tekukan NH dan NH_2 (pita amida II), uluran C=O (keton, karboksilat, ester), uluran C-O (karboksilat), sedangkan pada daerah 1408 cm^{-1} mengindikasikan tekukan O-H, tekukan C-O-H (karboksilat), C=O dan C-O (karboksilat), N-CO- (amida), tekukan CH_3 dan tekukan tidak simetris CH_2 , uluran CH_3 -S dan CH_3 -Si.

Pita serapan pada daerah sekitar 1250 cm^{-1} memperlihatkan uluran C-O (asam karboksilat), sedangkan pada daerah 1160 cm^{-1} merupakan uluran C-O (eter), uluran C-N, uluran P=O dan uluran $-\text{SO}_3$. Pita serapan pada 1052 cm^{-1} mengindikasikan adanya uluran C-N (amina alifatik), uluran -C-O (alcohol primer, eter), pita O-C-C (ester), uluran Si-O-R, ulur P-OH, ulur P-O-C dan uluran -C-O (ester), sedangkan pita pada 700 dan 617 cm^{-1} masing-masing mengindikasikan kibasan NH keluar-bidang (Pita Amida II) dan uluran C-S.

Berdasarkan spektra spektroskopi FTIR dapat disimpulkan bahwa makromolekul penyusun biomassa alga hijau *S. Subsalsa* segar yang dikoleksi dari sungai Kota Padang, Sumatera Barat, mempunyai gugus-gugus karboksilat, amina, amida, amino, karbonil dan hidroksil, disamping adanya senyawa silikon, belerang dan fosfor. Gupta dkk. (2008), melaporkan bahwa analisa FTIR terhadap biomassa alga hijau *Spirogyra* segar yang dikoleksi dari kolam di daerah Roorkee, India memperlihatkan terdapatnya gugus fungsi amino, karboksil, hidroksil dan karbonil yang berperan dalam proses bisorpsi ion-ion logam.

Kation Cr^{3+} , yang bersifat asam keras, diharapkan dapat berikatan dengan semua gugus fungsi selain gugus karbonil, terutama dengan gugus karboksil dan hidrosil, sedangkan ion Cr^{6+} , yang dalam larutan terdapat dalam bentuk spesies anion HCrO_4^- dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, diharapkan dapat membentuk ikatan melalui interaksi ionik dengan semua gugus fungsi yang terprotonasi (pada pH rendah) dan pada pH rendah, sebagian spesies tereduksi membentuk kation Cr^{3+} .



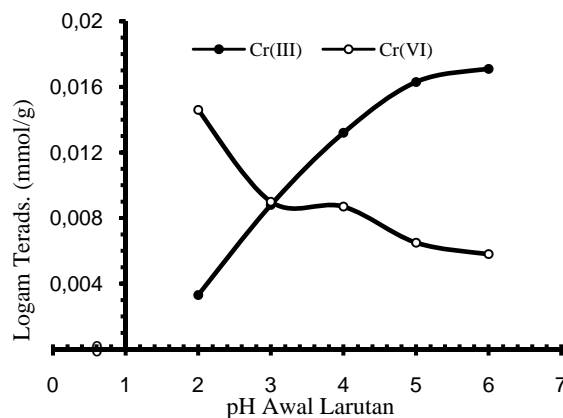
Gambar 1. Spektra FTIR biomassa alga hijau *S. subsalsa* murni

Pengaruh pH Larutan terhadap Serapan

Pengaruh pH awal larutan Cr terhadap sifat penyerapan biomassa alga hijau *S. subsalsa* terhadap ion Cr^{3+} dan Cr^{6+} seperti pada Gambar 2. Data yang diperoleh memperlihatkan fenomena pengaruh pH yang berlawanan terhadap biosorpsi ion Cr^{3+} dan ion Cr^{6+} . Pada pH 2 ion Cr^{3+} terserap rendah kemudian mencapai optimum pada pH 4, sementara ion Cr^{6+} terserap optimum pada pH 2 kemudian turun sejalan dengan naiknya pH larutan. Pada pH rendah (di bawah pH 2) permukaan biomassa secara keseluruhan menjadi bermuatan positif atau kurang negatif, karena terjadinya protonasi gugus-gugus fungsional, seperti amina, amida dan karbonil melalui pasangan elektron bebasnya, sehingga kation Cr^{3+} relatif sulit berinteraksi dengan biomassa, berakibat daya serap biomassa rendah. Sebaliknya pada pH rendah, gugus-gugus terprotonasi dapat berinteraksi elektrostatis dengan ion Cr^{6+} , yang dalam larutan terdapat dalam bentuk spesi anion HCrO_4^- , CrO_4^{2-} dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, sehingga Cr^{6+} yang terserap relatif besar. Semakin tinggi pH, pusat aktif berupa gugus amina, amida, karbonil akan cenderung netral, sementara gugus karboksil akan cenderung bermuatan negatif (membentuk anion karboksilat), sehingga kation logam yang terserap semakin meningkat, kemudian relatif konstan saat tercapai kesetimbangan, dimana pusat aktif telah jenuh dengan logam yang terserap. Demikian sebaliknya dengan ion Cr^{6+} , penyerapan akan berkurang sejalan dengan berkurangnya pusat aktif yang bermuatan positif.

Berdasarkan karakteristik proses biosorpsi seperti terlihat pada Gambar 2, dimana terjadinya perbedaan serapan yang besar antara pH 2 dan pH 4,

memperlihatkan bahwa dalam proses biosorpsi kation tersebut dominan melibatkan interaksi elektrostatis.

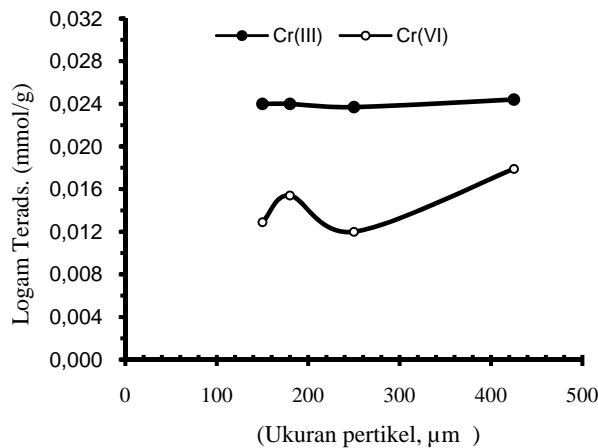


Gambar 2. Pengaruh pH awal larutan logam terhadap serapan biomassa (0,5 g biomassa / 25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

Pengaruh Ukuran Partikel Biosorben

Pengaruh ukuran partikel biosorben terhadap kapasitas biosorpsi logam disajikan pada Gambar 3. Data yang diperoleh, memperlihatkan bahwa perubahan ukuran partikel biosorben relatif tidak mempengaruhi daya serap biosorben. Perbedaan daya serap biosorben berukuran partikel terkecil dan terbesar (150 μm dan 425 μm) untuk masing-masing kation Cr^{3+} dan Cr^{6+} berkisar antara 3-5%, dengan kecenderungan yang relatif meningkat. Ukuran partikel relatif tidak mempengaruhi daya serap biomassa alga hijau *S. subsalsa* terhadap ion logam Cr. Semakin kecil ukuran partikel biomassa semakin luas permukaan biosorben, sehingga secara teoritis

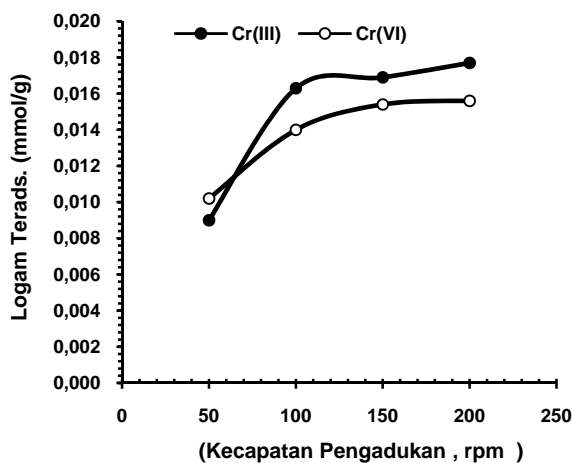
akan meningkat jumlah ion logam yang terserap. Ketidak sesuaian data yang diperoleh dengan teori ini dikarenakan metoda kontak yang digunakan adalah sistem batch, dimana biosorben dengan ukuran partikel yang kecil menjadi lebih ringan, sebagian biosorben terapung dalam larutan, sehingga tersuspensi dalam larutan secara tidak merata dibanding partikel biomassa yang berukuran lebih besar (lebih berat), mengakibatkan tidak maksimalnya kontak antara biosorben dengan kation logam.



Gambar 3. Pengaruh ukuran partikel biosorben terhadap biosorpsi logam (0,5 g biomassa/25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

Pengaruh Kecepatan Pengadukan

Pengaruh kecepatan pengadukan larutan logam terhadap daya serap biomassa *alga S. subsalsa* seperti pada Gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap biosorpsi logam (0,5 g biomassa / 25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

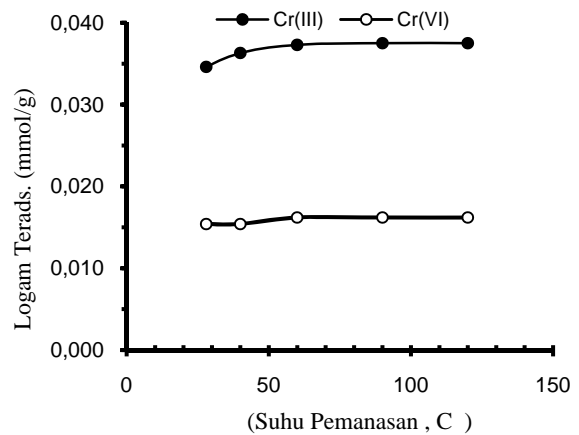
Dari data yang diperoleh terlihat bahwa perbedaan kecepatan pengadukan larutan relatif kurang mempengaruhi kapasitas serapan biosorben. Perbedaan daya serap biosorben pada kecepatan pengadukan terlambat (50 rpm) dibandingkan dengan kecepatan pengadukan tercepat (200 rpm) untuk masing-masing kation berkisar antara 3-10%. Keadaan

ini diduga karena reaksi atau kontak terjadi dalam larutan yang volumenya relatif besar dibanding jumlah biosorben, sehingga penetrasi larutan terhadap padatan biosorben relatif tidak membutuhkan gaya mekanik yang besar.

Menurut Chergui (2007), pengadukan optimum merupakan kompromi antara kecepatan dan dispersi partikel biomassa. Jika pada kecepatan yang lebih rendah tidak mampu menjamin akan dihasilkan dispersi partikel biomassa dalam medium cair dan meningkatnya kemudahan transfer massa eksternal, sedangkan pada kecepatan yang lebih tinggi menimbulkan terjadinya pusaran air.

Pengaruh Pemanasan Biosorben

Pengaruh pemanasan biosorben, sebelum dikontak dengan larutan ion logam, terhadap daya serap biomassa *alga S. subsalsa* seperti terlihat pada Gambar 5. Dari data yang diperoleh terlihat bahwa secara umum pemanasan biomassa relatif meningkatkan daya serapnya terhadap masing-masing ion Cr^{3+} dan Cr^{6+} , tetapi peningkatan daya serap tersebut relatif kecil, yaitu berkisar antara 3-10%. Pemanasan biosorben diharapkan akan merubah sifat fisik biomassa, seperti pori-pori, tanpa merubah sifat kimia biomassa yang bersangkutan. Hasil penelitian ini memperlihatkan bahwa bahwa pada proses biosorpsi logam oleh biomassa *alga* lebih dominan melalui proses penyerapan secara kimia dibanding penerapan secara fisika, dimana pemanasan biosorben pada interval suhu 40-120°C relatif tidak menyebabkan terjadinya perubahan kapasitas serapan biosorben (Munaf, 1997).

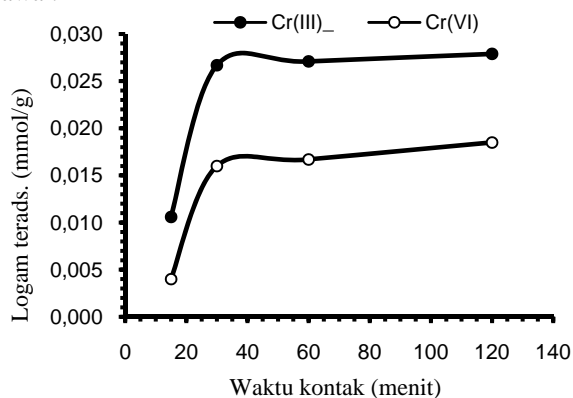


Gambar 5. Pengaruh pemanasan biosorben terhadap biosorpsi logam (0,5 g biomassa/25 M larutan, waktu kontak 60 menit)

Pengaruh Waktu Kontak

Pengaruh waktu kontak pada biosorpsi masing-masing ion Cr^{3+} dan Cr^{6+} oleh biomassa *alga S. subsalsa* seperti terlihat pada Gambar 6. Berdasarkan pola penyerapan biomassa, terlihat bahwa proses biosorpsi telah mencapai relatif konstan setelah waktu kontak 30 menit, yang menunjukkan bahwa telah tercapai keadaan setimbang antara ion yang terserap

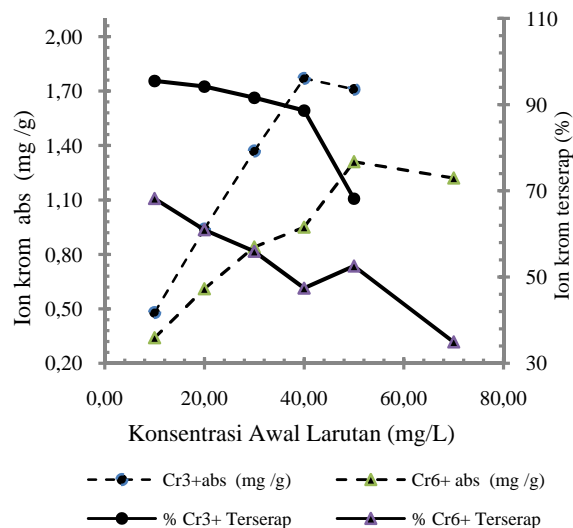
dengan ion yang tidak terserap, sehingga jumlah ion logam yang terserap secara signifikan tidak berubah dengan waktu. Berdasarkan pola data yang diperoleh terlihat bahwa proses biosorpsi relatif berlangsung cepat dimana untuk masing-masing ion Cr^{3+} dan Cr^{6+} terserap sekitar 95,7%; dan 86,5% dari jumlah total logam yang terserap dalam selang waktu 30 menit awal.



Gambar 6. Laju Biosorpsi Logam oleh Biomassa alga *S.subsalsa* (untuk 0,5 g biomassa / 25 mL larutan, 60 menit)

Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan Ion Logam

Konsentrasi awal ion logam sangat mempengaruhi kesetimbangan penangkapan ion logam dan hasil biosorpsi oleh biomassa. Hasil penelitian pengaruh konsentrasi awal larutan masing-masing ion Cr^{3+} dan Cr^{6+} terhadap daya serap biomassa alga *S. subsalsa* ditampilkan pada Gambar 7.

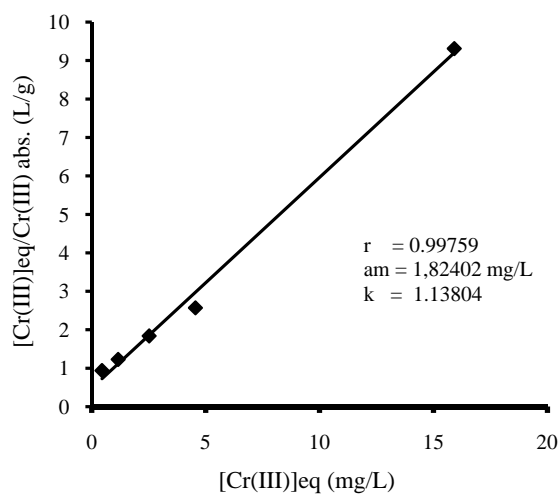


Gambar 7. Pengaruh konsentrasi larutan kation logam terhadap daya serap biomassa alga *S. Subsalsa* (untuk 0,5 g biomassa / 25 mL larutan)

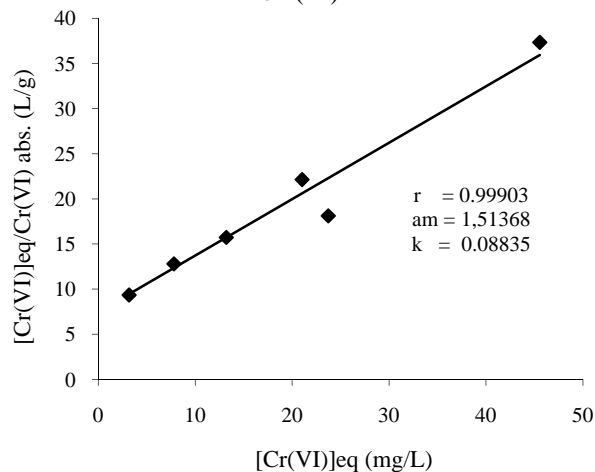
Gambar 7 menunjukkan bahwa jumlah masing-masing ion Cr^{3+} dan Cr^{6+} yang teradsorpsi meningkat relatif tajam sebanding dengan bertambahnya konsentrasi ion logam dalam larutan. Sebaliknya persentase masing-masing ion Cr^{3+} dan Cr^{6+} yang terserap oleh biomassa alga *S. subsalsa* berkurang

dengan bertambahnya konsentrasi ion logam dalam larutan. Biosorpsi maksimum untuk masing-masing ion Cr^{3+} dan Cr^{6+} terjadi pada konsentrasi sekitar 50 mg/L dengan kapasitas serapan masing-masing 1,77 mg dan 1,31 mg per gram biomassa. Pola biosorpsi yang mirip telah dilaporkan pada biosorpsi kation Cu^{2+} dalam larutan menggunakan biomassa alga *Chaetomorpha antennina* (Lahari dkk., 2011).

Hasil pengolahan data dengan persamaan 1 seperti disajikan dalam Gambar 8 dan Gambar 9, sedangkan nilai koefisien regresi (R), konstanta afinitas serapan (K_L), dan kapasitas serapan maksimum (q_m) untuk masing-masing logam terdapat dalam Tabel 1.



Gambar 8. Kurva linieritas Langmuir biosorpsi ion krom(III)



Gambar 9. Kurva linieritas Langmuir biosorpsi ion krom(VI)

Tabel 1. Nilai koefisien regresi (R), konstanta afinitas serapan (k), dan kapasitas serapan maksimum (a_m)

Ion Logam	R	K (L/g)	a_m	
			(mg/g)	(mmol/g)
Krom(III)	0,99759	1,13804	1,82402	0,03508
Krom(VI)	0,99903	0,08835	1,51368	0,02911

Dari data yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa biosorpsi masing-masing ion Cr^{3+} dan Cr^{6+} memenuhi persamaan adsorpsi isoterm Langmuir, dan reaksi antara kation logam yang diteliti dengan biomassa alga hijau *S. subsalsa* berorde satu. Data yang diperoleh memperlihatkan bahwa konstanta afinitas serapan dan kapasitas serapan biomassa alga hijau *S. subsalsa* segar sesuai dengan urutan $\text{Cr}^{3+} > \text{Cr}^{6+}$.

Tabel 2. Data biosorpsi kation logam dari sampel limbah cair oleh biomassa ganggang *S. Subsalsa*

$[\text{Cr}]_{\text{awal}}$ (mg/L)	$[\text{Cr}]_{\text{eq}}$ (mg/L)	Cr_{abs} (mg/g)	Recovery (%)
12,14	5,05	0,35	58,40

Aplikasi Pada Sampel Limbah Untuk Pemekatan

Kemampuan biomassa ganggang hijau *S. Subsalsa* murni dalam proses biosorpsi kation-kation logam dalam larutan diujicobakan untuk tujuan pemekatan (*preconcentration*) ion Cr_{total} yang terdapat dalam sampel limbah cair laboratorium. Larutan sampel, selain mengandung, Cr_{total} , juga mengandung matriks lain, yang jenis dan jumlahnya tidak diketahui (sistem multikomponen). Hasil yang diperoleh, seperti terangkum dalam Tabel 2 memperlihatkan bahwa efisiensi biosorpsi oleh biomassa ganggang *S. subsalsa sp* murni Cr_{total} berturut-turut sekitar 58,40%.

Dari data yang diperoleh terlihat bahwa biomassa ganggang hijau *S. subsalsa* dapat dimanfaatkan untuk memisahkan kation-kation logam dari limbah cair dengan efisiensi rata-rata di atas 50%. Secara umum, efisiensi penyerapan masing-masing kation oleh biomassa relatif masih rendah dan konsentrasi logam yang masih tinggal dalam larutan (konsentrasi logam saat setimbang) untuk sebagian logam masih tinggi. Hal ini diduga, antara lain, karena biomassa dengan berat yang sama dikontak dengan larutan yang konsentrasi awal masing-masing kation berbeda dan sampel limbah yang diperlakukan merupakan larutan yang mengandung ion multikomponen, selain mengandung semua ion logam yang diteliti, juga kemungkinan adanya sejumlah komponen lain (matriks), baik kation maupun anion, sehingga interaksi yang terjadi lebih rumit dan kemungkinan terjadinya interferensi selama proses biosorpsi masing-masing kation sangat besar.

KESIMPULAN

Makromolekul penyusun biomassa alga hijau *S. subsalsa* murni mengandung gugus-gugus karboksilat, amina, amida, amino, karbonil dan hidroksil, disamping adanya senyawa silikon, belerang dan fosfor. Efisiensi biosorpsi logam optimum pada sekitar pH 4,0 untuk kation Cr^{3+} dan ion Cr^{6+} optimum pada pH 2,0 sedangkan kapasitas serapan maksimum biomassa untuk masing-masing Cr^{3+} dan Cr^{6+} 1,82 mg (0,035 mmol) dan 1,51 mg (0,029 mmol) per gram biomassa kering. Proses biosorpsi berlangsung relatif cepat, dimana untuk masing-masing Cr^{3+} dan Cr^{6+} , selama selang waktu 10 menit, kation terserap hanya

sekitar 37,4% dan 21,9%. Secara umum, untuk masing-masing kation, faktor ukuran partikel, kecepatan pengadukan dan pemanasan biosorben berpengaruh relatif kecil terhadap daya serap biomassa (berkisar antara 3-10%).

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kepada DP2M, Direktorat Jenderal Peguruan Tinggi Kemendiknas yang telah membiayai penelitian ini melalui skim Hibah Bersaing

DAFTAR PUSTAKA

Afrizal, S., Chairul dan Suwirman, (1999), Alga Mat dan Beberapa Aspek Ekologinya Pada Beberapa Sungai Dalam Kodya Padang, *Laporan Penelitian*, FPMIPA UNAND, Padang.

Anjana, K., Kaushik, A., Kiran, B., and Nisha, R., (2007), Biosorption of Cr(VI) by immobilized biomass of two indigenous strains of cyanobacteria isolated from metal contaminated soil, *Journal of Hazardous Materials*, 148, pp. 383–386

Antunes, W.M., Luna, A.S., Henriques, C.A., and da Costa, A.C., (2003), An Evaluation of Copper Biosorption by A Brown Seaweed Under Optimized Conditions, *Electronic Journal of Biotechnology*, Vol 6, No.3: Dari : <http://www.Ejbiotechnology.info/content/vol6/issue3/full/5/index.html> ISSN: 0717-3458, pp. 174-184

Beaty, R.D. and Kerber, J.D., (1993), *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, The Perkin-Elmer Co, Norwalk USA.

Chergui, A., Bakhti, M.Z., Chahboub, A., Haddoum, S., Selatnia, A. and Junter, G.A., (2007), Simultaneous biosorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{6+} from aqueous solution by *Streptomyces rimosus* biomass, *Desalination*, 206, pp. 179-184.

Chhikara, S. and Dhankhar, R., (2008), Biosorption of Cr (VI) ions from electroplating industrial effluent using immobilized *Aspergillus niger* biomass, *Journal of Environmental Biology*, 29(5), pp. 773-778.

Coates, J., (2000), *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, in Encyclopedia of Analytical Chemistry, John Wiley & Son, Chichester

Crist, R.H., Oberhonsel, K., and McGarrity, J., (1992), Interaction of Metals and Protons with Algae.3. Marine Algae, with Emphasis on Lead and Aluminium, *Environmental Science and Technology*, 26 (3), pp. 496-502.

Davis, T.A., Volesky, B., and Mucci, A., (2003), A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Research*, 37, pp. 4311-4330.

- Deng, S. and Ting, Y.P., (2005), Polyethylenimine-modified fungal biomass as a high-capacity biosorbent for Cr (VI) anions: sorption capacity and uptake mechanisms, *Environmental Science and Technology*, 39(21), pp. 8490-8496
- Deng, L., Zhang, Y, Qin, J., Wang X., and Zhu, Z., (2009), Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by nonliving green algae *Cladophora albida*, *Minerals Engineering*, 22, pp. 372–377.
- Esmaili, A., Ghasemi, S., and Rustaiyan, A., (2010), Removal of Hexavalent Chromium Using Activated Carbon Derived From Marine Algae *Gracilaria* and *Sargassum* sp., *Journal of Marine Science and Technology*, 18(4), pp. 587-592.
- Gadd, G.M., (1990), *Biosorption*, Chemistry & Industry, 13, pp. 421-426.
- Gadd, G.M. and White, C., (1993), Microbial Treatment of Metal Pollution a Working Biotechnology, *Tibtech*, 11, pp. 353-359.
- Gupta, V.K and Rastogi, A., (2008), Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies, *Journal Hazard Mater.*, 152(1), pp. 407-414.
- Hancock, J.C., (1996a), Novel Concepts in Bioremediation of Metal Pollution and in Biotreatment of Industrial Waste, in *Symposium and Workshop on Heavy Metal Bioaccumulation*, IUC Biotechnology Gadjah Mada University, Yogyakarta, September 18-20, 1996.
- Hancock, J.C., (1996b), Mechanisms of Passive Sorption of Heavy Metal by Biomassa and Biological Products, in *Symposium and Workshop on Heavy Metal Bioaccumulation*, IUC Biotechnology Gadjah Mada University, Yogyakarta, September 18-20, 1996.
- Kumar, J.I.N., Oommen, C., and Kumar, R.N., (2009), Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solution by Green Marine Macroalgae from Okha Port, Gulf of Kutch, India, *American-Eurasian Journal of Agricultural and Environmental Science*, 6(3), pp. 317-323.
- Lahari, S.B., King, P., and Prasad, V.S.R.K., (2011), Biosorption Of Copper From Aqueous Solution By *Chaetomorpha Antennina* Algae Biomass, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 8(4), pp. 353-362.
- Lee, Y.C. and Chang, S.P., (2011), The biosorption of heavy metals from aqueous solution by *Spirogyra* and *Cladophora* filamentous macroalgae, *Bioresource Technology*, 102, pp. 5297-5304.
- Lupea, M., Bulgariu, L., and Macoveanu, M., (2012), Biosorption of Cd(II) from Aqueous Solution on Marine Green Algae Biomass, *Environmental Engineering and Management Journal*, 11(3), pp. 607-615.
- Mahan, C.A. and Holcombe, J.A., (1992), Immobilization of Algae Cells on Silica Gel and Their Characterization for Trace Metal Preconcentration, *Analytical Chemistry*, 64, pp. 1933-1939.
- Mawardi, E., Sugiharto, Mudjiran dan I., D., Prijambada (1997), Biosorpsi Timbal(II) Oleh Biomassa *Saccharomyces cerevisiae*, *Berkala Penelitian Pasca Sarjana (BPPS)-UGM*, 10(2C), pp. 203-213
- Mawardi, E., Munaf, S., Kosela, dan W., Wibowo. (2008). Kajian Biosorpsi Kation Timbal (II) Oleh Biomassa Alga Hijau *Spirogyra subsalsala*, *Saintek*, X (2), pp. 163-168.
- Mawardi, (2011), Biosorpsi Kation Tembaga (II) dan Seng (II) oleh Biomassa Alga Hijau *Spirogyra subsalsala*. *Biota*, 16(2), pp. 269-277.
- Michalak, I., Zielinska, A., Chojnacka, K., and Matula, J., (2007), Biosorption of Cr(III) by Microalgae and Macroalgae: Equilibrium of the Process, *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*, 2(4), pp. 284-290.
- Munaf, E., Zein, R., and Kurniadi, I., (1997), The use of rice husk for removal of phenol from waste water as studied using 4-aminoantipyrine spectrophotometric method, *Environ. Technol.*, 18, pp. 355-358.
- Ngwenyaa, B.T, Tournay, J., Magennisa, M., Kapetasa, L., and Olive, V., (2010), A surface complexation framework for predicting water purification through metal biosorption, *Desalination*, 248(1-3), pp. 344–351
- Park, D., Yun, Y-S, Jo, J.H., and Park, J.M., (2005a), Mechanism of hexavalent chromium removal by dead fungal biomass of *Aspergillus niger*, *Water Research*, 39, pp. 533-540.
- Park, D., Yun, Y-S., and Park, J.M., (2005b), Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia sp*, *Chemosphere*, 60, pp. 1356-1364.
- Preetha, B. and Viruthagiri, T., (2005), Biosorption of Zinc (II) by *Rhizopus arrhizus*: equilibrium and kinetic modeling, *African Journal of Biotechnology*, 4, pp. 506-508
- Ramelow, U.J., Neil Guidry, C., and Fisk, S.D., (1996), A Kinetics Study of Metal Ion Binding by Biomass Immobilized in Polymers, *Journal of Hazardous Materials*, 46, pp. 37-55
- Saikaew, W., Kaewsarn, P., and Saikaew, W., (2009), Pomelo Peel: Agricultural Waste for Biosorption of Cadmium Ions from Aqueous Solutions. *World*

Academy of Science, Engineering and Technology, 32 [online]. Available at: <http://www.waset.org/journals/waset/v56/v56-56.pdf>. Diakses 25 Juli 2010.

Sarı, A. and Tuzen, M., (2009), Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass, *Journal of Hazardous Materials*, 164, pp. 1004-1011.

Tichaona, N., Maria, M.N., Emaculate, M., Fidelis, C., Upenyu, G., and Benias, N., (2013), Isotherm Study Of The Biosorption Of Cu (II) From Aqueous Solution By *Vigna Subterranea* (L.) Verdc Hull, *International Journal Of Scientific & Technology Research*, 2(4), pp. 199-205.

Wang, J. and Chen, C., (2006), Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnology Advances*, 24(5), pp. 427-451

Yang, J. and Volesky, B., (1999), Biosorption of Uranium On Sargassum Biomass, *Wat. Res.*, 33(15), pp. 3357-3363.

Yilmaz, M., Tay, T., Kivanc, M., and Turk, H., (2010), Removal of Copper(II) Ions from aqueous solution by a Lactic acid Bacterium, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27(02), pp. 309-314.

Zolotov, Y.A. and Kuz'min, (1990), *Preconcentration of Trace Elements*, Elsevier, New York