

## Pemisahan Ion Krom(III) dan Krom(IV) Dalam Larutan Dengan Menggunakan Biomassa Ganggang Hijau *Spirogyra subsalsa* Sebagai Biosorben.

Mawardi<sup>1)</sup>, E. Munaf<sup>2)</sup>, S. Kosela<sup>3)</sup>, Widayanti Wibowo<sup>3)</sup>

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

<sup>2)</sup> Laboratorium Kimia Analitik Lingkungan, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas, Padang 25131, Indonesia

<sup>3)</sup> Laboratorium Biokimia, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

E-mail : mawardianwar@yahoo.com

### Abstract

Characteristic of biosorption of chromium(III) and chromium(VI) by green ganggane *Spirogyra subsalsa sp.* biomass was investigated in a batch system. Based on FTIR spectroscopy spectra can be concluded that the biomass of green ganggane *S. Subsalsa* containing carboxylate groups, amines, amides, amino, carbonyl and hydroxyl, in addition to the compounds of silicon, sulfur and phosphorus. The results showed that the capacity biosorpsi strongly influenced by solution pH, contact time and initial concentration of the solution. The maximum sorption of Cr<sup>3+</sup> cations was seen at pH 4,0 and than constant at the higher pH. Biosorption of Cr<sup>6+</sup>, exist as Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> anion, decrease by increase of solution pH. The maximum biosorption capacity for Cr<sup>3+</sup> and Cr<sup>6+</sup> ions are 1.82 mg (0.035 mmol) and 1.51 mg (0.029 mmol) per gram of dry biomass, respectively. Rate of biosorption is relatively fast, with long intervals of 30 minutes, each ion is absorbed approximately 95.7% and 86.5%. Absorption is also influenced by rapid mixing of biomass, while the factors of particle size and heating biosorben biomass absorption is less affected.

*Key word : biosorption, spirogyra subsalsa, chromium(III), chromium(VI), batch System*

### Abstrak

Karakteristik pemisahan ion krom(III) dan krom(VI) dalam larutan melalui proses biosorpsi menggunakan biomassa ganggang hijau *Spirogyra subsalsa* dengan sistem *batch* telah diteliti. Berdasarkan spektra spektroskopi FTIR dapat disimpulkan bahwa biomassa ganggang hijau *S. Subsalsa* mengandung gugus-gugus karboksilat, amina, amida, amino, karbonil dan hidroksil, disamping adanya senyawa silikon, belerang dan fosfor.

Hasil penelitian memperlihatkan bahwa kapasitas biosorpsi sangat dipengaruhi oleh pH larutan, waktu kontak dan konsentrasi awal larutan. Biosorpsi kation Cr<sup>3+</sup> optimum pada pH 4,0 sedangkan Cr<sup>6+</sup> pada pH 2,0 kemudian berkurang dengan naiknya pH larutan. Perhitungan dengan persamaan isoterm Langmuir diperoleh kapasitas serapan maksimum biomassa ganggang *S. subsals* untuk masing-masing Cr<sup>3+</sup> dan Cr<sup>6+</sup> berturut-turut 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.

*Katakunci : biosorpsi, spirogyra subsalsa, krom(III), krom(VI), sistem batch*

## 1. Pendahuluan

Logam-logam berat seperti krom, timbal, kadmium, merkuri, tembaga, dan arsen merupakan salah satu kandungan limbah cair industri yang dapat menimbulkan dampak negatif terhadap lingkungan dan makhluk hidup (Gadd, 1990; Park *et al.*, 2005a; Chergui *et al.*, 2007; Kumar *et al.*, 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 and Holcombe, 1992; Preetha and Viruthagiri, 2005). Meskipun cara kimia, seperti pengendapan, dapat memisahkan logam dalam jumlah yang relatif besar, tetapi dinilai belum efektif dan tidak ekonomis karena membutuhkan biaya yang tinggi. Oleh sebab itu, teknik alternative yang banyak dikembangkan untuk memisahkan ion-ion logam berat dari limbah cair adalah dengan memanfaatkan kemampuan beberapa mikroorganisme seperti ganggang, 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 *et al.*, 1997; Park *et al.*, 2005a; Chergui *et al.*, 2007; Saikaew *et al.*, 2009; Ngwenya *et al.*, 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 *et al.*, 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 and Chen, 2006; Yilmaz *et al.*, 2010).

Ganggang *Spirogyra subsalsa* termasuk kelompok ganggang hijau (*Chlorophyta*), merupakan

mikroganggang perifiton berfilamen, yang hidup melekat pada berbagai substratum baik dalam air mengalir maupun dalam air tergenang, dan dapat membentuk hamparan biomassa ganggang yang menutupi dasar dan permukaan sungai. Ganggang hijau spesies *S. Subsalsa* merupakan salah spesies ganggang yang keberadaannya melimpah di tiga sungai di Kota Padang Sumatera Barat (Afrizal *et al.*, 1999). Dinding sel ganggang 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 ganggang hijau spesies *S. Subsalsa* yang tumbuh di perairan Kota Padang memperlihatkan bahwa unsur utama penyusun biomassa ganggang tersebut adalah karbon, nitrogen, oksigen masing-masing sekitar 8,76%; 30,09% dan 55,83%, disamping itu juga terdapat unsur-unsur fosfor, belerang, silikon dan kalium masing-masing 1,21%; 1,26%; 0,73% dan 1,73% (Mawardi *et al.*, 2008).

Penelitian penggunaan biomassa ganggang hijau *S. subsalsa* sebagai biosorben logam berat seperti kation  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  dalam larutan telah dilakukan beberapa peneliti. Dilaporkan bahwa biomassa ganggang 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 and Rastogi, 2008; Mawardi, 2011; Lee and 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,  $\text{Cr}^{6+}$ , terdapat dalam bentuk spesies  $\text{CrO}_4^{2-}$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dan kromium trivalen,  $\text{Cr}^{3+}$ , terdapat dalam bentuk  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{CrOH}^{2+}$ , 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 *et al.*, 2005b; Michalak *et al.*, 2007; Chhikara and Dhankhar, 2008; Esmaeili *et al.*, 2010).

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 and Ting, 2005; Wang and 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 ( $k$ ) dan kapasitas serapan maksimum ( $a_m$ ) dari suatu adsorben (Ramelow *et al.*, 1996).

## 2. Metode Penelitian

### Bahan Kimia.

Semua bahan kimia yang digunakan adalah proanalisis (pa), yaitu kalium kromat,  $K_2CrO_4$ , krom(III)klorida hidrat,  $CrCl_3 \cdot 9H_2O$ , asam nitrat ( $HNO_3$ ) 65%, amoniak ( $NH_3$ ) 25%, asam klorida, HCl 36%

### Penyiapan Biomassa.

Dalam penelitian digunakan biomassa ganggang hijau *S. subsalsa sp.*, yang di peroleh dari perairan sungai Batang Air Dingin Kota Padang. Setelah dipanen dari media tumbuhnya, sebagian kecil dipisahkan untuk diidentifikasi di Laboratorium Taksonomi dan yang lain dicuci dan dibilas dengan akuades bebas ion, setelah bersih di 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.

### Perlakuan Penelitian Secara Umum

Secara umum penelitian ini dilakukan dengan menggunakan larutan  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  simulasi yang disiapkan dari larutan induk. Pada setiap perlakuan

disiapkan masing-masing 0,5 gram biomassa dengan ukuran partikel tertentu, dikontakkan dengan 25 mL larutan simulasi, yang mempunyai pH dan konsentrasi tertentu, dalam tabung Erlenmeyer 100 mL. Suspensi diaduk dengan *shaker* pada kecepatan tertentu, pada suhu kamar (sekitar 27°C), selama waktu tertentu. Setelah perlakuan selama waktu tertentu, biomassa dipisahkan dengan disaring sedangkan filtrat yang diperoleh ditentukan konsentrasi logam yang tidak terserap (konsentrasi logam saat setimbang) dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) nyala udara-asetilen. Selisih antara konsentrasi logam 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.

Subjek penelitian ini adalah biomassa ganggang hijau *S. subsalsa* yang banyak ditemukan hidup diperairan air tawar. Tujuan khusus yang hendak dicapai adalah 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. Jumlah serapan maksimum biomassa ditentukan dengan persamaan Adsorpsi Isoterm Langmuir, yang dapat ditulis dalam bentuk persamaan linier, yaitu :

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

dimana :  $a$  adalah miligram logam yang terserap per gram biomaterial kering;  $k$  adalah konstanta keseimbangan (konstanta afinitas serapan);  $c$  adalah konsentrasi ion bebas saat seimbang (mg/L);  $a_m$  adalah miligram logam terserap pada keadaan jenuh (kapasitas serapan maksimum), biasa juga ditulis dengan notasi  $b$ . Apabila plot  $c/a$  versus  $c$  menghasilkan garis lurus, maka konstanta afinitas serapan ( $k$ ) dan kapasitas serapan maksimum ( $a_m$ ) dapat ditentukan dari *slope* dan *intercep* (Crist *et al.*, 1992), Mempelajari aplikasi metoda pada sampel riil, dalam skala laboratorium, untuk mempelajari perolehan kembali metoda pada sampel riil yang mengandung logam yang diteliti.

### 3. Hasil dan Pembahasan

#### 3.1 Karakterisasi FTIR Biomassa ganggang *Spirogyra subsalsa*

Karakterisasi gugus fungsi dalam biomassa dengan Fourir Transform Infrared (FTIR) seperti terlihat pada Gambar 1. Spektra spektroskopi FTIR biomassa ganggang hijau *S. subsalsa sp* murni memperlihatkan pita serapan pada daerah 3743  $\text{cm}^{-1}$  memperlihatkan uluran O-H (SiOH) sedangkan pada daerah 3406  $\text{cm}^{-1}$  merupakan uluran O-H (alkohol), uluran asimetris -NH (amina primer dan amida) dan uluran C-N (amina). Pita serapan pada daerah 2928  $\text{cm}^{-1}$  memperlihatkan uluran O-H (karboksilat) dan uluran C-H (gugus CH, CH<sub>2</sub> dan CH<sub>3</sub>), sedangkan pada daerah 1651  $\text{cm}^{-1}$  memperlihatkan tekukan N-H (amina), uluran C-O (karboksilat), uluran C=O (keton, amida primer, karboksilat). Pita serapan yang teramati pada daerah 1542  $\text{cm}^{-1}$  mengindikasikan tekukan NH dan NH<sub>2</sub> (pita amida II), uluran C=O (keton, karboksilat, ester), uluran C-O (karboksilat), sedangkan pada daerah 1408  $\text{cm}^{-1}$  mengindikasikan tekukan O-H, tekukan C-O-H (karboksilat), C=O dan C-O (karboksilat), N-CO- (amida), tekukan CH<sub>3</sub> dan tekukan tidak simetris CH<sub>2</sub>, uluran CH<sub>3</sub>-S dan CH<sub>3</sub>-Si. Pita serapan pada daerah sekitar 1250  $\text{cm}^{-1}$

memperlihatkan uluran C-O (asam karboksilat), sedangkan pada daerah 1160  $\text{cm}^{-1}$  merupakan uluran C-O (eter), uluran C-N, uluran P=O dan uluran -SO<sub>3</sub>. Pita serapan pada 1052  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  masing-masing mengindikasikan kibasan NH keluar-bidang (Pita Amida II) dan uluran C-S.

Berdasarkan spektra spektroskopi FTIR di atas dapat disimpulkan bahwa makromolekul penyusun biomassa ganggang hijau *S. Subsalsa* segar yang dikoleksi dari sungai Kota Padang, Sumatera Barat, mengandung gugus-gugus karboksilat, amina, amida, amino, karbonil dan hidroksil, disamping adanya senyawa silikon, belerang dan fosfor. Gupta *et al.* (2008), melaporkan bahwa analisa FTIR terhadap biomassa ganggang 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<sup>3+</sup>, yang bersifat asam keras, diharapkan dapat berikatan dengan semua gugus fungsi selain gugus karbonil, terutama dengan gugus

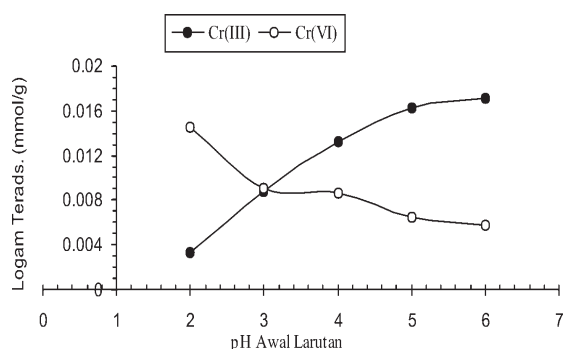


Gambar 1. Spektra FTIR biomassa ganggang hijau *S. subsalsa* murni.

karboksil dan hidrosil, sedangkan ion  $\text{Cr}^{6+}$ , yang dalam larutan terdapat dalam bentuk spesies anion  $\text{HCrO}_4^-$  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  $\text{Cr}^{3+}$ .

### 3.2 Pengaruh pH Larutan Terhadap Serapan

Pengaruh pH awal larutan terhadap kemampuan biomassa ganggang hijau *S. subsalsa* untuk menyerap ion logam disajikan pada Gambar 2. Dari data yang diperoleh terlihat bahwa daya serap biomassa sangat dipengaruhi oleh pH larutan. Biosorpsi kation  $\text{Cr}^{3+}$  mencapai optimum pada pH 4 sementara ion  $\text{Cr}^{6+}$  daya serap optimum pada pH 2 kemudian turun dengan naiknya pH larutan. Berdasarkan karakteristik proses biosorpsi di atas, maka terjadinya perbedaan serapan yang besar antara pH 2 dan pH 4, memperlihatkan bahwa dalam proses biosorpsi kation tersebut dominan melibatkan interaksi elektrostatik.



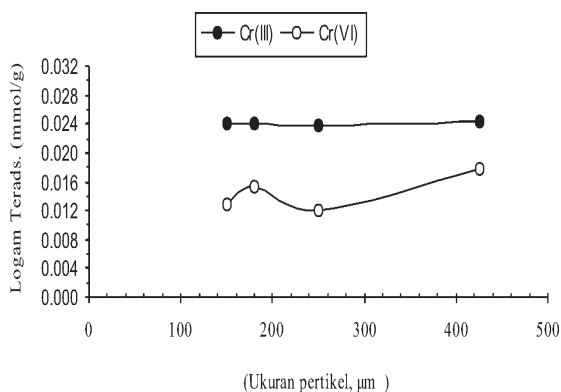
Gambar 2. Pengaruh pH awal larutan logam terhadap serapan biomassa ( 0,5 g biomassa / 25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

Pada pH rendah (dibawah pH 2) permukaan biomassa secara keseluruhan menjadi bermuatan positif atau kurang negatif, karena terjadinya protonasi gugus-gugus fungsional, melalui pasangan elektron bebasnya, sehingga kation  $\text{Cr}^{3+}$  relatif sulit berinteraksi dengan biomassa, berakibat daya serap biomassa rendah. sebaliknya pada pH rendah, gugus-gugus terprotonasi dapat berinteraksi elektrostatika dengan ion  $\text{Cr}^{6+}$ , yang dalam larutan terdapat dalam bentuk spesies anion  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  dan  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , sehingga  $\text{Cr}^{6+}$  yang teradsorpsi relatif besar. Semakin tinggi pH, pusat aktif berupa gugus

amina, amida, karbonil akan cenderung netral, sementara gugus karboksil akan cenderung bermuatan negatif (membentuk ion karboksilat), sehingga kation logam yang terserap semakin meningkat, kemudian relatif konstan saat tercapai kesetimbangan, dimana pusat aktif telah jenuh dengan logam yang terserap. Demikian sebaliknya dengan ion  $\text{Cr}^{6+}$ , penyerapan akan berkurang sejalan dengan berkurangnya pusat aktif yang bermuatan positif.

### 3.3 Pengaruh Ukuran Partikel Biosorben

Pengaruh ukuran partikel biosorben terhadap kapasitas biosorpsi logam seperti pada Gambar 3. Data yang diperoleh, secara umum, memperlihatkan bahwa perubahan ukuran partikel biosorben relatif tidak mempengaruhi daya serap biosorben. Perbedaan daya serap biosorben berukuran partikel terkecil dan terbesar (150  $\mu\text{m}$  dan 425  $\mu\text{m}$ ) untuk masing-masing kation  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  berkisar antara 3 – 5 %, dengan kecenderungan yang relatif meningkat.

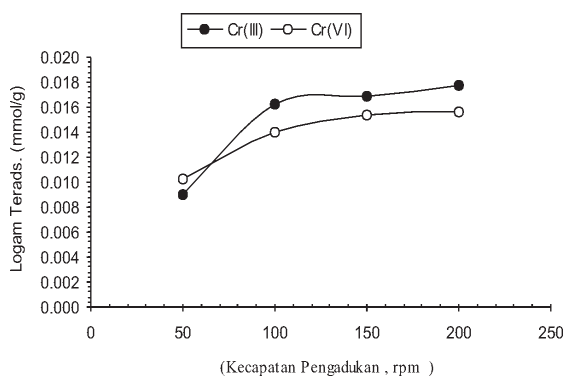


Gambar 3. Pengaruh ukuran partikel biosorben terhadap biosorpsi logam (0,5 g biomassa / 25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

Hal ini diduga, antara lain, karena pada sistem kontak yang digunakan (sistem *batch*), biosorben dengan ukuran partikel yang lebih kecil (lebih ringan) sebagian terapung dalam larutan, sehingga penyebaran suspensi dalam larutan tidak merata dibanding partikel biomassa yang berukuran lebih besar (lebih berat), mengakibatkan tidak maksimalnya kontak antara biosorben dengan kation logam. Disamping itu perlakuan penelitian ini, secara keseluruhan, belum pada kondisi optimum. Secara umum biosorpsi maksimum terjadi pada partikel dengan ukuran sekitar 250  $\mu\text{m}$ .

### 3.4 Pengaruh Kecepatan Pengadukan.

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



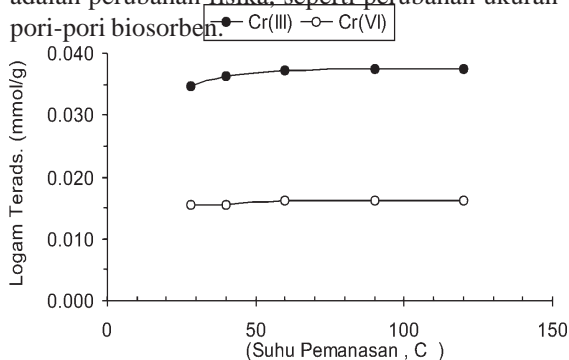
Gambar 4. Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap biosorpsi logam (0,5 g biomassa / 25 mL larutan, waktu kontak 60 menit)

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.

### 3.5 Pengaruh Pemanasan Biosorben

Pengaruh pemanasan biosorben, sebelum dikontak dengan larutan ion logam, terhadap daya serap biomassa ganggang *S. Subsalsa* seperti terlihat pada Gambar 5. Dari data yang diperoleh terlihat bahwa secara umum pemanasan biomassa relatif meningkatkan daya serapnya terhadap masing-

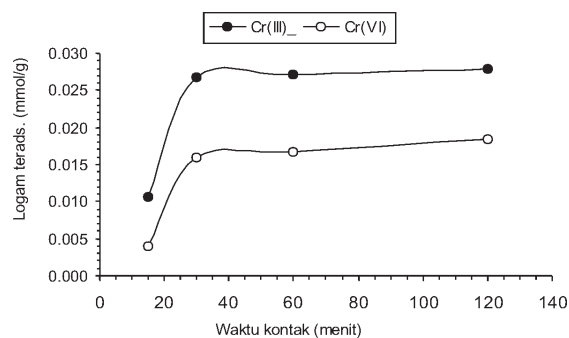
masing ion  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$ , tetapi peningkatan daya serap tersebut relatif kecil, yaitu berkisar antara 3 – 10 %. Pemanasan biosorben diharapkan akan merubah sifat fisik biomassa, seperti pori-pori, tanpa merubah sifat kimia biomassa yang bersangkutan. Hasil penelitian ini memperkuat pendapat bahwa pada proses biosorpsi logam oleh biomassa ganggang *S. Subsalsa* dominan melalui proses biosorpsi secara kimia dibanding biosorpsi secara fisika, dimana pemanasan pada interval suhu 40-120° C relatif tidak menyebabkan terjadinya perubahan kimia pada biosorben dan kemungkinan yang terjadi adalah perubahan fisika, seperti perubahan ukuran pori-pori biosorben.



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

### 3.5 Pengaruh Waktu Kontak

Pengaruh waktu kontak pada biosorpsi masing-masing ion  $Cr^{3+}$  dan  $Cr^{6+}$  oleh biomassa ganggang *S. Subsalsa* seperti pada Gambar 6.



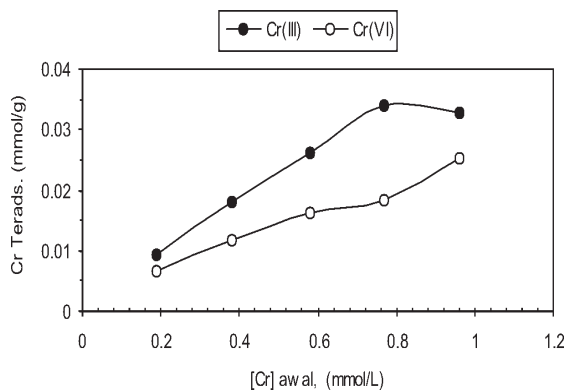
Gambar 6. Laju Biosorpsi Logam oleh Biomassa ganggang *Subsalsa sp* (untuk 0,5 g biomassa / 25 mL larutan, 60 menit)

Berdasarkan data yang diperoleh terlihat bahwa proses biosorpsi relatif cepat dimana untuk masing-masing ion  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  selama selang waktu 30 menit terserap sekitar 95,7%; dan 86,5% dari jumlah total logam yang terserap. Serapan relatif konstan setelah 30 menit kontak dengan biosorben, hal ini memperlihatkan bahwa proses biosorpsi telah mencapai keadaan setimbang. Setelah kesetimbangan tercapai, jumlah ion logam yang terserap secara signifikan tidak berubah dengan waktu.

### 3.6 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  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  terhadap daya serap biomassa ganggang *S. subsalsa* ditampilkan pada Gambar 7.

Dari data yang diperoleh terlihat bahwa jumlah masing-masing  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  dalam bentuk  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  yang teradsorpsi meningkat relatif tajam seabdng dengan bertambahnya konsentrasi larutan logam yang dikontakkan dengan biomassa ganggang *S. subsalsa*. Biosorpsi maksimum untuk masing-masing ion  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  biosorpsi maksimum terjadi pada konsentrasi sekitar 50 mg/L (0,96 mmol/L) dengan kapasitas serapan masing-masing 1,77 mg (0,034 mmol) dan 1,31 mg (0,025 mmol) per gram biomassa.

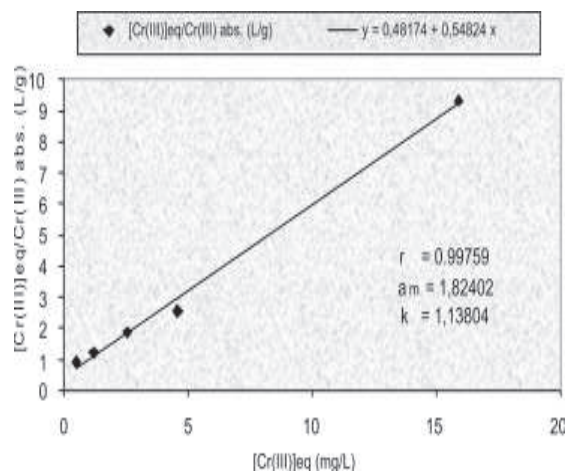


Gambar 7. Pengaruh konsentrasi larutan kation logam terhadap daya serap biomassa ganggang *S. Subsalsa* (untuk 0,5 g biomassa / 25 mL larutan)

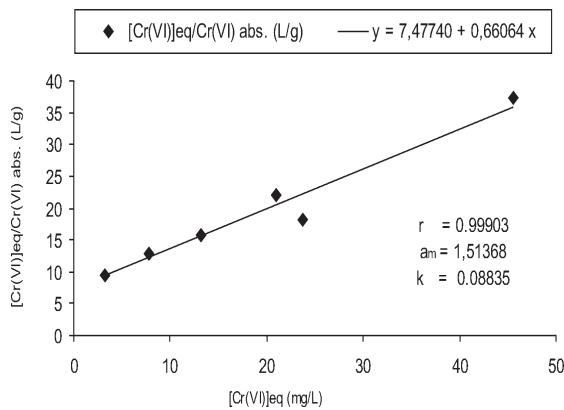
Menggunakan Persamaan *Adsorpsi Isoterm Langmuir* diperoleh kurva linier seperti pada Gambar 8 dan 9, sedangkan nilai koefisien regresi ( $R$ ), konstanta afinitas serapan ( $k$ ), dan kapasitas serapan maksimum ( $a_m$ ) untuk masing-masing logam terdapat dalam Tabel 1. Dari data yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa biosorpsi masing-masing ion  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Cr}^{6+}$  memenuhi persamaan adsorpsi isoterm Langmuir, dan reaksi antara kation logam yang diteliti dengan biomassa ganggang hijau *S. Subsalsa berorde satu*, sehingga konstanta afinitas serapan ( $k$ ) dan kapasitas serapan maksimum ( $a_m$ ) dapat ditentukan. Data yang diperoleh memperlihatkan bahwa konstanta afinitas serapan sesuai dengan urutan  $\text{Cr}^{3+} > \text{Cr}^{6+}$ , sedangkan kapasitas serapan biomassa ganggang hijau *S. Subsalsa* segar, dalam besaran mmol/g adalah  $\text{Cr}^{3+} > \text{Cr}^{6+}$ .

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

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



Gambar 8. Kurva Linieritas Langmuir Biosorpsi Ion Krom (III)



Gambar 9. Kurva Linieritas Langmuir Biosorpsi Ion Krom (VI)

### 3.7 Aplikasi Pada Sampel Limbah

Kemampuan biomassa ganggang hijau *S. Subsalsa* murni dalam proses biosorpsi kation-kation logam dalam larutan diujicobakan untuk memisahkan kation-kation logam yang terdapat dalam larutan sampel limbah 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%.

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

$[L^{x+}]_{awal}$ (mg/L)	$[L^{x+}]_{eq}$ (mg/L)	$L^{x+}_{abs}$ (mg/g)	Efisiensi Penyerapan (%)
12,14(0,233)	5,05	0,35 (0,0067)	58,40

Dari data pada tabel 2 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.

### 4.8 Simpulan dan Saran

Makromolekul penyusun biomassa ganggang 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.



- Chergui, A., Bakhti M.Z., Chahboub, A., Haddoum, S., Selatnia, A. and Junter, G.A., 2007. Simultaneous biosorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  from aqueous solution by *Streptomyces rimosus* biomass, *Desalination*, 206: 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*, Vol 29(5): 773-778
- Crist, R.H., Oberhonsel, K. dan 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): 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: 4311-4330
- Deng, S. and Ting YP., 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): 8490-8496
- Esmaeili, 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*, Vol. 18, No. 4 : 587-592.
- Gadd, G. M., 1990. Biosorption, *Chemistry & Industry*, 13: 421-426.
- Gadd, G. M. and White, C. 1993. Microbial Treatment of Metal Pollution a Working Biotechnology ?, *Tibtech*, 11: 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) : 407-14.
- 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): 317-323.
- 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 : 5297-5304
- 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, 1933-1939.
- Mawardi, Sugiharto, E. Mudjiran dan Prijambada, Irfan D., 1997. Biosorpsi Timbal(II) Oleh Biomassa *Saccharomyces cerevisiae*, *Berkala Penelitian Pasca Sarjana (BPPS)-UGM*, 10 (2C), 203-213
- Mawardi, E., Munaf, S., Kosela, W. dan Wibowo. 2008. Kajian Biosorpsi Kation Timbal (II) Oleh Biomassa Ganggang Hijau *Spirogyra subsalsa*. *Saintek*, X (2): 163168.
- Mawardi, 2011. Biosorpsi Kation Tembaga (II) dan Seng (II) oleh Biomassa Alga Hijau *Spirogyra subsalsa*. *Biota* Vol. 16 (2): 269-277
- Michalak, I., Zielinska, A., Chojnacka, K. and Matula, J., 2007. Biosorption of Cr(III) by Microganggange and Macroganggange: Equilibrium of the Process, *American Journal of Agricultural and Biological Sciences*, Vol. 2 (4): 284-290
- Ngwenyaa, B.T, Tournay, J., Magennisa, M., Kapetasa, L., Olive, V., 2010. A surface complexation framework for predicting water

- purification through metal biosorption, *Desalination*, 248 (1-3): 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 : 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 : 1356-1364.
- Preetha, B., and Viruthagiri, T., 2005. Biosorption of Zinc(II) by *Rhizopus arrhizus*: equilibrium and kinetic modeling, *African Journal of Biotechnology*, 4 : 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, 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.
- Wang, J. and Chen, C., 2006. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnology Advances*, 24(5): 427-451
- 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) : 309-314