LAPORAN PENELITIAN
HIBAH BERSAING PERGURUAN TINGGI XV TAHUN I
TAHUN ANGGARAN 2008

MILIK PERPUSTAKAAN
UNIV. NEGERI PADANG

STUDI BIOSORPSI LOGAM-LOGAM BERAT DALAM REAKTOR YANG MEMANFAATKAN BIOMASSA ALGA HIJAU (CHLOROPHYTA) SEBAGAI BIOSORBEN

Ketua Peneliti

Dr. Mawardi, M.Si

Dibiayai olah
Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional
Sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Hibah Penelitian
Nomor : 006/SP2H/PP/DP2M/III/2008
Tanggal : 6 Maret 2008

FAKULTAS MATEMATIKA DAN IPA
UNIVERSITAS NEGERI PADANG
November, 2008 metals

MILIK PERPUSTAKAAN UNIV. NEGERI PADANG
DITERIMA TGL. : 16-12-2008
SUMBER/HARGA : HD /
KOLEKSI : P1
No. INVENTARIS : 241/HD/2008-S1(1)
KLASIFIKASI : 546.3 Maw S1

HALAMAN PENGESAHAN LAPORAN TAHUN I
HIBAH BERSAING

1. Judul Penelitian : Studi Biosorpsi Logam-Logam Berat Dalam Reaktor Yang Memanfaatkan Biomassa Alga Hijau (Chlorophyta) Sebagai Biosorben

2. Ketua Peneliti
   a. Nama Lengkap : Dr. Mawardi, M.Si.
   b. Jenis Kelamin : Laki-laki
   c. NIP : 131 851 510
   d. Jabatan Fungsional : Lektor
   e. Jabatan Struktural : -
   f. Bidang Keahlian : Kimia Analisis
   g. Fakultas/Jurusan : FMIPA/ Ilmu Kimia
   h. Perguruan Tinggi : Universitas Negeri Padang
   i. Tim Peneliti

NAMA	BIDANG KEAHLIAN	FAKULTAS/ JURUSAN	PERGURUAN TINGGI
1. Prof. Edison Munaf, M.Eng	Kimia analisis	FMIPA/ Kimia	Univ. Andalas
2. Dr. Widayanti Wibowo	Kimia permukaan	FMIPA/ Kimia	Univ. Indonesia

3. Pendanaan dan Jangka waktu penelitian :
   Jangka waktu penelitian yang diusulkan : 3 (tiga) tahun
   Biaya total yang diusulkan : Rp. 150.000.000,-
   Biaya yang disetujui tahun I : Rp. 40. 000.000,-

Padang, 15 November 2008
Ketua Peneliti,

Dr. Mawardi, M.Si
NIP. 131 851 510

Mengetahui :
Dekan FMIPA UNP,

Drs. Nurasrul, M.A
NIP. 130 526 481

Menyetujui,
Ketua Lembaga Penelitian.

Prof. Dr.H. Anas Yasin, M.A.
NIP. 130 365 634

RINGKASAN

STUDI BIOSORPSI LOGAM-LOGAM BERAT DALAM REAKTOR YANG MEMANFAATKAN BIOMASSA ALGA HIJAU (CHLOROPHYTA) SEBAGAI BIOSORBEN [1].

(Mawardi [2], Edison Munaf [3], Widayanti Wibowo [4], 2008; 55 Halaman)

Biosoarpsi didefenisikan sebagai proses biosorpsi ion logam yang tidak bergantung pada metabolisme oleh biomaterial yang terutama terjadi melalui mekanisme kimia-fisika seperti pertukaran ion, pembentukan kompleks dan adsorpsi. Mikroorganisme, seperti alga, bakteri, jamur, dan ragi dapat secara efisien meng-akumulasi logam-logam berat dan radionuklida dari lingkungan luarnya.

Proses biosorpsi melibatkan gugus fungsional seperti karboksilat, tiolat, fosfat, amina, hidroksida, imidazol, yang dapat membentuk koordinasi dengan kation logam, melalui pasangan elektro bebas. Pembentukan kompleks tergantung pada beberapa hal yaitu kemampuan fungsi dalam makromolekul untuk berinteraksi membentuk kelat, kemampuan kation untuk berkompetisi dengan proton, baik yang berasal dari ligan atau larutan, daya mempolarisasi kation. Suatu kation dengan daya polarisasi yang tinggi merupakan pusat muatan positif berkerapatan tinggi, sehingga interaksi yang terjadi lebih kuat. Ligan yang mempunyai atom donor dengan keelektronegatifan tinggi bersifat basa keras, sedangkan ligan dengan atom donor yang mudah terpolarisasi adalah basa lunak.

Dalam penelitian ini dipelajari komposisi unsur penyusun dan gugus fungsi yang terkandung dalam biomassa, proses biosorpsi beberapa kation logam yaitu Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}dan Cr^{6+} dalam larutan, menggunakan biomassa alga hijau *Cladophora fracta.* Alga yang digunakan diperoleh dari sungai Batang Air Dingin Kota. Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mempelajari kapasitas serapan maksium, sifat selektifitas dan pertukaran ion, peranan gugus fungsi serta kinetika reaksi biosorpsi. Konsentrasi logam dalam larutan ditentukan dengan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA). Jumlah logam yang terserap yang dinyatakan sebagai berat (mg) logam yang terserap per berat (g) biosorben yang digunakan.

Berdasarkan spektra spektroskopi FTIR dan kompsisi unsur penyusun biomassa di atas dapat disimpulkan bahwa makromolekul penyusun biomassa alga hijau *C. fracta* murni mengandung gugus-gugus karboksilat, amina, amida, amino, karbonil dan

hidroksil, disamping adanya senyawa silikon, belerang dan fosfor. Hasil penelitian menunjukkan bahwa efektifitas biosorpsi sangat dipengaruhi oleh konsentrasi awal larutan. Biosorpsi logam meningkat secara linier sebagai fungsi dari konsentrasi awal logam sampai konsentrasi logam. Perhitungan dengan Persamaan Isoterm Langmuir diperoleh kapasitas serapan maksimum biomassa alga *C. fracta* untuk masing-masing kation Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+} dan Cr^{6+} berturut-turut adalah 4,73 mg; 5,08 mg; 13,39 mg; dan 3,66 mg per gram biomassa kering. Hasil yang diperoleh memperlihatkan sifat selektifitas dan terjadinya pertukaran kation dalam biomassa alga hijau *C. Fracta* yang digunakan sebagai biosorben.

Kinetika biosorpsi kation Cu (II) oleh *C. fracta* memenuhi hukum laju berorde satu-semu dengan konstanta laju orde satu-semu (k) sebesar 5,7575 x 10^{-3} min^{-1} untuk biomassa murni dan 4,8363 x 10^{-3} min^{-1} untuk biomassa yang telah dimodifikasi. Pengaruh suhu pada biosorpsi kation Cu (II) oleh biomassa *C. fracta* pada suhu 30-40 °C tidak begitu signifikan. Suhu 40 °C-70 °C biosorpsi meningkat walaupun peningkatannya sedikit. Energi aktivasi pada biosorpsi kation Cu (II) oleh biomassa *C. fracta* sebesar 14,718 $kJmol^{-1}$ pada biomassa murni dan sebesar 101,538 $kJmol^{-1}$ pada biomassa yang telah dimodifikasi.

---

[1] Dibiayai olah Direktorat P3M, Dirjen Dikti Depdiknas dengan kontrak:
Nomor : 006/SP2H/PP/DP2M/III/2008 Tanggal : 6 Maret 2008
[2] Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang
[3] Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas
[4] Jurusan Kimia FMIPA Universitas Indonesia

SUMMARY

STUDY OF BIOSORPTION OF HEAVY METALS IN REACTOR USING GREEN ALGAE (Chlorophyta) BIOMASS AS BIOSORBENT [1)]

(Mawardi [2)], Edison Munaf [3)], Widayanti Wibowo [4)], 2008; 55 pages)

Biosorption may be defined as the process of metabilism-independent binding or adsorption of metal ion from solution by biological material (biomass), which occurs mainly by physico-chemical mechanisms such as ion exchange, complexation and adsorption. Microorganisms including algae, bacteria, fungi and yeast can efficiently accumulated heavy metals and radionuclide from their external environment.

Metals uptake by biological materials are believed to occurs through sorption process involving the functional groups associated with biopolymers protein, nucleic acids, polysaccharides, lignin and other biopolymers found in the cell or cell walls, all provide sites at which metal ions will bind. The functional group as well as negatively charged groups such as carboxyl ate, thiolate or phosphate and groups such as amine, hydroxide, imidazole function which coordinate to the metal centre through lone pairs of electrons. The complexion power of a metal ion depends upon its polarizing power that is, on the charge/radius ratio of the ion. A cation of high polarizing power is a centre of high density of positive charge with resulting strong interaction. Ligands with highly electronegative donor atoms are hard bases, while ligands with polarizable donor atoms are soft. As a general rule, hard cations (or acids) form most stable complexes with hard ligands (or base) while soft acids form most stable complexes with soft bases.

In this research was studied utilization of green algae *Cladophora fracta* biomass for biosorbent heavy metal ions, specially Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}dan Cr^{6+} cations. Green algae *C. fracta* biomass, that was take from Batang Air Dingin River, Padang City. The works were conducted to study the possibility of the using of biomass to remove the toxic metals from liquid industrial wastes.

Metal concentration in solution was measured by Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). Moreover, the degrees of biosorption in biomass were calculated by the difference between the metal concentration in the solution before and after the interaction.

Affect of initial cations concentration become the dominant factor, since the cations uptake became constant with respect to the initial cations concentration. The Langmuir adsorption isotherms were used to fit the experimental data. The maximum biosorption capacity was estimated to be close 4,73 mg; 5,08 mg; 13,39 mg; dan 3,66 mg per gram dry biomass.

It has been found that metals biosorption (Ca^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, and Ag^{+}) by green algae *C. fracta* biomass is selective and, in some cases, competitive. Also, the mechanism involved in biosorption resulted ion exhange between cation metals, as counters ions present in the biomass and heavy metals ions and proton taken up from eluen.

---

[1] Dibiayai olah Direktorat P3M, Dirjen Dikti Depdiknas dengan kontrak nomor: Nomor : 006/SP2H/PP/DP2M/III/2008 Tanggal : 6 Maret 2008
[2] Department of Chemistry Faculty of Science State University Padang
[3] Department of Chemistry Faculty of Science Andalas University Padang
[4] Department of Chemistry Faculty of Science Indonesia University Jakarta

PENGANTAR

Kegiatan penelitian mendukung pengembangan ilmu serta terapannya. Dalam hal ini, Lembaga Penelitian Universitas Negeri Padang berusaha mendorong dosen untuk melakukan penelitian sebagai bagian integral dari kegiatan mengajarnya, baik yang secara langsung dibiayai oleh dana Universitas Negeri Padang maupun dana dari sumber lain yang relevan atau bekerja sama dengan instansi terkait.

Sehubungan dengan itu, Lembaga Penelitian Universitas Negeri Padang bekerjasama dengan Direktorat Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat, Ditjen Dikti Depdiknas dengan surat perjanjian kerja Nomor : 006/SP2H/PP/DP2M/III/2008 Tanggal 6 Maret 2008, dengan judul ***Studi Biosorpsi Logam-logam Berat Dalam Bioreaktor Yang Memanfaatkan Biomassa Alga Hijau Sebagai Biosorben***

Kami menyambut gembira usaha yang dilakukan peneliti untuk menjawab berbagai permasalahan pembangunan, khususnya yang berkaitan dengan permasalahan penelitian tersebut di atas. Dengan selesainya penelitian ini, Lembaga Penelitian Universitas Negeri Padang telah dapat memberikan informasi yang dapat dipakai sebagai bagian upaya penting dalam peningkatan mutu pendidikan pada umumnya. Di samping itu, hasil penelitian ini juga diharapkan memberikan masukan bagi instansi terkait dalam rangka penyusunan kebijakan pembangunan.

Hasil penelitian ini telah ditelaah oleh tim pembahas usul dan laporan penelitian, kemudian untuk tujuan diseminasi, hasil penelitian ini telah diseminarkan ditingkat nasional. Mudah-mudahan penelitian ini bermanfaat bagi pengembangan ilmu pada umumnya, dan peningkatan mutu staf akademik Universitas Negeri Padang.

Pada kesempatan ini, kami ingin mengucapkan terima kasih kepada berbagai pihak yang membantu pelaksanaan penelitian ini. Secara khusus, kami menyampaikan terima kasih kepada Direktur Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat, Ditjen Dikti Depdiknas yang telah memberikan dana untuk pelaksanaan penelitian ini. Kami yakin tanpa dedikasi dan kerjasama yang terjalin selama ini, penelitian ini tidak akan dapat diselesaikan sebagaimana yang diharapkan dan semoga kerjasama yang baik ini akan menjadi lebih baik lagi di masa yang akan datang.

Terima kasih.

Padang, Nopember 2008
Ketua Lembaga Penelitian
Universitas Negeri Padang,

Prof.Dr.H. Anas Yasin, M.A.
NIP. 130365634

PRAKATA

Puji syukur pada Allah SWT karena berkat izin dan rahmatNya penelitian tahun pertrama Hibah Bersaing yang berjudul "Studi Biosorpsi Logam-Logam Berat Dalam Reaktor Yang Memanfaatkan Biomassa Alga Hijau (Chlorophyta) Sebagai Biosorben". telah dapat dilaksanakan.

Penelitian ini dapat dilakukan berkat bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu Peneliti mengucapkan terima kasih kepada :

1. Direktorat Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat, Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi yang telah membiayai penelitian ini.
2. Ketua Jurusan Kimia dan Kepala Laboratorium Kimia FMIPA Universitas Negeri Padang.
3. Ketua Lembaga Penelitian Universitas Negeri Padang beserta staf
4. Semua pihak yang telah ikut membantu sehingga terlaksananya penelitian ini.

Mudah-mudahan hasil penelitian ini dapat bermanfaat untuk pengembangan Ilmu Pengetahuan dan Teknologi umumnya, dan bidang Kimia Analisis Lingkungan khususnya.

Padang, Oktober 2008

Tim Peneliti

DAFTAR ISI

Halaman

LEMBARAN IDENTITAS DAN PENGESAHAN i

RINGKASAN ii

SUMMARY iv

PRAKATA vi

DAFTAR ISI vii

DAFTAR TABEL ix

DAFTAR GAMBAR x

DAFTAR LAMPIRAN xi

BAB I PENDAHULUAN 1

1.1 Subjek Penelitian 1

1.2 Lokasi Penelitian 1

1.3 Hasil Yang Diharapkan 1

BAB II TINJAUAN PUSTAKA 2

2.1 Biomaterial Sebagai Biosorben Ion Logam 2

2.2 Alga Hijau *Cladophora fracta* 8

2.3 Biosorpsi 9

2.4 Energi Aktifasi 13

2.5 Zat Pemodifikasi Gugus Fungsi 13

BAB III TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN TAHUN I 15

BAB IV. METODA PENELITIAN 16

3.1 Penelitian Secara Umum 16

3.2 Tahapan Penelitian 16

3.3 Analisis Kandungan Logam 16

3.4 Penyiapan Biomassa 17

3.5 Perlakuan Penelitian Dengan Sistim Bacth 17

3.6 Perlakuan Penelitian Dengan Sistim Kontinu 18

3.7 Aplikasi Pada Sampel Limbah dan Faktor Pemekatan 18

3.8 Teknik Analisa Data..... 18

BAB V. HASIL DAN PEMBAHASAN 20

BAB VI KESIMPULAN DAN SARAN 46

DAFTAR PUSTAKA 48

LAMPIRAN .....

DAFTAR TABEL

Halaman

Tabel 3.1 Klasifikasi Asam-Basa Keras dan Lunak 10

Tabel 5.1 Nilai koefisien regresi, konstanta afinitas 24

Tabel 5.2 Data Biosorpsi Kation Logam dari Sampel Limbah 25

DAFTAR GAMBAR

Halaman

Gambar 3.1 Grafik Kurva Adsorpsi Isoterm Langmuir 12

Gambar 5.1 Analisis EDX biomassa 20

Gambar 5.2 Spektra FTIR Biomassa..... 21

Gambar 5.3 Daya Serap biomassa pada berbagai konsentrasi 23

Gambar 5.4. Pertukaran kation Pb^{2+} dan Ca^{2+}..... 27

Gambar 5.5 Pengaruh eluen terhadap desorpsi kation 30

Gambar 5.6 Pengaruh pH terhadap pertukaran kation 32

Gambar 5.7. Pertukaran kation Pb^{2+} dan Cu^{2+}..... 34

Gambar 5.8. Pertukaran kation Pb^{2+} dan Ag^{+}..... 36

Gambar 5.9 Peran Gugus karboksil dalam biosorpsi 37

Gambar 5.10 Kurva Linieritas Langmuir Biosorpsi Cu^{2+} ..... .40

Gambar 5.11 Kinetika Biosorpsi Cu^{2+} 41

Gambar 5.12 Pengaruh suhu kontak pada biosorpsi Cu^{2+} 43

Gambar 5.13 Kurva Linieritas ln K vs 1/T pada biosorpsi Cu^{2+} 44

BAB I
PENDAHULUAN

1.1 Subjek Penelitian

Subjek penelitian ini adalah biomassa alga hijau (Chlorophyta), terutama *Cladophora fracta sp*, yang banyak ditemukan di perairan air tawar, baik sungai atau kolam. Berdasarkan penelitian pendahuluan yang telah dilakukan, ditemukan bahwa biomassa ini berpotensi digunakan sebagai biosorben, terutama untuk logam-logam berat yang terdapat dalam larutan. Logam yang diteliti dibatasi pada logam timbal (II), tembaga(II), krom(III) dan krom(VI). Pemilihan logam didasari oleh klasifikasi logam sebagai asam menurut teori Lewis, yang pada pembentukan senyawa kompleks, logam diklasifikasikan sebagai bersifat asam keras, intermediet dan asam lunak.

1.2 Lokasi Penelitian

Kegiatan penelitian ini berlokasi di Laboratorium Kimia Analitik FMIPA UNP , Laboratorium *Center For Materials Processing And Failure Analysis* (CMPFA) dan Teknik Metalurgi FT Universitas Indonesia

1.3 Hasil yang ditargetkan

Hasil yang ditargetkan pada tahun pertama: analisis komposisi unsur penyusun biomassa (data EDX), identifikasi gugus fungsi yang terkandung dalam biomassa (FTIR), kapasitasa serapan biosorben pada kondisi optimum terhadap masing-masing logam timbal (II), tembaga(II), krom(III) dan krom(VI) serta konstanta afinitas serapan (persamaan isoterm Langmuir), penentuan energi aktifasi biomassa dan karaterisasi sifat pertukaran ion biomassa sebagai biosorben.

BAB II.
TINJAUAN PUSTAKA.

2.1 Biomaterial Sebagai Biosorben Ion Logam Dalam Larutan.

Dalam uraian berikut dikemukakan penelitian-penelitian terdahulu tentang biosorpsi logam-logam berat dengan memanfaatkan biomaterial, seperti biomassa alga dan ragi sebagai biosorben, diantaranya :

Strandberg dkk.(1981), telah meneliti penyerapan uranium oleh biomassa *S. cerevisiae* dan *Pseudomonas aeruginosa*. Dilaporkan bahwa uranium terserap pada bagain luar dinding sel *S. cerevisiae sp.* Laju dan jumlah serapannya dipengaruhi oleh pH larutan awal dan suhu. Penyerapan oleh *P. aeruginosa* terjadi pada intraselular dan tidak dipengaruhi oleh lingkungan. Uranium yang ter-serap oleh sel mikroorganisme mencapai 10 sampai 15% dari berat kering sel, tetapi hanya sekitar 32% dan 40% dari keseluruhan masing-masing populasi sel *S. cerevisiae* dan *P. aeruginosa* yang ditempati oleh uranium. Penyerapan uranium oleh biomassa *S. cerevisiae* tidak dipengaruhi oleh proses metabolisme sel, serapan maksimum diperoleh pH antara 3,0 dan 4,0. Laju penyerapan meningkat pada suhu antara 20°C dan 50°C. Adanya asam-asam amino dikarboksilat seperti asam glutamat dan asam aspartat di dalam larutan, menurunkan penyerapan uranium oleh *S. cerevisiae* secara tajam. Keberadaan kation divalen, diantaranya kation Ca^{2+}, mempengaruhi penyerapan uranium. Keberadaan kation K^{+} tidak mempengaruhi serapan. Disamping itu diperoleh fakta bahwa uranium membentuk kompleks dengan polimer fosfomanan khamir dan ditemukan bahwa kapasitas pengompleksan uranium tergantung pada kandungan fosfat dalam polimer fosfomanan dimaksud.

Zhao dkk. (1994), telah meneliti pengaruh beberapa perlakuan pada serapan ion-ion logam dalam larutan oleh biomassa alga a *E. bicyclis* dan *G. contera*. Hasil penelitian memperlihatkan bahwa pada umumnya dalam 15 atau 30 menit sudah tercapai serapan maksimum. Perlakuan pada suhu sampai 60°C hanya sedikit mempengaruhi serapan. Penambahan NaOH pada alga *E. bicyclis* dan *G. contera* meningkatkan penyerapan Pb, Cu, Zn dan Cd. Penambahan asam nitrat sampai dengan 1 M meningkatkan penyerapan Au, Ag dan Hg.

Volesky dan May Phillips (1995), telah meneliti penyerapan beberapa logam berat dan radionuklida oleh biomassa *Saccharomyces cerevisiae*. Hasil penelitian mereka memperlihatkan bahwa penyerapan uranium, seng dan tembaga terjadi pada pH optimum 4-5. Biomassa ragi industri fermentasi mati menyerap 0,58 mmol U/g, sedangkan biomassa ragi industri roti mati menyerap kira-kira 0,56 mmol U/g. Penyerapan uranium berlangsung cepat, dimana kira-kira 60% dari nilai penyerapan akhir terjadi saat 15 menit pertama waktu kontak.

Ramelow dkk. (1996), mempelajari kinetika ikatan logam dengan beberapa biomassa alga laut, diantaranya *Sargassum* dan biomassa diamobilisasi dalam suatu matriks polimer, seperti polisulfona, politenis sulfide dan kopolimer stirena-divenil benzena. Hasil penelitian mereka memperlihatkan bahwa ion tembaga dan timbal terserap sepuluh kali lebih besar pada sistim polisulfona-biomassa dibandingkan sistim polisulfona saja. Biomassa alga dapat diamobilisasi dalam suatu matriks polimer dan dikemas dalam kolom dan efisien digunakan sebagai penukar ion.

Torresdey dkk, (1996) telah meneliti penyerapan beberapa logam berat seperti kadmium(II), krom(III), krom(VI), timbal(II), dan seng oleh biomassa Medicagosativa (alfalfa). Hasil penelitian yang dilaporkan bahwa pH optimum 5, waktu kontak 5 menit dan jumlah ion logam Cd, Cr(III), Pb, dan Zn yang terserap per gram biomassa masing-masing 7,1 mg, 7,7 mg, 43 mg dan 4,9 mg, sedangkan Cr(VI) tidak terserap. Affinitas serapan untuk Cr(III), Pb, dan Zn melebihi 90% sedangkan Cd(II) lebih dari 90%.

Mawardi dkk., (1997), telah meneliti penyerapan biomassa *Saccharomyces cerevisiae* terhadap logam timbal(II) dan membandingkannya dengan daya serap biomassa *Aspergillus Niger*. Hasil penelitian memperlihatkan bahwa serapan biomassa hidup dan mati tidak berbeda secara berarti. Proses penyerapan berlangsung cepat, dimana kira-kira 86% dari total serapan terjadi pada 10 menit pertama waktu kontak. Penyerapan meningkat dengan tajam pada jangka pH 3,0 dan 4,0 dan penyerapan meningkat secara linier sebagai fungsi dari konsentrasi awal ion timbal(II) sampai 40 mg/L. Kapasitas serapan maksimum yang diperoleh adalah 33,04 mg Pb/g.

Kapoor dan Viraraghavan (1998), telah meneliti pengaruh perlakuan pendahuluan biomassa *Aspergillus niger* terhadap biosorpsi timbal, kadmium, tembaga dan nikel. Perlakuan pendahuluan biomassa *A. niger* hidup menggunakan sodium hidroksida, formaldehid, dimetil sulfoksida dan detergen menghasilkan perbaikan yang signifikan dalam biosorpsi timbal, kadmium dan tembaga dibanding dengan sel *A. niger* hidup, sebaliknya, mengurangi biosorpsi nikel dibanding dengan sel *A. niger* hidup.

Sing dan Yu (1998), telah meneliti adsorpsi kation tembaga(II) dalam larutan dengan pelet miselium *Phanerochaete chrysosporium,* untuk mempelajari pengaruh konsentrasi logam, pH, pelarut organik dan kation sejenis. Kapasitas adsorpsi maksimum tembaga dari miselium jamur diperkirakan dengan model Langmuir, yaitu 3,9 mmol Cu per gram miselium kering dibandingkan dengan 1,04 mmol Cu per gram resin penukar ion bersifat asam kuat. Miselim hidup juga memperlihatkan afinitas yang tinggi terhadap tembaga dalam larutan encer. Koefisien distribusi adsorpsi (K) dipertahankan dalam nilai konstan, yaitu sekitar 1,6 liter per gram adsorben dalam larutan di atas 100 mg Cu/l. Adsorpsi dan desorpsi tembaga pada miselium jamur mudah diulang dengan mengatur pH. Pelarut organik sedikit berpengaruh positif terhadap kapasitas adsorpsi tembaga dari biomassa hidup.

Lee dan Volesky, (1999) telah meneliti kapasitas serapan biomassa *Sargassum fluitans* yang diperlakukan dengan NaOH terhadap daya serapnya pada logam tembaga dan aluminium. Tembaga dan aluminium maksimum yang terserap, dihitung dengan persamaan Isoterm Langmuir, diperoleh masing-masing 1,54 mmol/g dan 3,75 mmol/g pada pH 4,5. Sedangkan pada pH 3 tembaga dan aluminium yang terserap masing-masing 1,35 mmol/g dan 1,58 mmol/g.

Schneider dan Rubio (1999), telah meneliti pembuangan ion logam berat menggunakan biomassa *macruiphytes* perairan. Kontak antara biomassa dengan larutan dengan sisitim batch dan aliran sinambung dalam kolom terkemas lapik (*packed bed column)*, dalam skala laboratorium. Hasil yang diperoleh memperlihatkan bahwa biomassa mati dari *Potamogeton lucens, Sivinia herzogii,* dan *Eichhornia crassisipes* , merup[akan biosorben yang baik untuk Cr(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) dan Pb(II). Mekanisme penyerapan terutama karena reaksi

penukar ion antara ion logam dan gugus penukar kation lemah pada permukaan biosorben

Mawardi, (2000), telah meneliti biosorpsi logam timbal(II) oleh biomassa alga hijau yang merupakan campuran dari spesies *Oedogaonium gigantium* dan *Cladophora glomerata* mati. Hasil penelitian memperlihatkan bahwa kira-kira 63,6% dari total serapan terjadi pada 2,5 menit pertama waktu kontak. Penyerapan meningkat dengan tajam pada jangka pH 2,0 dan 3,0 dan penyerapan meningkat secara linier sebagai fungsi dari konsentrasi ion timbal(II) sampai 200 mg/L. Kapasitas serapan maksimum yang diperoleh adalah 19,53 mg Pb/g. Keberadaan masing-masing kation Ca^{2+}, Cu^{2+} dan Ag^{+} bersama-sama dengan kation Pb^{2+} dalam larutan menyebabkan turunnya jumlah logam timbal yang terserap masing-masing sekitar 4,8%; 14,9% dan 6,5% dari jumlah maksimum serapan, sedangkan pengaruh perlakuan biomassa dengan reagen pemodifikasi asetat anhidrida, glikol dan metanol 99,9% masing-masing menyebabkan berkuruangnya jumlah logam timbal yang terserap oleh biomassa masing-masing sekitar 12,8%; 45,20% dan 30,90% dari jumlah maksimum serapan.

Sudha Bai dan Abraham (2001), telah meneliti kemampuan penyerapan bubuk biomassa *Rhizopus nigricans* pada kondisi optimum. Pengaruh pH larutan, pengadukan, konsentrasi krom(VI), takaran biomassa, waktu kontak, suhu dan ukuran partikel biomassa telah dipelajari. pH optimum biosorption Cr(VI) 2,0. Persentase adsorpsi tertinggi pada konsentrasi awal ion Cr yang lebih rendah. Lebih dari 75% ion terserap dalam 30 menit kontak dan maksimum setelah 8 jam. Kapasistas adsorpsi meningkat dengan meningkatnya suhu dan kecepatan pengadukan, yang kondisi optmum diperoleh pada 45°C dan 120 rpm. Persamaan isoterm Freundlich dan Langmuir digunakan untuk mengevaluasi data dan konstanta regresi. Nilai konstanta laju adsorpsi (K_{ad}) dihitung dari perbedaan konsentrasi ion Cr awal dan terserap, yang didapati lebih tinggi pada konsentarsi ion logam lebih rendah (100 mg/l).

Kogej dan Pavko (2001), telah meneliti biosorpsi timbal dari larutan, yang dilakukan dalam suatu reaktor tank perendaman yang dilengkapi pengaduk. dan suatu kolom kontinu beralas yang dikemas dengan tujuan menguji karakteristik

proses dalam skala laboratorium. Sebagai biosorben digunakan biomassa yang teramobilisasi langsung berbentuk pelet spiral dari jamur *Rhizopus nigricans*. Dalam tang reaktor perendaman dipelajari pengaruh konsentrasi awal timbal dan kapasitas serapan biomassa. Kajian proses kontinu dalam kolom yang dikemas bersifat sebagai fungsi dari laju alir dan tingggi bed biosorben. Logam yang terserap pada kedua tipe reaktor dibandingkan untuk menghitung kapasitas serapan maksimum, sehingga efisiensi proses dapat diperkirakan.

Saitoh dkk (2001), telah meneliti konstribusi gugus fungsional karboksilat, amino dan thiol yang terdapat pada biomassa *Chlorella*, dalam menyerap logam. Dalam penelitian digunakan 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiamida hidroklorida (EDC), glutaraldehid dan N-maleimida sebagai *blocking agent*, masing-masing untuk gugus asam karboksilat, gugus amina dan tiol.

Cossich, dkk, (2002), telah meneliti proses biosorpsi kromium oleh biomassa rumput laut *Sargassum* sp. dalam sistem batch. Parameter yang diteliti adalah pengaruh ukuran partikel, pH larutan dan suhu kontak. Hasil yang diperoleh memperlihatkan bahwa pH larutan sangat mempengaruhi kapasitas biosorpsi, sedangkan ukuran partikel biomassa tidak mempengaruhi laju penyerapan dan kapasitas serapan. .

Barros dkk (2003), telah meneliti factor-faktor dan optimasi penyerapan logam kadmium menggunakan biomassa *Aspergillus niger*, yaitu pengaruh pH, waktu, konsentrasi biomassa dan konsentrasi logam terhadap laju penyerapan. Hasil optimum yang diperoleh adalah pH 4,75, konsentrasi biomassa 1,7 g/L, dan konsentrasi logam bervariasi antara 5 dan 10 mg/L. Proses biosorpsi berhasil digunakan untuk menyerap logam berat dari air limbah industri minyak.

Antunes dkk (2003), telah meneliti penyerapan ion tembaga dari larutan menggunankan biomassa *Sargassum sp.* dengan sistim batch. Parameter yang diteliti adalah pengaruh pH awal, laju pengadukan, waktu penyerapan, suhu, keadaan setimbang dan konsentrasi ion tembaga. Hasil yang diperoleh pengadukan lebih dari 100 rpm tidak berpengaruh lagi, pH antara 3,0 – 5,0, tidak ada pengaruh pada interval 298 dan 328 K. Model Langmuir merepresentasi proses biosorpsi yang lebih

dari model Freundlich. Proses mengikuti reaksi orde dua dengan energi aktivasi 5,2 kcal/mol. Kapasitas penyerapan 1,48 mmol/g biomassa.

Hadi, dkk (2003), telah meneliti kinetika dan kesetimbangan biosorpsi kadmium oleh sel ragi *Saccharomyces cerevisiae* dan *Kluyveromyces fragilis* dengan sistem batch. Kondisi optimum biosorpsi pada pH 5,0 dan konsentrasi 200 mg/L. Kapasitas maksimum penyerapan yang diperoleh 35 dan 40 mg/g sel masing-masing sel ragi *S. cerevisiae* dan *K. fragilis*.

Chen dan Wang (2004), telah mempelajari sifat kinetika adsorpsi tembaga dalam reaktor sistim *batch* dan sistim lapik-tetap (*fixed bed reactor*). Percobaan adsorpsi isothermal memperlihatkan bahwa kapasitas adsorpsi tembaga oleh butiran karbon aktif meningkat apabila kekuatan ion lebih tinggi. Keberadaan EDTA mengurangi adsorpsi dan kinetika menjadi lebih cepat ketika pH larutan tidak dikendalikan.

Ilhan, dkk (2004), telah meneliti selektivitas biosorpsi ion-ion kromium(VI), timbal(II), dan tembaga(II) dalam limbah cair industri menggunakan bakteri *Staphylcoccus saprophyticus*. Diperoleh pH optimum penyerapan Cr^{6+}, Pb^{2+} dan Cu^{2+} masing-masing 2,0; 4,5 dan 3,5. Penyerapan maksimum untuk masing-masing kation terjadi pada konsentrasi,berturut-turut, 193,66 mg/L; 100 mg/L dan 105 mg/L dengan kation yang terserap masing-masing 88,66 mg/L; 100 mg/L dan 44,94 mg/L.

Chen dan Yang (2005), telah mempelajari pengaruh modifikasi *Sargassum sp.* untuk mencegah lepasnya senyawa organik dan untuk meningkatkan penyerapan logam selama biosorpsi. Dilaporkan bahwa asam, basa, kalsium, formaldehid dan glutaraldehid telah digunakan untuk memodifikasi secara lokal biomassa dan menyebabkan berkurangnya senyawa organik yang lepas.

Horsfall Rnr dan Spiff (2005), telah meneliti pengaruh konsentrasi kation logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} oleh biomassa *Caladium bicolor* dengan sistem batch. Data yang diperoleh diolah dengan persamaan Langmuir dan diperoleh kapasitas serapan maksimum untuk kation Pb^{2+} dan Cd^{2+} masing-masing 49,53 dan 65,50 mg /g biomassa. Perhitungan terhadap energi bebas Gibs, ΔG, menunjukkan bahwa terjadi proses pertikaran ion.

Preetha dan Viruthagiri (2005), telah meneliti proses kinetika dan kesetimbangan biosorpsi seng(II) oleh biomassa jamur *Rhizopus arrhizus*, dengan sistem batch. Kesetimbangan tercapai setelah waktu kontak 120 menit. Data yang diperoleh dianalisa dengan persamaan adsorpsi isoterm Langmuir, Freundlich, Relich-Peterson dan BET (Brunauer Emmett Teller).

Horsfall Jnr dkk. (2006), telah meneliti recovery ion timbal dan kadmium dari biomassa *Caladium bicolor* yang termuat logam, menggunakan larutan eluen asam, basa dan netral. Hasil yang diperoleh memperlihatkan bahwa semekin tinggi konsentrasi eluen semakin besar konsentrasi logam yang diperoleh kembali, dan recovery logam oleh larutan asam lebih baik dari basa dan akuades.

Morais Barros, dkk (2006), telah meneliti proses biosopsi logam nikel dan krom dalam bioreaktor yang dikemas dengan lumpur buangan, secara *fixed packed-bed* Hasil analisis memperlihatkan bahwa absorben menyerap lebih dari 90 % untuk kedua logam. Sistim yang dirancang berfungsi efektif sekitar 20 hari.

Kumar dan Kaladharan (2006), telah meneliti biosorpsi ion kadmium dan timbal dari air yang terkontaminasi menggunakan biomassa ganggang laut *Sargassum wigtii* sebagai biosorben. Hasil yang diperoleh memperlihatkan bahwa maksimum penyerapan pada pH 4-5, selama 30 menit dengan logam yang terserap antara 50 -97 % dari larutan ion multielemen.

Chergui dkk (2007), telah meneliti proses biosopsi ion tembaga(II), seng(II) dan krom(VI) dalam larutan menggunakan biomassa *Streptomyces rimosus*, dengan sistim simultan. Hasil yang diperoleh memperlihatkan bahwa kapasitas serapan biomassa untuk masing-masing kation 30 mg; 27,4 mg dan 26,7 mg per gram biomassa kering.

2.2 Alga *Cladophora fracta*

Alga spesies ***Cladophora fracta sp***, termasuk kelompok alga hijau ***(Clorophyta)***, merupakan mikroalga perifiton berfilamen, yang hidup melekat pada berbagai substratum baik dalam air mengalir maupun dalam air tergenang, dan dapat membentuk hamparan massa alga yang menutupi dasar dan permukaan sungai (Afrizal, dkk., 1999).

Afrizal, dkk. (1999), telah meneliti alga pada tiga sungai di Kota Padang Sumatera Barat. Ditemukan 13 jenis alga yang berasal dari kelompok Chlorophyta. Enam jenis diantaranya mempunyai kelimpahan relatif lebih dari 50%, diantaranya adalah spesies *Ulothrix cylindricum, Spirogyra subsalsa, Oedogaonium gigantium* dan *Cladophora glomerata*. Alga spesies S. *subsalsa* mempunyai ukuran yang besar dan mempunyai daerah penyebaran yang luas, membentuk biomassa berwarna hijau cerah di permukaan kolam dan sungai beraliran tenang (Tjitrosomo, dkk. 1983). Menurut Pritchard dan Bradt (1984), dinding sel Chorophyta 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.

2.3 Biosorpsi

Secara umum terdapat dua jenis penyerapan logam berat oleh mikroorganisme dan organisme yang lebih tinggi, yaitu penyerapan tidak bergantung metabolisme (*metabolism-independent*) atau pengikatan pasif dan penyerapan bergantung metabolisme (*metabolism-dependent*) atau pengikatan aktif (Drake dan Rayson, 1996; Huges dan Pool, 1990). Proses penyerapan yang tidak bergantung pada metabolisme, terjadi pada permukaan dinding sel dan permukaan eksternal lainnya melalui mekanisme kimia dan fisika seperti pertukaran ion, pembentukan komplek dan adsorpsi, secara keseluruhan disebut **biosorpsi** (Gadd and White, 1993).

Penangkapan logam-logam oleh bahan-bahan biologi (biomaterial) diyakini terjadi melalui proses penyerapan yang melibatkan gugus-gugus fungsional yang terikat pada makromolekul permukaan sel seperti protein, polisakarida, lignin, chitin, chitosan, dan biopolimer lain yang terdapat dalam dinding sel biomaterial tersebut. Gugus fungsional dimaksud meliputi gugus-gugus amino, karboksil, karbonil, hidroksil, imidazol, sulfohidril, dan fosfat.

Pembentukan kompleks bergantung pada kemampuan berinteraksi beberapa gugus dalam makromolekul, yang berfungsi sebagai ligan, untuk membentuk khelat

dengan ion logam dan daya mempolarisasi ion logam yang bersangkutan. Daya mempolarisasi ditentukan oleh perbandingan antara muatan dan jari-jari ion logam tersebut. Suatu kation dengan daya mempolarisasi tinggi disenangi oleh ligan sebagai pusat muatan positif berkerapatan tinggi, sehingga menghasilkan interaksi yang kuat.

Pearson dalam Wood dan Wang (1983), mengelompokkan urutan pembentukan kompleks dari ion-ion anorganik atas asam dam basa keras serta asam dan basa lunak.

Tabel 1. Klasifikasi asam dan basa keras dan lunak

Asam keras	Antara	Asam Lunak
H^+, Li^+, Na^+, Be^{+2}, Mg^{+2}, Ca^{+2}, Mn^{+2}, Al^{+3} Cr^{+3}, Co^{+3}, Fe^{+3}, As^{+3}	Fe^{+2}, Co^{+2}, i^{+2} Cu^{+2}, Zn^{+2}, Pb^{+2} Sn^{2+}	Cu^+, Ag^+, Au^+, Ti^+ Hg^{+2}, CH_3Hg^+, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Pd^{2+}
Basa Keras	**Antara**	**Basa Lunak**
H_2O, OH^-, F^-, Cl^-, PO_4^{-3}, SO_4^{-2}, CO_3^{-2}, ROH, RO^-, NO_3^-, NH_3, RNH_2, $CH_3CO_2^-$, R_2O, ClO_4^-	Br^-, NO_2^-, SO_3^{-2} N_3^-, $C_6H_5NH_2$, C_6H_5N, N_2	RSH, $S_2O_3^{-2}$, RS^-, SCN^-, C_2H_4, C_2H_6, H^-, CO, H_2S, CN^-, R_3P, I^- $(RO)_3P$, R_3As

Sumber : Pearson , Frosner dan Wittman, dalam Wood and Wang, 1983

Dalam Tabel 1 ditunjukkan klasifikasi secara biologis dari logam-logam dan ligan-ligan penting yang berinteraksi sebagai asam atau basa keras atau lunak. Ligan yang mempunyai atom donor dengan keelektronegatifan tinggi adalah suatu basa keras, sedangkan ligan dengan atom donor yang mudah terpolarisasi adalah basa lunak. Secara umum, kation-kation keras (asam Lewis) dengan ligan-ligan keras (basa Lewis) akan membentuk kompleks yang stabil, sedangkan asam-asam lunak membentuk kompleks yang sangat stabil dengan basa lunak. Secara umum, kation-kation keras (asam Lewis) dengan ligan-ligan keras (basa Lewis) akan membentuk kompleks yang stabil, sedangkan asam-asam lunak membentuk kompleks yang sangat stabil dengan basa lunak

Penyerapan secara fisika terjadi karena zat yang terserap mempunya jarak yang panjang dan berikatan lemah dengan permukaan penyerap. Gaya yang paling

berperan adalah gaya van der waals dan panas penyerapan kecil dari 35 kJ/mol($-\Delta H^0_{physisorption} < 35$ kJmol^{-1}) (Attard,1998). Penyerapan secara kimia terjadi apabila terbentuk ikatan kimia antara molekul terserap dengan pusat aktif penyerap. Penyerapan secara kimia bisa dikarakteristik dengan perubahan elektron antara zat yang terserap dan zat penyerap. Karena terjadi pemutusan dan pembentukan ikatan maka panas penyerapan yang dihasilkan besar dari 35 kJ/mol($-\Delta H^0_{chemisorption} > 35$ kJmol^{-1}) (Attard dan colin,1998,hal.10). Penyerapan kimia hanya membentuk lapisan tunggal pada permukaan.

Proses penyerapan dapat dinyatakan dengan suatu persamaan kimia. Jika zat terserap adalah suatu gas, persamaan reaksi kesimbangan dapat ditulis :

$$M_{(g)} + B \rightleftharpoons MB \qquad (1)$$

Dengan M adalah gas terserap, B adalah pusat aktif pada permukaan penyerap dan MB adalah molekul M yang terikat pada pusat aktif atau pusat aktif permukaan penyerap yang ditempati oleh molekul M. Konstanta kesetimbangan dapat ditulis sebagai :

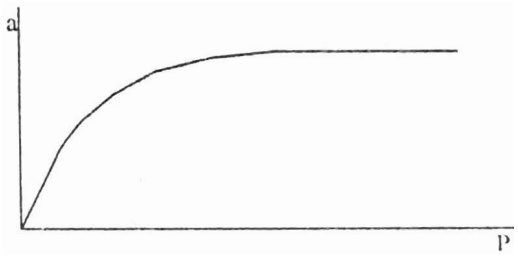
$$K = \frac{\alpha}{P\alpha_0} = \frac{\theta}{P\theta_0} \qquad (2)$$

α = adalah konsentrasi pusat aktif permukaan yang ditempati, yaitu konsentrasi zat terserap di permukaan penyerap, α_0 adalah konsentrasi pusat aktif permukaan yang tidak ditempati, $\theta = \alpha_0/\alpha_m$ adalah fraksi pusat aktif permukaan yang tidak ditempati, $\theta = \alpha/\alpha_m = a/a_m$ adalah fraksi pusat aktif permukaan yang ditempati, maka :

$$\alpha + \alpha_0 = \alpha_m \qquad (3)$$

$$\theta + \theta_0 = 1 \qquad (4)$$

Oleh karena itu penyerapan mula-mula meningkat secara linier sesuai dengan tekanan, kemudian penyerapan berangsur-angsur berkurang dan pada tekanan gas yang cukup tinggi penyerapan dianggap mempunyai nilai yang konstan serta permukaan penyerap jenuh dengan zat terserap, membentuk lapisan bermolekul tunggal. Adsorpsi Isoterm Langmuir, suatu plot a terhadap p diperlihatkan pada gambar 1 (Oscik.1982)



Gambar 2.1 Kurva Adsorpsi Isoterm Langmuir

Untuk penyerapan setiap ion logam dari larutan, tekanan diganti menjadi konsentrasi c, yaitu konsentrasi ion logam bebas saat seimbang (Ramelow dkk.1996), sehingga diperoleh :

$$a = \frac{a_m kc}{1 + kc} \qquad (5)$$

Langmuir menggambarkan bahwa pada permukaan absorben terdapat sejumlah tertentu pusat aktif (active site) yang sebanding dengan luas absorben. Pada setiap pusat aktif hanya satu molekul yang diserap. Ikatan yang terjadi antara zat yang terserap dengan penyerap (adsorben) dapat terjadi secara fisika dan secara kimia. Persamaan *Adsorpsi Isoterm Langmuir*, dapat ditulis dalam bentuk persamaan linier (Oesik, 1982), yaitu :

$$\frac{c}{a} = \frac{1}{a_m k} + \frac{1}{a_m} c \qquad (6)$$

atau

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m k} \cdot \frac{1}{c} \qquad (7)$$

dimana: a adalah miligram logam yang terserap per gram biomaterial kering; k adalah konstanta keseimbangan (afinitas serapan); c adalah konsentrasi ion bebas saat seimbang (mg/L); a_m adalah miligram logam terserap pada keadaan jenuh (kapasitas serapan maksikmum), biasa juga ditulis dengan notasi b. Menurut Crist, dkk, (1992), bila plot c/a versus c berupa garis lurus, maka dapat dikatakan bahwa data yang diperoleh memenuhi persamaan Adsorpsi Isoterm Langmuir dan hal tersebut berarti antara zat terserap dengan pusat aktif penyerap, membentuk lapisan tunggal pada permukaan penyerap (*monolayer adsorption*). Apabila c/a diplot terhadap c atau $1/a$ terhadap $1/c$ maka akan diperoleh garis linier, sehingga konstanta

afinitas serapan (k) dan kapasitas serapan maksimum (a_m) dapat ditentukan dari slope dan intersep.

Menurut Ramelow (1996), apabila konsentrasi a diplot terhadap waktu (t), maka setiap kurva mencapai suatu nilai tetap (a_∞) pada titik jenuh. Ketika nilai $ln\ a$ diplot terhadap waktu (t), maka konstanta laju orde pertama (k) dapat dihitung dari *slope* awal. Setelah menghitung konstanta laju pada suhu yang berbeda, maka $ln\ k$ versus $1/T$ dapat di*plot* dan energi aktifasi (E_a) dapat dihitung dari *slope*.

2.4 Energi Aktifasi (Ea)

Energi minimum yang dibutuhkan untuk menyebabkan terjadinya reaksi antara molekul-molekul yang bertumbukan disebut *energi aktifasi.* Energi ini sangat mempengaruhi laju reaksi (Bahl,dkk,1997,hal.610). Jika energi aktifasi tinggi maka reaksi lambat sehingga jumlah zat yang terserap sedikit, sebaliknya jika energi aktifasinya kecil maka reaksi akan berjalan dengan cepat sehingga jumlah zat yang terserap semakin banyak.

Pada tahun 1889 Arhenius merumuskan hubungan antara konstanta laju dan temperatur dari sistem

$$K = A\ e^{-Ea/RT} \qquad (15)$$

Dimana k adalah konstanta laju, Ea adalah energi aktifasi, R adalah konstanta gas dan T adalah suhu. Persamaan Arhenius dapat ditulis dalam bentuk persamaan linear yaitu

$$\ln k = \frac{-Ea}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \qquad (16)$$

Dengan memplot ln k terhadap 1/T akan diperoleh garis lurus. Dari slope dapat diketahui energi aktifasi (Ea).

2.5 Zat Pemblok dan Pemodifikasi.

Menurut Saitoh dkk (2001), 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiamida hidroklorida (EDC), glutaraldehid dan N-maleimida dapat digunakan sebagai *blocking agent*, masing-masing untuk gugus asam karboksilat, gugus amina dan tiol.

Reaksi gugus karbonil dengan 1,2 etana diol dengan adanya katalis HCl akan menghasilkan 1,3-dioksolan. Gugus karboksilat dengan metanol dalam suasana asam akan menghasilkan ester, sedangkan gugus amina dapat bereaksi dengan asetat anhidrida membentuk amina. Campuran formaldehid dengan aqsam formiat dapat memetilasi gugus amino dan metanol anhidrat dalam suasana asam dapat mengesterifikasi gugus karboksil, (Anwar, 1996; Viraraghavan, 1997; Yang, 2005; Park, 2005)

BAB III
TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN TAHUN I

2.1 Tujuan Penelitian

Tujuan khusus yang hendak dicapai dari penelitian ini adalah :

a. Analisis komposisi unsur penyusun dan identifikasi gugus fungsi dalam biomassa alga hijau, khususnya biomassa *Cladophora fracta*

b. Mempelajari karakteristik biosorpsi kation timbalII), tembaga(II), krom(III) dan krom(VI) oleh biomassa *Cladophora fracta* pada kondisi optimum, diantaranya dan diperoleh data energi aktifasi, data kapasitas serapan maksimum dan konstanta afinitas serapan dan gambaran kinetika reaksi yang terjadi.

2.2. MANFAAT PENELITIAN

Dengan mengetahui komposisi dan gugus fungsi yang terkandung dalam biomassa alga hijau *Cladophora fracta*, maka dapat diperkirakan kemungkinan pemanfaatan biomassa tersebut sebagai biosorben, sehingga karakterisasi biosorpsi, kapasitas serapan dan pengaruh parameter lainnya dapat dipelajari. Informasi yang diperoleh dapat digunakan sebagai dasar pertimbangan untuk penelitian lebih lanjut, diantaranya : dalam bidang ilmu dasar, untuk mempelajari seberapa jauh peranan gugus fungsi dalam proses biosorpsi oleh biomassa dan bagaimana kemungkinan mekanisme reaksi yang terjadi. Sedangkan untuk bidang teknis, antara lain, digunakan untuk mempelajari pengaruh perbedaan sistem kontak atau sistem *packing* biosorben terhadap kapasitas serapan biomassa dan merencanakan model sistim kontak untuk skala laboratorium yang kemudian diuji cobakan pada sampel riil. Hasil penelitian yang diperoleh diharapkan dapat memberi manfaat bagi pengembangan penelitian lebih lanjut, baik untuk ilmu kimia dasar pada umumnya maupun bagi kimia analisis lingkungan, khususnya pemanfatan biomassa alga hijau *C. fracta* dalam penanganan limbah cair logam berat.

BAB IV.
METODE PENELITIAN

4.1 Penelitian Secara Umum.

Secara umum, penelitian ini dilaksanakan dengan tahapan sebagai berikut :

Identifikasi alga hijau di Laboratorium Taksonomi FMIPA Unand, analisis komposisi unsur penyusun dengan EDX di Laboratorium *Center For Materials Processing And Failure Analysis* (CMPFA) Teknik Metalurgi FT Univ. Indonesia dan penelitian awal biosorpsi terhadap logam seng(II) dalam larutan simulasi di Laboratorium Kimia Analitik FMIPA Universitas Negeri Padang.

4.2 Tahapan Penelitian

Tahap pertama, analisis komposisi unsur penyusun dan identifikasi gugus fungsi dalam biomassa alga hijau, khususnya biomassa *Cladophora fracta;* Tahap kedua, mempelajari karakteristik biosorpsi kation timbalII), tembaga(II), krom(III) dan krom(VI) oleh biomassa *Cladophora fracta* pada kondisi optimum, diantaranya dan diperoleh data energi aktifasi, data kapasitas serapan maksimum dan konstanta afinitas serapan dan gambaran kinetika reaksi yang terjadi serta mempelajari karakterisasi selektifitas dan sifat pertukaran kation dari biomassa. Analisis dilakukan dengan FTIR dan EDX, mempelajari karakteristik dan kondisi optimum pada perlakuan immobilasi biomassa dengan polimer sodium silikat dan polisulfona, yang masing-masing diidentififikasi dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM), EDX, dan FTIR.

4.3 Analisis Kandungan Logam

Pada masing-masing sistem *batch* dan kontinu, penentuan konsentrasi logam dilakukan dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) nyala (Aanalys 100), dengan bahan bakar udara-asetilen pada panjang gelombang yang sesuai untuk masing-masing logam. Jumlah kation logam yang diserap oleh biomassa adalah

241/HD/2008-S,(1)
546.3
MaW
S-1
MILIK PERPUSTAKAAN
UNIV. NEGERI PADANG

selisih antara konsentrasi masing-masing kation saat setimbang (dalam filtrat/eluen) dengan konsentrasi kation mula-mula. (Hancock, 1996b). Jumlah logam yang terserap yang dinyatakan sebagai berat (mg) logam yang terserap per berat (g) biosorben yang digunakan.

4.4 Penyiapan Biomassa.

Biomassa alga hijau di peroleh dari perairan sungai Batang Air Dingin, Daerah Lubuk Minturun Padang. Alga dipisahkan dari media tumbuhnya, kemudian sebagian kecil dipisahkan untuk diidentifikasi di Laboratorium Taksonomi Jurusan Biologi FMIPA Universitas Andalas. Alga dicuci, setelah bersih di perlakukan sesuai dengan kebutuhan kemudian dikeringkan di udara terbuka (tanpa kena cahaya matahari langsung). Sampel yang telah kering dicuci dengan larutan asam nitrat 1% sebanyak tiga kali kemudian dibilas sampai akuades hasil pencucian kembali netral. Setelah itu biomasa alga kembali dikeringkan dengan cara yang sama sampai diperoleh berat tetap. Partikel biomassa disimpan dalam desikator dan siap digunakan sebagai biosorben.

4.5 Perlakuan Penelitian Pada Sistim *Batch*

Dilakukan dengan menggunakan larutan logam simulasi, yang disiapkan dari larutan induk. Pada setiap perlakuan disiapkan masing-masing 0,5 g biomassa kemudian dikontakkan dengan 25 ml larutan logam simulasi pada pH dan konsentrasi tertentu. Campuran digoyang dengan *shaker* pada kecepatan 250 rpm, pada suhu kamar (sekitar 27°C), selama 60 menit. pH larutan diatur sebelum larutan dikontakkan dengan biomasaa menggunakan larutan HNO_3 atau larutan NH_4OH. Setelah perlakuan, biomassa disaring, filtrat yang diperoleh ditentukan konsentrasi logamnya.

4.6 Perlakuan Penelitian Pada Sistem *Kontinu*

Disiapkan peralatan kolom yang dipecking dengan biomassa sebagai biosorben. Larutan simulasi yang mengandung masing-masing kation Pb^{2+}, Cu^{2+},

Cr^{3+} dan Cr^{6+} dengan konsentrasi tertentu, dielusikan melalui kolom (satu kali elusi).. Eluen yang keluar ditampung dan bersama-sama dengan sample larutan awal, untuk ditentukan konsentrasi logamnya dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA),

4.6.1 Regenerasi kolom

Untuk meregenerasi kolom dan mendesorpsi atau memperoleh kembali (*recovery*) masing-masing logam yang teradsorpsi dalam kolom, maka ke dalam kolom tersebut dilewatkan 10 mL larutan HNO_3 sebagai pelarut dengan variasi konsentrasi 0,05 M, 0,1 M, 0,5 M. Eluen yang diperoleh ditentukan konsentrasi logamnya seperti prosedur 3.6

4.6. 2 Aplikasi pada Sample Limbah

Seratus mL sampel limbah yang mengandung masing-masing kation Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+} dan Cr^{6+} dengan konsentrasi tertentu, dilewatkan melalui kolom yang dikemas dengan biomassa terimobilisasi, kemudian kolom tersebut dielusi satu kali elusi dengan 10 mL larutan asam nitrat dengan konsentrasi optimum. Eluen yang keluar ditampung dan bersama-sama dengan sample limbah awal, ditentukan konsentrasi logamnya dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA), untuk mengukur konsentrasi logam awal dan konsentrasi logam yang terdesorpsi.

4.7 Karakterisasi Pertukaran Ion Bioserben pada Variasi pH

Biomassa alga hijau *Cladophora fracta* dimasukkan masing-masing sebanyak 1 gram kedalam 5 buah erlenmeyer kemudian dikontak dengan 25 mL larutan Pb^{2+} 150 ppm pada pH 4 dan digoyang dengan shaker selama 60 menit dengan kecepatan 150 rpm pada suhu kamar dan dikemas ke dalam kolom. Filtrat ditampung masing-masing ke dalam vial untuk menentukan konsentrasi logam timbal yang tidak terserap. Kation Pb^{2+} yang terserap pada biomassa (terkemas dalam kolom) dielusi dengan 25 mL larutan **kation pengganti** (Ca^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} dan Ag^{+}) dengan konsentrasi tertentu, masing-masing dengan pH 3, 4 dan 5 dengan laju alir 1,5 mL/menit. Kolom yang lain masing-masing dielusi dengan 25 mL akuades dan 25

mL asam nitrat 0,1 M. Eluen yang diperolch ditentukan konsentrasi Pb^{2+} terdesorpsi dan kation pengganti yang teradsorpsi.

Aplikasi Kondisi Optimum Pada Sampel Limbah

Sampel limbah disaring untuk memisahkan partikulatnya, diatur pHnya sesuai dengan pH optimum kemudian dikontak dengan biomassa pada masing-masing sistim pada kondisi optimum, diperlakukan seperti langkah 3.6

4.8 Teknik Analisa Data

Jumlah serapan maksimum biomassa ditentukan dengan persamaan Adsorpsi Isoterm Langmuir, yang dapat ditulis dalam bentuk persamaan linier (Ocsik, 1982), 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 maksikmum), 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*.

Identifikasi gugus fungsi dilakukan dengan metoda spektrofotometri yang sesuai seperti FTIR, sedang penentuan konsentrasi gugus fungsi dalam biomassa dilakukan dengan metoda spektrofotometri dan metoda titrasi yang sesuai. Proses biosorpsi juga diidentifikasi dengan data SEM.

Recovery(R) adalah nilai yang memperlihatkan berapa bagian jumLah mutlak unsur runut yang terdapat dalam konsentrat, yang dinyatakan dengan :

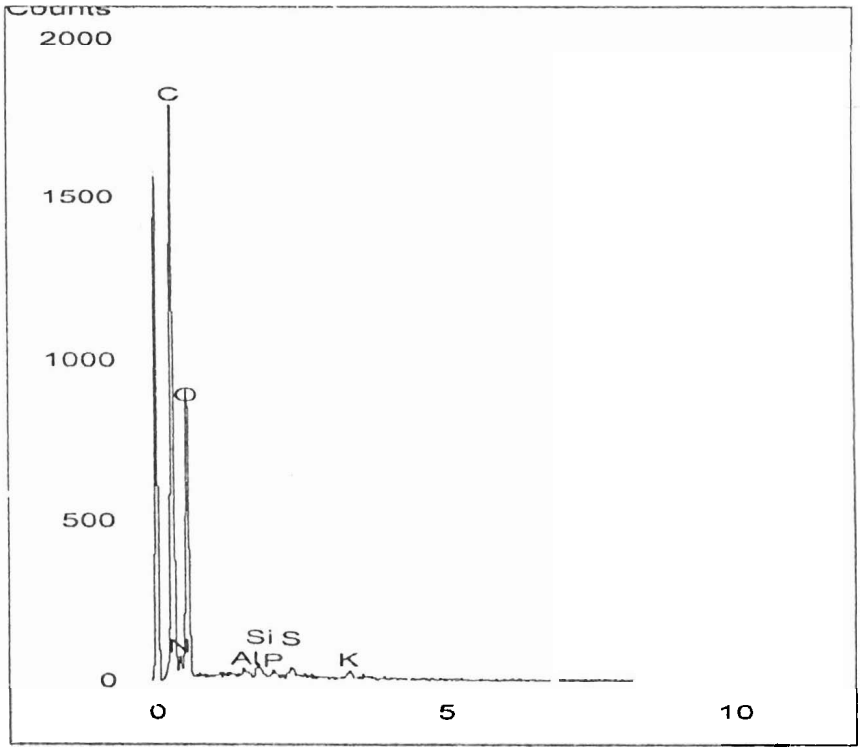
$$R(\%) = \frac{q_c}{q_s} x100$$

Dimana q_c dan q_s masing-masing jumLah unsur runut dalam konsentrat dan dalam sampel (Zolotov, 1990)

BAB V
HASIL DAN PEMBAHASAN PENELITIAN

5.1 Karakterisasi EDX Biomassa *Cladophora fracta*

Analisis semi-kuantitatif (EDX) unsur utama penyusun sel biomassa kering alga hijau *Cladophora fracta* murni, yang telah dihaluskan, dicuci dengan asam nitrat 1% dan akuades seperti pada Gambar 5.1.

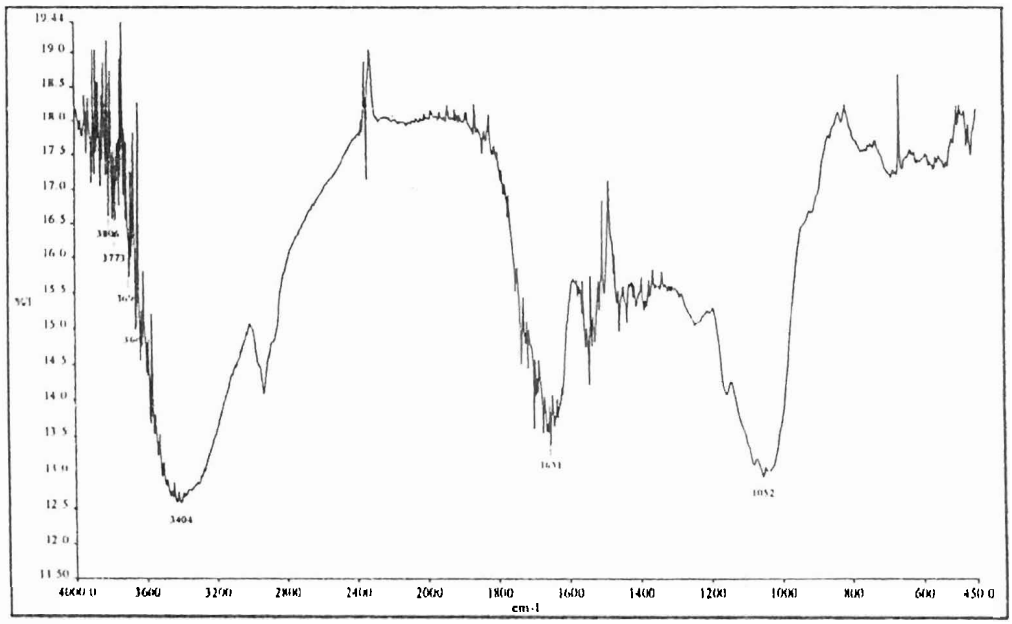


Gambar 5.1 Analisis semi-kuantitatif (EDX) unsur utama penyusun sel biomassa kering alga hijau *Cladophora fracta* murni.

Data EDX menunjukkan bahwa unsur utama penyusun biomassa alga 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 %.

5.2 Karakteristik Gugus Fungsi Dalam Biomassa *Cladophora fracta* murni.

Karakteristik gugus fungsi dalam biomassa *Cladophora fracta* yang dianalisis dengan FTIR dapat dilihat seperti yang ditampilkan pada Gambar 5.2.



Gambar 5.2 Spektra FTIR biomassa *Cladophora fracta* murni

Spektra spektroskopi FTIR biomassa alga hijau *Cladophora fracta* murni memperlihatkan pita serapan pada daerah 3743 cm^{-1} memperlihatkan uluran O-H (SiOH) sedangkan pada daearah 3406 cm^{-1} merupakan uluran O-H (alkohol), 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

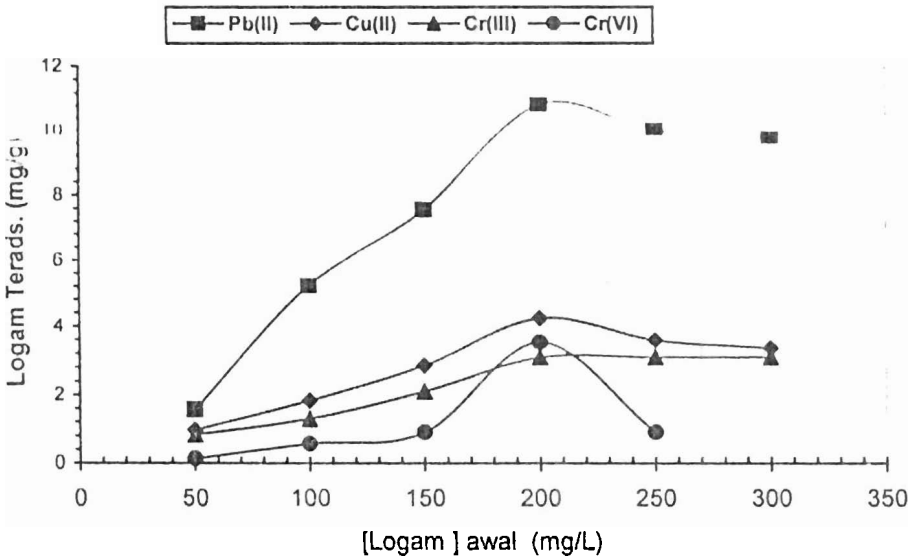
tidak simetris CH_2, uluran CH_3-S dan CH_3-Si. Pita serapan pada daerah sekitar 1250 cm^{-1} memperlihatkan uluran C-O (asam karboksilat), sedangkan pada daerah 1160 cm^{-1} merupakan uluran C-O (eter), uluran C-N, uluran P=O dan uluran $-SO_3$. Pita serapan pada 1052 cm^{-1} mengindikasikan adanya 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 dan kompsisi unsur penyusun biomassa di atas dapat disimpulkan bahwa makromolekul penyusun biomassa alga hijau *C. fracta* murni mengandung gugus-gugus karboksilat, amina, amida, amino, karbonil dan hidroksil, disamping adanya senyawa silikon, belerang dan fosfor. Berdasarkan gambaran gugus fungsional yang terkandung dalam biomassa alga hijau *C. fracta* maka diharapkan biomassa ini dapat berfungsi sebagai biosorben untuk menyerap kation-kation logam dalam larutan, karena proses biosorpsi terjadi melalui mekanisme pertukaran ion, pembentukan kompleks dan adsorpsi, yang secara keseluruhan melibatkan interaksi ionik, interaksi polar, interaksi gabungan antara logam dengan biopolimer, sebagai sumber gugus fungsional yang berperan penting dalam mengikat ion logam.

Kation Pb^{2+}dan Cu^{2+} , yang diklasifikasikan bersifat asam *intermediate*, masing-masing dalam sistem berkomponen tunggal, diharapkan dapat membentuk ikatan dengan semua gugus fungsi, terutama dengan amina dan amida, yang bersifat basa *intermediate*. 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 $Cr_2O_7^{2-}$, diharapkan dapat membentuk ikatan melelui interaksi ionik dengan semua gugus fungsi yang terprotonasi (pada pH rendah) dan pada pH rendah, sebagian spesies tereduksi membentuk kation Cr^{3+}

5.3 Kapasitas Serapan Biomassa.

Pengaruh konsentrasi larutan kation logam terhadap daya serap biomassa alga *C. fracta* murni seperti terlihat pada Gambar 5.3, sedangkan data lengkap terdapat dalam Lampiran 5.1.



Gambar 5.3 Daya serap biomassa alga *C. fracta* pada berbagai konsentrasi larutan kation logam. (untuk 0,5 g biomassa / 25 mL larutan)

Dari data yang diperoleh terlihat bahwa daya serap biomassa sangat dipengaruhi oleh konsentarsi kation logam dalam larutan. Secara umum, jumlah masing-masing kation logam Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+} dan Cr^{6+} yang terserap meningkat relatif tajam dengan bertambahnya konsentrasi kation dalam larutan. Setelah masing-masing kation logam yang terserap mencapai optimum, maka peningkatan konsentrasi kation dalam larutan berikutnya relatif tidak lagi menaikkan nilai serapan biomassa, karena telah tercapai kesetimbangan dalam larutan. Biosorpsi maksimum untuk masing-masing kation Cu^{2+} dan Cr^{6+} terjadi pada konsentrasi sekitar 200 mg/L dengan kapasitas serapan masing-masing 4,24 mg dan 3,53 mg per gram biomassa. Untuk masing kation Pb^{2+} dan Cr^{3+} biosorpsi maksimum terjadi pada konsentrasi sekitar 250 mg/L dengan kapasitas serapan masing-masing 5,90 mg dan 3,10 mg per gram biomassa.

Menggunakan Persamaan *Adsorpsi Isoterm Langmuir*

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

dimana: a adalah miligram logam yang terserap per gram biosorben kering; k adalah konstanta afinitas serapan, c adalah konsentrasi ion bebas saat seimbang (mg/L) dan a_m adalah miligram logam terserap pada keadaan jenuh atau kapasitas serapan maksikmum, dalam mg/g, maka bila $1/a$ diplot terhadap $1/c$ diperoleh kurva linier, sehingga konstanta afinitas serapan (k), dan kapasitas serapan maksimum (a_m) untuk masing-masing logam seperti pada Tabel 5.1.

Tabel 5.1 Nilai koefisien regresi (R), konstanta afinitas serapan (k), dan kapasitas serapan maksikmum (a_m)

Ion Logam	k	a_m (mg/g)
Timbal(II)	0.47167 L/mg	4.729 mg/g
Tembaga(II)	0.01415 L/mg	5.076 mg/g
Krom(III)	0.00236 L/mg	13.3869 mg/g
Krom(VI)	0.061920 L/mg	3.65591 mg/g

Data yang diperoleh memperlihatkan bahwa konstanta afinitas serapan sesuai dengan urutan $Pb^{2+} > Cr^{6+} > Cu^{2+} > Cr^{3+}$, sedangkan kapasitas serapan biomassa alga hjau *C. fracta* murni, dalam besaran mmol/g adalah $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cr^{6+}$.

5.4 Aplikasi Pada Sampel Limbah

Kemampuan biomassa alga hijau *C. fracta* 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 semua logam yang diteliti, yaitu kation Pb^{2+}, Cu^{2+} dan Cr_{total},

juga mengandung matriks lain, yang jenis dan jumlahnya tidak diketahui (sistem multikomponen). Hasil yang diperoleh, seperti terangkum dalam Tabel 4.3. memperlihatkan bahwa efisiensi biosorpsi oleh biomassa alga *C. fracta* murni, untuk masing-masing kation Pb^{2+}, Cu^{2+} dan Cr_{total} berturut-turut sekitar 89,35%; 73,44%; dan 58,40%.

Tabel 5.2 Data biosorpsi kation logam dari sampel limbah cair oleh biomassa alga hijau *C. fracta.*

	Kation Logam		
	Pb^{2+}	**Cu^{2+}**	**Cr_{total}**
$[L^{x+}]_{awal}$, (mg/L)	17,27	5,61	12,14
$[L^{x+}]_{awal}$, (mmol/L)	0,083	0,089	0,233
$[L^{x+}]_{eq}$, (mg/L)	1,84	1,49	5,05
L^{x+}_{abs}, (mg/g)	0,77	0,21	0,35
L^{x+}_{abs}, (mmol/g)	0,0037	0,0033	0,0067
Efisiensi Penyerapan (%)	89,35	73,44	58,40

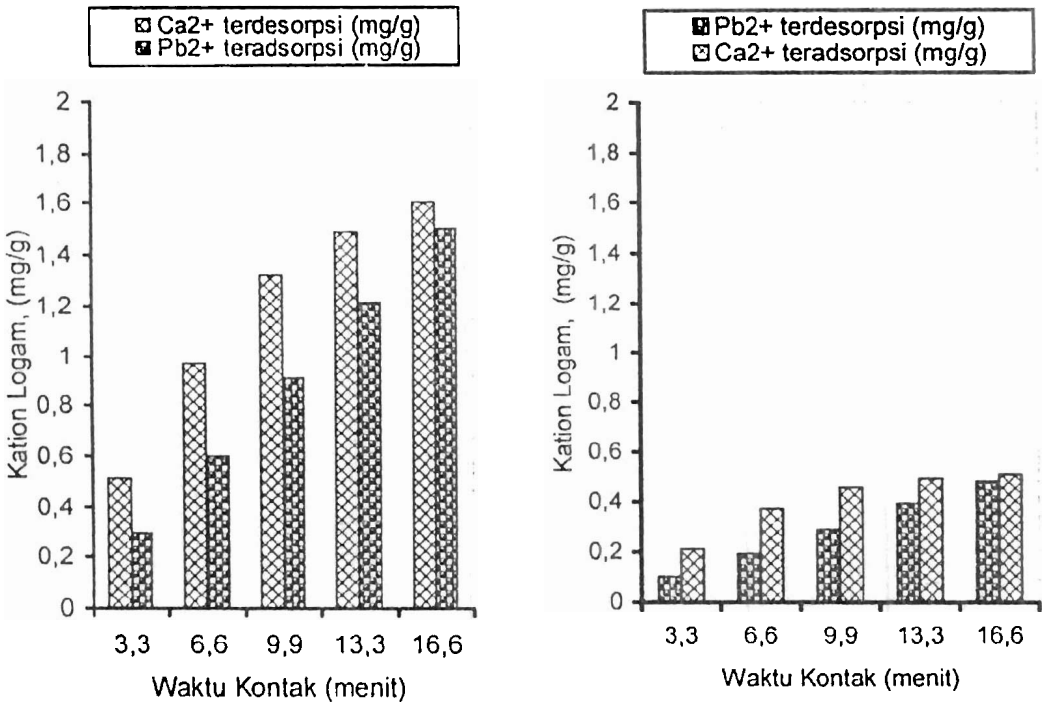
Dari data yang diperoleh terlihat bahwa biomssa alga hijau *C. fracta* dapat dimanfaatkan untuk memisahkan kation-kation logam dari limbah cair dengan efisiensi rata-rata di atas 50%. Secara umum, efisiensi penyerapan masing-masing kation oleh biomassa relatif masih rendah dan konsentrasi logam yang 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.

5.5 Karakterisasi Selektifitas dan Pertukaran Ion Biomassa alga hijau *Cladophora fracta* Sebagai Biosorben.

5.5.1 Selektifitas dan Pertukaran Kation Ca^{2+} dan Pb^{2+}.

Selektifitas dan sifat pertukaran kation antara gugus-gugus fungsi yang terkandung dalam makromolekul penyusun biomassa alga hijau *Cladophora fracta* terhadap masing-masing kation logam, khususnya kation Ca^{2+} dan Pb^{2+} terlihat pada Gambar 5.4 (a), sedangkan data lengkap pada Lampiran 5.2. Hasil yang diperoleh memperlihatkan terjadinya pertukaran kation Ca^{2+}, yang merupakan unsur golongan utama dan bersifat asam keras dengan kation Pb^{2+}, yang merupakan unsur logam berat dan bersifat asam *intermediate*. Berdasarkan data juga terlihat bahwa, secara selektif, lebih mudah terjadi pertukaran kation Ca^{2+} (asam keras) dengan kation Pb^{2+} (asam *intermediate*) dibandingkan pertukaran kation Pb^{2+} dengan Ca^{2+}.

Biomassa alga hijau *C. fracta*, yang telah memuat kation Ca^{2+} sebesar 3,125 mg, setelah dielusi dengan larutan kation Pb^{2+} 130 ppm (mengandung kation Pb^{2+} sekitar 3,25 mg) menyebabkan kation Ca^{2+} yang terdesosrpsi sebesar 1,595 mg (sekitar 51,04%), sedangkan kation Pb^{2+} teradsorpsi sebesar 1,60 mg. Perlakuan sebaliknya, pada Gambar 5.4 (b), dimana biomassa alga hijau *C. fracta* yang memuat kation Pb^{2+} sebesar 2.67 mg dielusi dengan larutan kation Ca^{2+} 130 ppm (mengandung sekitar 3,25 mg kation Ca^{2+}), menyebabkan kation Pb^{2+} yang terdesorpsi hanya sebesar 0.48 mg (sebesar 17,98 %), dan pada saat yang sama kation Ca^{2+} teradsorpsi sebesar 0.51 mg.



(a) (b)

Gambar 5.4 Sifat selektifitas dan pertukaran kation biomassa alga hijau *C. fracta* yang dimuat dengan kation Ca^{2+} kemudian diclusi dengan laruan kation Pb^{2+} (a) dan sebaliknya (b).(1,0 g biomssa, 25 ml larutan kation dengan konsentrasi 150 ppm, pH 4,0 dengan laju alir 1,5 mL/menit).

Analisis kuatitatif EDX (Gambar 5.1) komponen penyusun biomassa diperoleh data bahwa unsur penyusun biomassa alga hijau *C. fracta* adalah karbon, nitrogen, oksigen masing-masing sekitar 8,76 %, 30,09 % dan 55,83 % dan masing-masing unsur fosfor, belerang, silikon dan kalium masing-masing 1,21 %. 1,26 %, 0,73 % dan 1,73 %. Indentifikasi gugus-gugus fungsi yang terkandung dalam makromolekul penyusun biomassa alga hijau *C. fracta* murni (spektra FTIR Gambar 4.2) memperlihatkan bahwa dalam biomassa terkandung gugus-gugus karboksilat, amina, amida, amino, karbonil dan hidroksil, disamping adanya senyawa silikon,

belerang dan fosfor. Berdasarkan data ini maka diharapkan proses biosorpsi kation logam oleh biomassa akan melibatkan mekanisme pertukaran ion, disamping bentuk interaksi lain, seperti pembentukan kompleks yang secara keseluruhan melibatkan interaksi ionik, interaksi polar atau interaksi gabungan, antara kation logam dengan gugus fungsional. Menurut Volesky, (1995), pengikatan ion logam selama proses biosorpsi melibatkan proses yang komplek, seperti pertukaran ion, kompleksasi, interaksi elektrostatik dan mikropresipitasi. Dinding sel alga berbentuk poros tiga dimensi yang terbentuk oleh jaringan makromolekul, diantaranya yang terpenting adalah peptidoglikan, asam teichuronic, asam teichoic, polisakarida dan protein. Banyak diantara makromolekul tersebut berupa polielektrolit yang mengandung gugus, seperti gugus karboksil, hidroksil, fosfat atau amina. Mekanisme biosorpsi yang terjadi melalui pertukaran ion, terutama, terjadi dengan melibatkan gugus-gugus karboksil dan fosfat, disamping, sebagian kecil, juga melibatkan gugus hidroksil dan amina (Chojnacka, 2005).

Kation Pb^{2+} yang bersifat asam *intermediate* diharapkan dapat membentuk ikatan yang lebih kuat dengan gugus fungsi yang berifat basa *intermediate* dalam biomassa seperti gugus amina dan amida, dibanding gugus karboksil dan hidrosil yang bersifat basa keras dan gugus karbonil yang bersifat basa lunak. Sementara kation Ca^{2+}, yang bersifat asam keras, diharapkan akan berikatan lebih kuat dengan gugus karboksil dan hidrosil yang bersifat basa keras dibandingkan dengan gugus amina dan amida, yang bersifat basa *intermediate*.

5.5.2 Karakterisasi Desorpsi Kation Ca^{2+} dan Pb^{2+} Dengan Larutan HNO_3 0,1 M dan H_2O

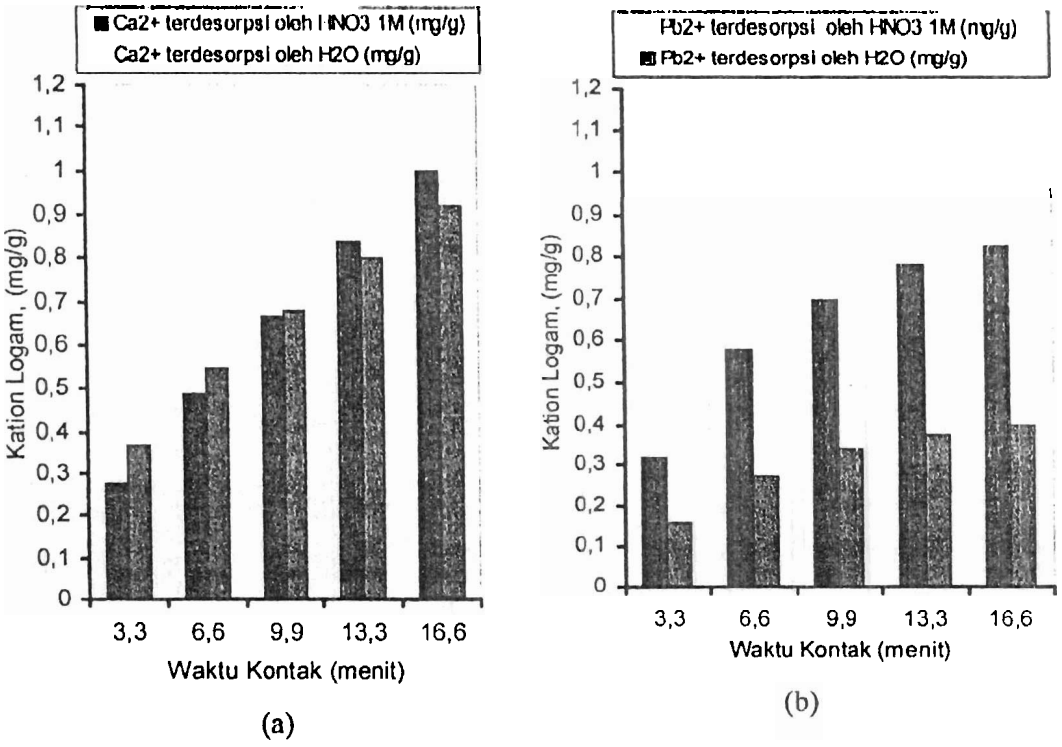
Karakterisasi desorpsi untuk perolehan kembali kation logam yang telah termuat dalam biomassa alga hijau *C. fracta* dengan larutan asam nitrat, HNO_3 0,1 M dan air, H_2O, sebagai eluen, seperti terlihat pada Gambar 5.5, sedangkan data lengkapnya pada Lampiran 5.3.

Data yang diperoleh memperlihatkan bahwa elusi biomassa alga hijau *C. fracta* yang memuat kation Ca^{2+} dengan larutan HNO_3 0,1 M, menyebabkan terdesorpsinya kation Ca^{2+} sekitar 37,91% (sebesar 0.997 mg dari 2.63 mg kation Ca^{2+} yang termuat dalam biomassa). Sementara elusi biomassa alga yang memuat kation Pb^{2+} dengan larutan HNO_3 0,1 M, dapat mendesorpsi kation Pb^{2+} sekitar 28,10% (0.830 mg/g dari sekitar 2.955 mg/g kation Pb^{2+} yang teradsorpsi dalam biomassa). pH larutan masing-masing eluet naik dari pH 1,1 dan 1,2 menjadi pH 3,6 dan 3,5. Naiknya pH eluet diperkirakan terjadi karena pada pH rendah (konsentrasi H^+ tinggi) sebagian pusat aktif yang ditinggalkan oleh kation awal menjadi terprotonasi, sehingga konsentasi H^+ dalam larutan menurun.

Elusi biomassa, masing-masing memuat kation Ca^{2+} dan kation Pb^{2+}, dengan H_2O menyebabkan terdesorpsinya masing-masing kation sebesar 34,75% untuk kation Ca^{2+} (0,914 mg/g dari 2,88 mg/g yang termuat dalam biomassa) dan hanya sekitar 15,56% untuk kation Pb^{2+} (sebesar 0.398 mg dari 2.557 mg yang termuat dalam biomassa). pH eluen H_2O, masing-masing, berubah dari pH 6,7 dan 6,8 menjadi pH 6,3 dan 6,2.

Hasil penelitian ini memperlihatkan bahwa desorpsi kation Ca^{2+} dengan larutan HNO_3 dan H_2O relatif tidak berbeda (masing-masing 37,91% dan 34,75%),

sedangkan desorpsi kation Pb^{2+} dengan larutan larutan HNO_3 dan H_2O memperlihatkan hasil yang relatif berbeda (masing-masing 28,10% dan 15,56%), sehingga larutan HNO_3 sebagai eluen pendesorpsi kation Pb^{2+} dari biosorben lebih efektif dibandingkan eluen H_2O. Fakta memperkuat kesimpulan bahwa interaksi antara kation Ca^{2+} (asam keras) dengan pusat aktif bersifat basa keras seperti gugus karboksilat, membentuk interaksi ionik, sehingga lebih mudah terionisasi, baik dalam pelarut H_2O atau larutan HNO_3 0,1 M. Sedangkan kation Pb^{2+} (asam *intermediate*) akan berinteraksi lebih kuat dengan pusat aktif berupa gugus fungsi yang bersifat



Gambar 5.5 Pertukaran kation Ca^{2+} (pH 4, konsentrasi 150 ppm) dengan HNO_3 1 M dan H_2O (1g biomssa / 25 ml larutan, waktu kontak 60 menit, dengan laju alir 1,5 ml/mnt).

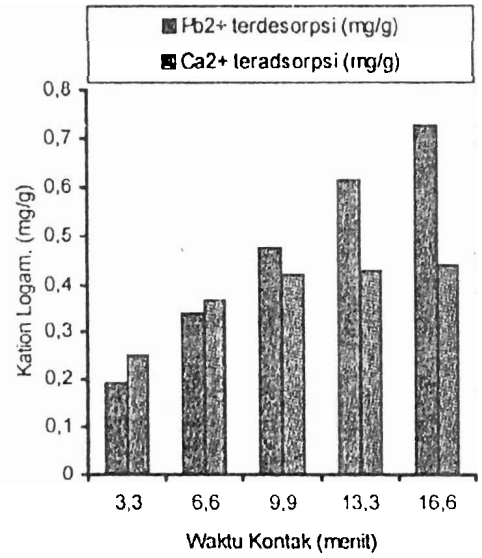
MILIK PERPUSTAKAAN
UNIV. NEGERI PADANG

basa *intermediate*, seperti gugus amina dan amida, disamping dengan gugus fungsi yang bersifat basa keras, seperti gugus karboksil dan hidroksida, maupun gugus yang bersifat basa lemah, seperti gugus karbonil. membentuk komplek, sehingga relatif sulit terdesorpsi dengan eluen H_2O dibanding eluen larutan HNO_3.

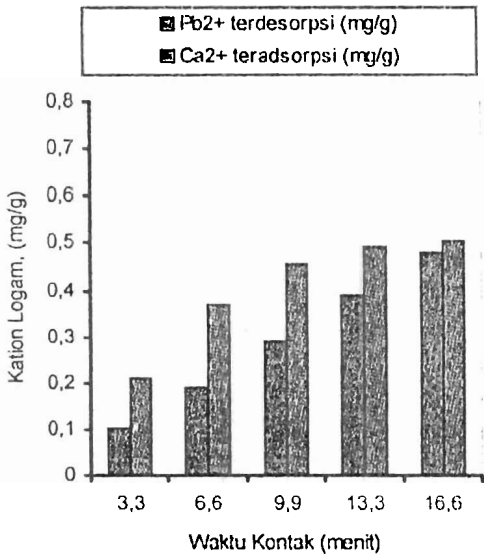
5.5.3 Pengaruh pH Eluen Terhadap Desorpsi Kation Pb^{2+}

Pengaruh pH larutan kation Ca^{2+}, sebagai eluen, terhadap desorpsi kation Pb^{2+}, seperti terlihat pada Gambar 5.6 (a-c), sedangkan data lengkap terlihat pada Lampiran 5.4.

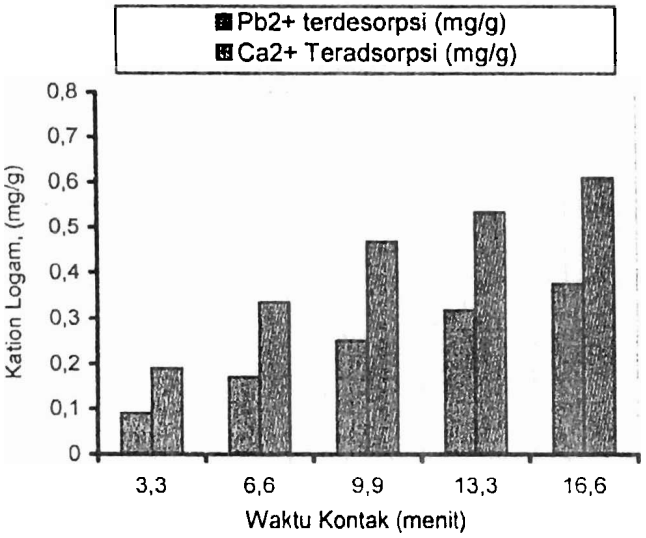
Berdasarkan data yang diperoleh terlihat bahwa terdesorpsi kation Pb^{2+} dalam biosorben dan teradsorpsi kation Ca^{2+} dipengaruhi oleh pH larutan. Secara umum terlihat bahwa semakin tinggi pH larutan eluen maka kation Pb^{2+} terdesorpsi semakin berkurang, sebaliknya kation Ca^{2+} yang teradsorpsi semakin meningkat. Desorpsi kation Pb^{2+} relatif rendah saat pH eluen sama dengan pH optimum biosorpsi kation Pb^{2+} (sekitar pH 4,0). Pada pH 5,0 kemungkinan terjadi endapan timbal(II)hidroksida, $Pb(OH)_2$. Penyerapan kation Ca^{2+}, yang terdapat dalam eluen, lebih besar terjadi pada pH yang lebih tinggi (pH 5,0). Data ini memperkuat dugaan bahwa kation Ca^{2+} lebih cenderung berikatan ionik, karena pada pH yang lebih tinggi gugus fungsional dalam biomassa yang bersifat asam lemah, seperti gugus karboksilat, akan lebih dominan berbentuk anion, sehingga interaksi ionik antara kation Ca^{2+} dengan biomassa semakin meningkat. Berdasarkan data yang diperoleh terlihat bahwa peningkatan jumlah kation Ca^{2+} yang terserap, pada pH 4,0 dan 5,0 relatif tidak mempengaruhi jumlah kation Pb^{2+} yang terdesorpsi.



(a) pH 3,0



(b) pH 4,0



(c) pH 5,0

Gambar 5.6 Pengaruh pH larutan kation Ca^{2+}, sebagai cluen, terhadap karakterisasi desorpsi kation Pb^{2+} (1g biomssa / 25 ml larutan, waktu kontak 60 menit, dengan laju alir 1,5 ml/mnt).

Hal ini berarti bahwa gugus fungsi dalam biomassa alga hijau *C. fracta* yang terlibat dalam biosorpsi masing-masing kation bersifat spesifik dan selektif. Menurut Chojnacka, (2005), keberadaan pusat aktif anion atau kation menyebabkan dinding sel alga bersifat amfoter, sehingga apakah gugus-gugus tersebut terprotonasi atau terdeprotonasi tergantung pada pH larutan. .

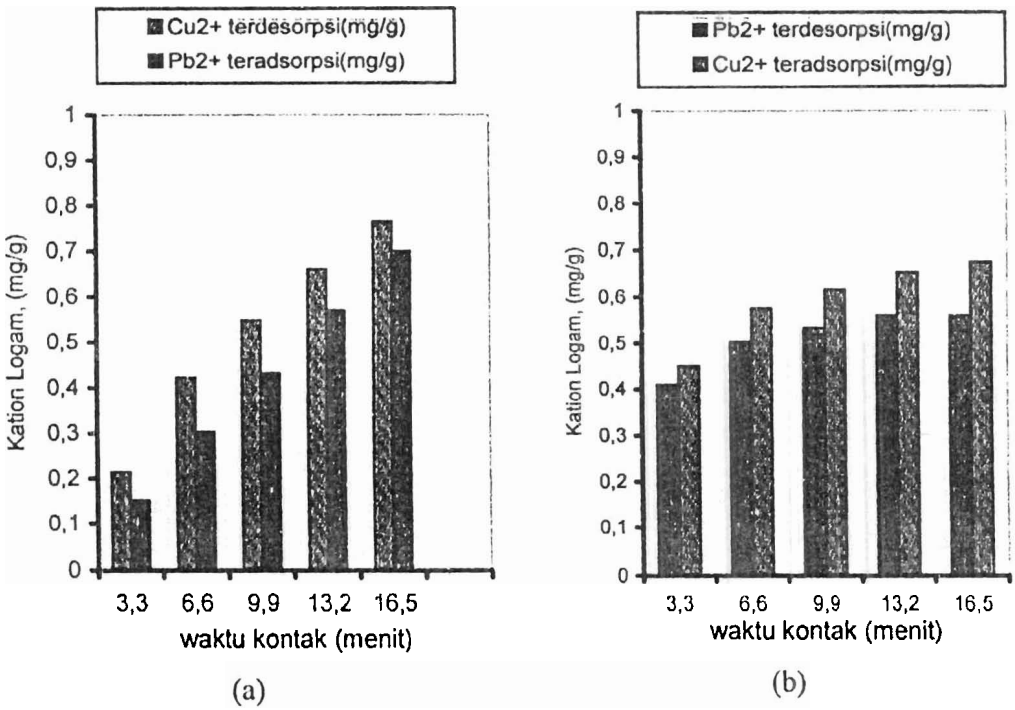
5.5.4 Karakterisasi Pertukaran kation Pb^{+2} dengan kation Cu^{+2}

Sifat selektifitas dan sifat pertukaran kation dari biomassa alga hijau *C. fracta* sebagai biosorben, terhadap kation logam, khususnya kation Pb^{2+} dan Cu^{2+} seperti terlihat pada Gambar 5.7, sedangkan data lengkap pada Lampiran 5.5. Berdasarkan data pada Gambar 5.7 (a) terlihat bahwa biomassa alga hijau *C. fracta*, yang telah memuat kation Cu^{2+} sebesar 0,874 mg, setelah dielusi dengan larutan kation Pb^{2+} 148 ppm (3,70 mg), menyebabkan kation Cu^{2+} terdesorpsi sebesar 0,764 mg atau sekitar 87,4%, sedangkan kation Pb^{2+} teradsorpsi sebesar 0,70 mg.

Perlakuan sebaliknya, pada Gambar 5.7 (b), dimana biomassa alga hijau *C. fracta* yang memuat kation Pb^{2+} sebesar 0,80 mg dielusi dengan larutan kation Cu^{2+} 120 ppm (mengandung sekitar 3,03 mg Cu^{2+}), menyebabkan kation Pb^{2+} terdesorpsi sebesar 0,56 mg (sekitar 70%) dan pada saat yang sama kation Cu^{2+} teradsorpsi 0,68 mg.

Berdasarkan data yang diperoleh pada Gambar 5.7, dapat diambil kesimpulan bahwa kestabilan ikatan antara kation Pb^{2+} dan Cu^{2+} dengan pusat aktif, berupa gugus fungsi, yang terdapat dalam biomassa relatif hampir sama, yang ditunjukkan

dengan persentase masing-masing kation terdesorpsi yang hampir sama (sekitar 87,4% dan 70% untuk masing-masing kation Cu^{2+} dan Pb^{2+})



Gambar 5.7 Sifat selektifitas dan pertukaran kation biomassa alga hijau C. fracta termuat kation Pb^{2+}, dielusi dengan laruan Cu^{2+} (a) dan sebaliknya (b).(1,0 g biomssa, 25 ml larutan kation dengan konsentrasi 150 ppm, pH 4,0 dengan laju alir 1,5 mL/menit).

Masing-masing kation Cu^{2+} dan Pb^{2+} sama-sama bersifat asam *intermediate* akan berkompetisis membentuk ikatan yang stabil dengan gugus fungsi dalam biomassa yang bersifat basa kuat, seperti gugus amina dan amida atau dengan gugus yang bersifat basa keras, seperti gugus karboksil. Perbedaan jari-jari kation antara Cu^{2+} dan Pb^{2+} , masing-masing 0,73 A° dan 1, 19 A°, diduga menyebabkan

perbedaan kekuatan ikatan antara pusat aktif dalam biosorben dengan masing-masing kation, sehingga kation Cu^{2+} relatif lebih mudah terdesorpsi dibanding kation Pb^{2+}.

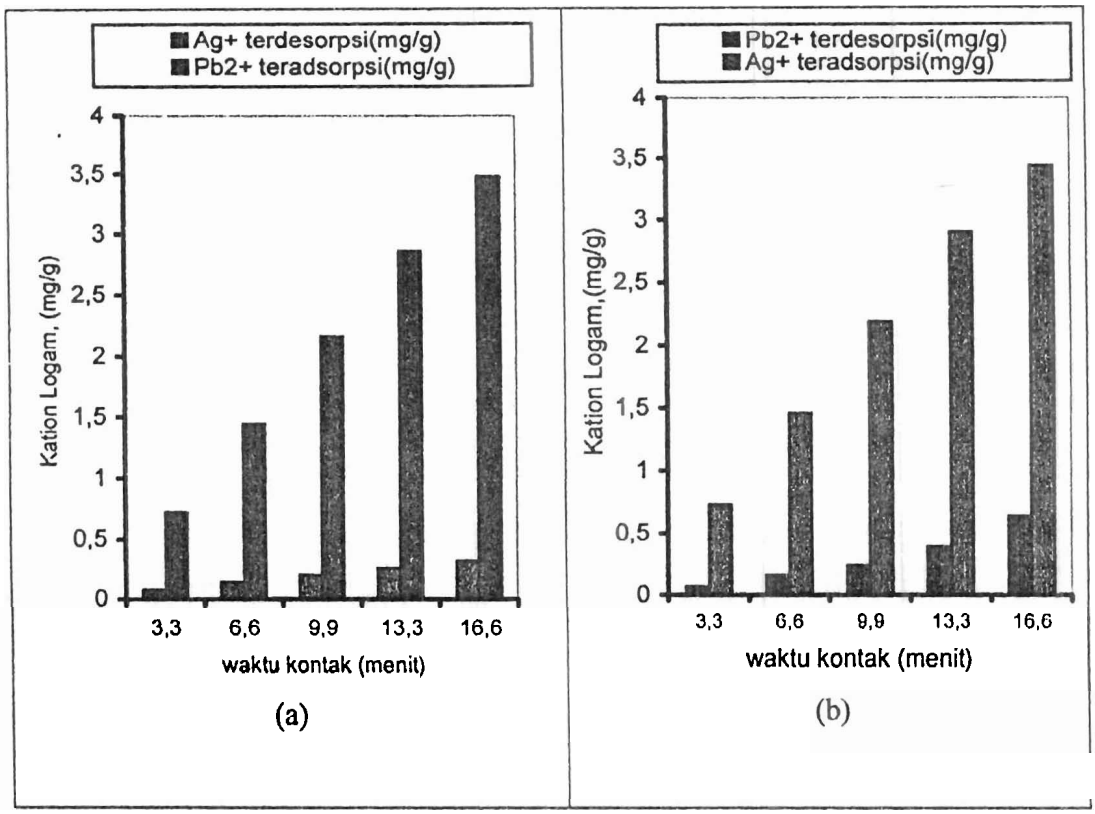
5.5.5 Karakterisasi Pertukaran kation Pb^{+2} dengan kation Ag^{+}

Sifat selektifitas dan pertukaran kation dari biosorben alga hijau *C. fracta* sangat terlihat pada proses biosorpsi dan desorpsi kation Pb^{2+} yang dibandingkan dengan kation Ag^{+}, seperti terlihat pada Gambar 5.8, sedangkan data lengkap pada Lampiran 5.6.

Berdasarkan data pada Gambar 4.16 (a) terlihat bahwa hanya sekitar 12,78% atau 0,317 mg (0,0029 mmol) kation Ag^{+} yang terdesorpsi dari 2,48 mg kation Ag^{+} yang termuat dalam biosorben alga hijau *C. fracta*, ketika dielusi dengan larutan kation Pb^{2+} 146 ppm (3,64 mg), sedangkan pada saat yang sama jumlah kation Pb^{2+} yang teradsorpsi sebesar 3,48 mg.

Sebaliknya, seperti pada Gambar 5.8 (b), elusi biosorben yang mengandung kation Pb^{2+} sebesar 3,34 mg dengan larutan kation Ag^{+} 145,5 ppm (3,64 mg), menyebabkan kation Pb^{2+} yang terdesorpsi sebesar 0,64 mg atau sekitar 19,16% dan kation Ag^{+} yang terkandung dalam eluen teradsorpsi sebesar 3,44 mg.

Berdasarkan data yang diperoleh, dapat diambil kesimpulan bahwa biomassa alga hijau *C. fracta* yang digunakan sebagai biosorben sangat bersifat selektif terhadap kedua kation Pb^{2+} dan Ag^{+}. Secara umum terlihat kedua kation relatif tidak berkompetisi antara yang satu dengan yang lain. Pada elusi biosorben yang memuat masing-masing kation dengan eluen lawannya, jumlah masing-masing kation Ag^{+} dan Pb^{2+} yang terdesorpsi berturut-turut hanya sebesar 12,78% dan 19,19%.



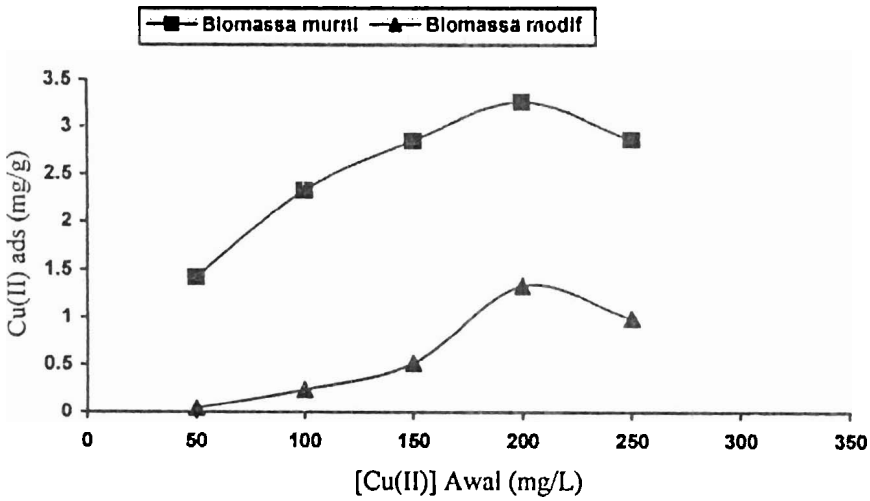
Gambar 5.8 **Sifat selektifitas dan pertukaran kation biomassa alga hijau** *C. fracta* yang dimuat dengan kation Pb^{2+} kemudian dielusi dengan laruan kation Ag^{+} (a) dan sebaliknya (b).(1,0 g biomssa, 25 ml larutan kation dengan konsentrasi 150 ppm, pH 4,0 dengan laju alir 1,5 mL/menit

Kuat dugaan, pada proses biosorpsi masing-masing kation Ag^{+} dan Pb^{2+} berinteraksi dengan biomassa melalui gugus fungsi atau pusat aktif yang berbeda. Kation Ag^{+}, yang bersifat asam lunak lebih mudah berinteraksi dengan gugus yang bersifat basa lunak, seperti gugus karbonil, tiol, dan tiosinat, sedangkan kation Pb^{2+} bersifat asam *intermediate*, sehingga dalam membentuk ikatan yang stabil dengan gugu fungsi yang bersifat basa *intermediate*, seperti gugus amina dan amida, sehingga kompetisi antara kedua kation relatif kecil. Faktor lain yang diduga berpengaruh adalah perbedaan bilangan oksidasi antara kadua kation, yang masing-masing berbilok +1 dan +2. Sedangkan jari-jari kation Ag^{+} sedikit lebih besar (1,26

A°) dari jari-jari kation Pb^{2+} (1,19 A°), sehingga ikatan kation Ag^{+} relatif lebih stabil dari ikatan kation Pb^{2+} dengan pusat aktif biosoerben.

5.6 Peranan Gugus Karboksil Dalam Biosorpsi Kation Cu^{+2} Oleh Biomassa *Cladophora fracta*

Peranan gugus karboksil dilihat dengan cara memodifikasi gugus tersebut dengan metanol 99%. Biomassa yang dperlakukan dengan metanol dikontakkan dengan larutan logam, dalam hal ini larutan Cu^{+2} pada berbagai konsentrasi. Pengaruh konsentrasi larutan Cu^{+2} analit terhadap serapan biomassa murni dan biomassa yang dimodifikasi gugus karboksilnya seperti pada Gambar 5.9, dengan data lengkap pada lampiran 5.7.



Gambar 5.9 Pengaruh Modifikasi Gugus Karboksil Pada Terhadap Penyerapan Konsentrasi Awal Larutan Tembaga (II) Terhadap Serapan Biomassa *Cladophora Fracta*, (Untuk 0,5 g Biomassa, 25 mL Tembaga (II) Pada pH 4, Waktu Kontak 60 Menit)

Serapan optimum tembaga (II) biomassa karboksil terjadi pada konsentrasi awal 200 mg/L dengan besar serapan 1,3275 mg/g biomassa. Kemudian untuk serapan optimum tembaga (II) pada biomassa murni juga terjadi pada konsentrasi 200 mg/L dengan besar serapan 3,26 mg/g biomassa. Setelah tercapai serapan optimum, kenaikan konsentrasi awal tidak lagi meningkatkan penyerapan karena biomassa telah jenuh dan penyerapan berkurang.

Dari data yang ada terlihat penyerapan tembaga (II) oleh biomassa yang ditambahkan reagen pemodifikasi gugus karboksil menggunakan metanol menurunkan serapan. Hal ini disebabkan karena ester yang dihasilkan memiliki rantai $-CH_3$ yang menggantikan kedudukan H pada karboksil. Ester sebagai hasil modifikasi pusat aktifnya lebih terlindungi pada permukaan dinding sel biomassa alga karena rintangan sterik dengan keberadaan metil pada karboksilat menghalangi pusat aktif untuk berikatan dengan tembaga (II) sehingga terjadilah penurunan terhadap tembaga (II). Selain itu juga disebabkan karena gugus karboksil merupakan basa keras sedangkan tembaga (II) adalah asam intermediet yang stabil berikatan dengan basa keras maupun basa lunak.

Menurut Gardea (1990), modifikasi kimia terhadap gugus fungsi karboksil dalam dinding sel alga akan mengurangi kemampuan gugus karboksil tersebut untuk membentuk kompleks dengan ion logam, yang ditandai dengan turunnya serapan terhadap ion logam tembaga (II). Keterangan ini dapat menjelaskan bahwa pengubahan gugus karboksil menjadi metil ester menyebabkan berkurangnya pengikatan ion logam. Hal ini disebabkan karena atom oksigen karboksil dari ester

berinteraksi lebih lemah dibandingkan dengan ion karboksilat, dalam berkoordinasi dengan ion logam.

Adsorpsi isoterm untuk biosorpsi kation Cu^{2+} oleh biomassa *Cladophora Fracta* dapat dipelajari dengan adsorpsi isoterm Langmuir. Dari data yang diperoleh, bila diplot kedalam persamaan Langmuir akan menghasilkan garis linier yang dapat dilihat pada Gambar 5.10 dengan data lengkap pada Lampiran 5.8.

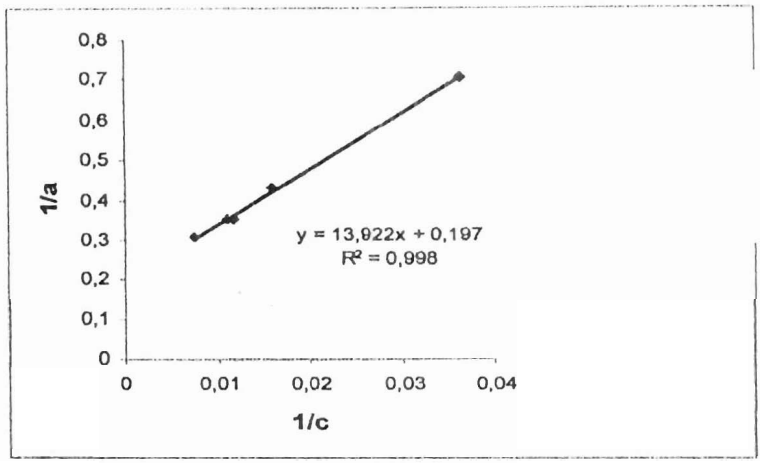
Berdasarkan persamaan isotherm Langmuir diperoleh kapasitas serapan maksimum (a_{max}) untuk biomassa yang tidak dimodifikasi (fresh) adalah sebesar 5,076 mg/g, dan konstanta kesetimbangan (K) 0,014150265 L/g dan koeffisien regresi 0,998. Sedangkan pada biomassa yang telah dimodifikasi terjadi penurunan kapasitas serapan maksimum (a_{max}) yaitu 0,09702 mg/g, konstanta kesetimbangan (K) 5,5928 x 10^{-3} L/g serta koeffisien regresi 0,9395.

Dari data ini terlihat bahwa biomassa yang telah dimodifikasi kapasitas serapan maksimum akan berkurang dan ini menandakan bahwa permukaan biomassa yang telah dimodifikasi telah penuh oleh gugus-gugus baru karena adanya perlakuan dengan reagen pemodifikasi. Sesuai dengan penjelasan Loukidou (2004), bahwa yang dimaksud dengan a_{max} suatu batas kapasitas penyerapan yang sesuai dengan permukaan penyerap yang telah penuh tertutupi ion logam. Berarti dalam hal ini berkurangnya kapasitas serapan maksimum serta konstanta kesetimbangan maka berkurang pulalah afinitas serapan.

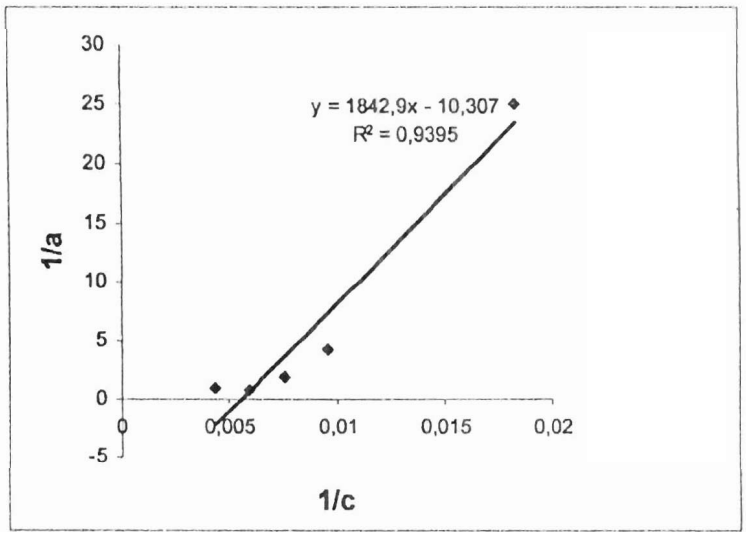
Dari kurva linearitas Langmuir didapatkan garis linier. Hasil ini menunjukkan bahwa proses biosorpsi kation Cu^{2+} oleh biomassa *Cladophora fracta* baik yang telah dimodifikasi maupun yang tidak dimodifikasi memenuhi persamaan

MILIK PERPUSTAKAAN
UNIV. NEGERI PADANG

Langmuir. Dengan terpenuhinya Adsorpsi Isoterm Langmuir ini berarti reaksi biosorpsi ini berorde satu.



(a)



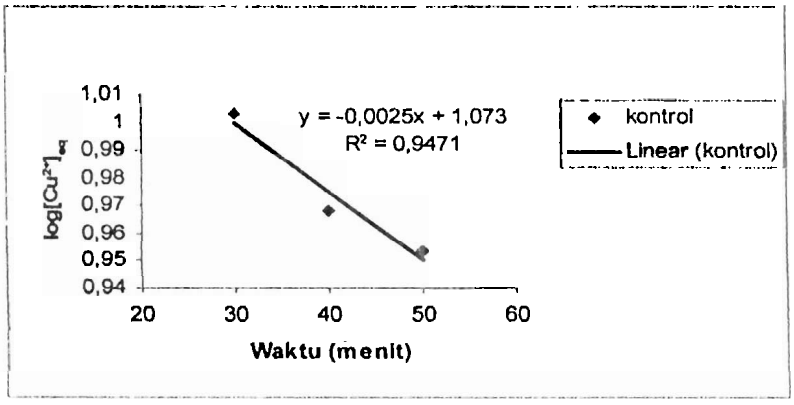
(b)

Gambar 5.10 Kurva Linearitas Langmuir Serapan Kation Cu^{2+} Oleh :
(a). Biomassa *Cladophora Fracta* Fresh (Tanpa Dimodifikasi)
(b). Biomassa *Cladophora Fracta* Yang Telah Dimodifikasi

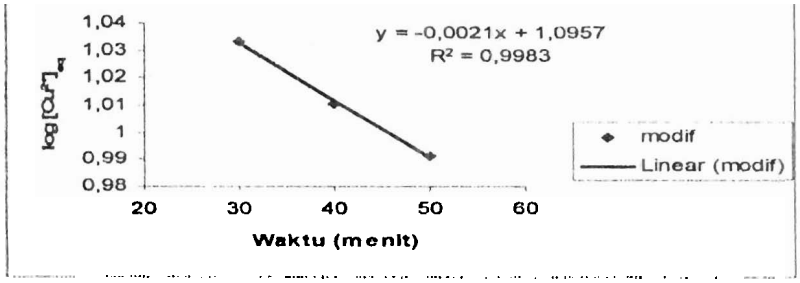
T.A. Davis et.al, (2003) melaporkan bahwa kapasitas serapan maksimum Cu^{2+} oleh berbagai macam alga coklat pada pH 4,5 berkisar antara 0,80-1,59 mmol/g. Hal ini disebabkan pH yang optimum serta affinitas logam dalam berikatan dengan gugus fungsi asam (cotohnya karboksil dan sulfonat).

5.7 Kinetika Biosorpsi Kation Cu^{2+} Oleh Biomassa *Cladophora fracta*

Untuk mendapatkan konstanta laju maka divariasikan waktu. Dari data yang diperoleh menunjukkan kinetika biosorpsi kation Cu^{2+} dapat diperlihatkan pada Gambar 5.11 dan data selengkapnya pada Lampiran 5.9.



(a)



(b)

Gambar 5.11 Kinetika Biosorpsi Kation Cu^{2+} oleh :
(a).Biomassa *Cladophora fracta* Fresh (tanpa modifikasi)
(b). Biomassa *Cladophora fracta* Modifikasi

Hal ini disebabkan karena konsentrasi gugus fungsi dalam biomassa *Cladophora fracta* sangat besar sehingga dapat dianggap konstan dan tidak mempengaruhi laju reaksi. Sehingga dapat dinyatakan persamaan hukum laju :

$$-\frac{d[Cu^{2+}]}{dt} = k\,[Cu^{2+}][biomassa]$$

Maka hukum laju reaksi orde satu-semu :

$$-\frac{d[Cu^{2+}]}{dt} = k'\,[Cu^{2+}]$$ dengan k'= k [biomassa]

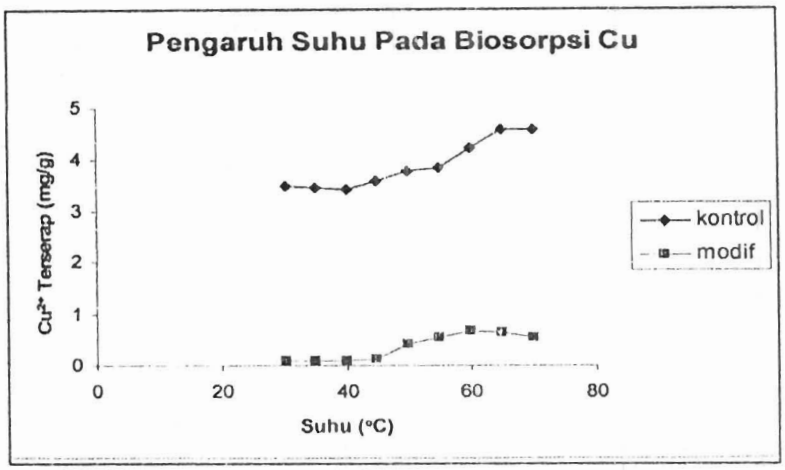
Dari hukum laju ini dapat diketahui bahwa dengan memodifikasi gugus fungsi yang ada dalam biomassa tidak merubah hukum laju biosorpsi oleh biomassa *Cladophora fracta.* Hal ini terjadi karena biosorpsi hanya terjadi pada permukaan biosorben saja sehingga walaupun gugus-gugus fungsi pada permukaan telah dimodifikasi kinetika biosorpsi tidak berubah.

Antunes,Wallace M. (2003) melaporkan bahwa biosorpsi logam tembaga (II) oleh alga coklat mempunyai kinetika biosorpsi dengan laju orde satu-semu. Harga konstanta lajunya pada suhu 25°C adalah 0,150 min^{-1}.

5.8 Pengaruh Suhu Terhadap Serapan Cu^{2+} Oleh Biomassa *Cladophora fracta*

Pengaruh suhu pada biosorpsi logam tembaga oleh biomassa *Cladophora fracta* dapat dilihat pada Gambar 5.12. Dengan data selengkapnya pada Lampiran 5.10. Dari gambar diatas menunjukkan bahwa kenaikan suhu sampai 40°C tidak terlihat kenaikan penyerapan yang berarti. Namun setelah kenaikan suhu dari 40-60 °C baru terlihat peningkatan penyerapan logam tembaga oleh biomassa *Cladophora fracta* baik yang tidak dimodifikasi maupun yang dimodifikasi. Pengaruh temperatur

pada daya serap logam yang tidak begitu signifikan pada suhu 30-40 °C, meskipun kenaikan serapan logam oleh biomassa hanya sedikit pada suhu 40-60 °C.



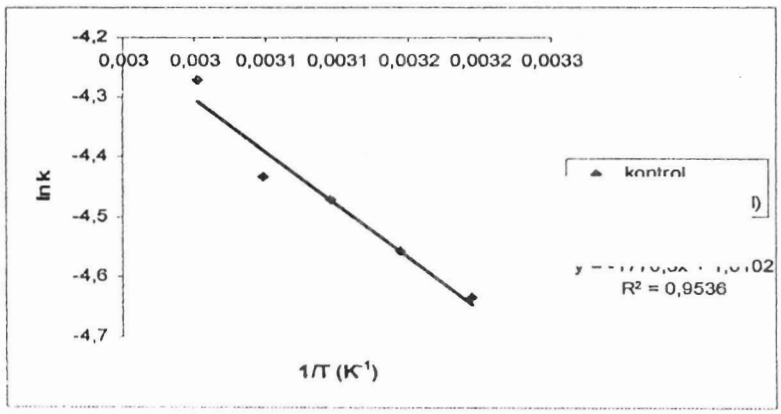
Gambar 5.12. Pengaruh Suhu Kontak Terhadap Serapan Cu^{2+} Oleh Biomassa *Cladophora fracta* (untuk 0,5 g Biomassa, 25 ml larutan Cu^{2+} 200 ppm pH 4, Dengan Kecepatan 100 rpm, Waktu Kontak 60 menit)

Namun pada suhu diatas 60 °C daya serap kembali menurun karena pusat aktif telah penuh serta strukur pusat aktif telah rusak (tidak aktif lagi dalam penyerapan). Menurut Loukidou (2004) morfologi biomassa pada suhu 20 °C menunjukkan morfologi tidak sempurna dimana ada bagian seperti serpihan halus yang terpisah dengan aluran tidak beraturan yang dalam, sedangkan morfologi biomassa pada suhu 40-60 °C sangat jelas berbeda dengan morfologi biomassa pada suhu 20 °C. Oleh sebab itu karena pada suhu 40-60 °C tidak adanya serpihan halus maka ion logam akan mudah berikatan dengan pusat aktif permukaan.

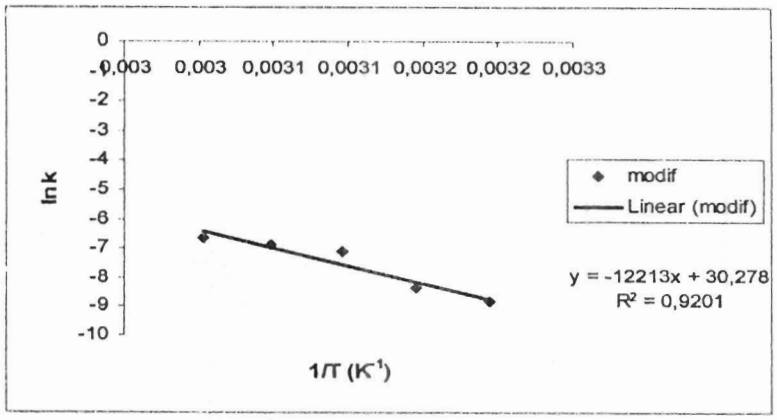
Cardero, Bruno (2004), melaporkan pada biosorpsi kadmium oleh Fucus spiralis bahwa pengaruh temperatur ini kecil dan variasi pada 15-45 °C tidak menghasilkan perbedaan yang signifikan terhadap penyerapan ion kadmium. Kemudian Hossain,S.Masud, et.al,(2005) melaporkan bahwa temperatur optimum

untuk penyerapan maksimum logam tembaga (II) adalah pada suhu 40 °C. Pada suhu 40 °C tembaga terserap sebesar 91,60 % w/w untuk tembaga dengan konsentrasi awal 700 ppm.

Besarnya energi aktifasi pada penyerapan logam tembaga (II) oleh biomassa *Cladophora fracta* dapat diketahui dari Gambar 5.13. Dengan data selengkapnya pada lampiran 5.10.



(a)



(b)

Gambar 5.13. Kurva Linearitas ln k vs 1/T
(a). Biomassa *Cladophora fracta* fresh (tanpa modifikasi)
(b). Biomassa *Cladophora fracta* Modifikasi

Berdasarkan Gambar 5.13 diketahui bahwa konstanta laju (k) meningkat dengan meningkatnya suhu. Dari plot antara ln k terhadap 1/T diperoleh slope $-\frac{Ea}{R}$. Sehingga dari slope ini didapatkan energi aktifasi penyerapan logam tembaga (II) oleh biomassa *Cladophora fracta* fresh sebesar 14,718 $kJmol^{-1}$ sedangkan energi aktivasi penyerapan logam tembaga (II) oleh biomassa *Cladophora fracta* modifikasi sebesar 101,538 $kJmol^{-1}$. Dalam hal ini harga energi aktivasi oleh biomassa fresh lebih rendah dibandingkan energi aktivasi yang diperlukan untuk biosorpsi logam tembaga (II) oleh biomassa yang telah dimodifikasi. Hal ini disebabkan karena telah termodifikasinya gugus-gugus fungsi pada biomassa yang dimodifikasi sehingga dibutuhkan energi pengaktifan yang besar agar biosorpsi terjadi. Dengan energi aktifasi yang besar berarti diperlukan energi yang besar untuk mencapai keadaan teraktifkan. Oleh sebab itu reaksi berjalan lambat karena untuk mencapai keadaan teraktifkan dibutuhkan energi yang besar.

Greenberg dan Tomson (2001) melaporkan bahwa energi aktifasi biosorpsi nikel (II) pada besi (II) karbonat adalah 108,3 kJ/mol. Kemudian Antunes,Wallace M. (2003) melaporkan bahwa energi aktivasi yang dibutuhkan untuk biosorpsi ion logam oleh biomassa *Sargassum* sp. adalah 5,2 kcal/mol.

BAB VI

KESIMPULAN DAN SARAN

6.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Berdasarkan spektra spektroskopi FTIR, dapat disimpulkan bahwa makromolekul penyusun biomassa alga hijau *C. fracta* murni mengandung gugus-gugus karboksilat, amina, amida, amino, karbonil dan hidroksil, disamping adanya senyawa silikon, belerang dan fosfor.
2. Perhitungan dengan persamaan isoterm Langmuir diperoleh kapasitas serapan maksimum biomassa alga *C. fracta* untuk masing-masing kation Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+} dan Cr^{6+} berturut-turut adalah 4,73 mg; 5,08 mg; 13,39 mg; dan 3,66 mg per gram biomassa kering
3. Hasil yang diperoleh memperlihatkan sifat selektifitas dan terjadinya pertukaran kation dalam biomassa alga hijau S. *subsalsa* yang digunakan sebagai biosorben.
4. Biomassa *Cladophora fracta* yang diperlakukan dengan reagen pemodifikasi gugus karboksil dapat mempengaruhi gugus karboksil sehingga sebagian dapat berubah menjadi ester.
5. Kinetika biosorpsi kation Cu (II) oleh *Cladophora fracta* memenuhi hukum laju berorde satu-semu dengan konstanta laju orde satu-semu (k) sebesar $5,7575 \times 10^{-3}$ min^{-1} untuk biomassa *Cladophora fracta* fresh dan $4,8363 \times 10^{-3}$ min^{-1} untuk biomassa *Cladophora fracta* yang telah dimodifikasi.

6. Pengaruh suhu pada biosorpsi kation Cu (II) oleh biomassa *Cladophora fracta* pada suhu 30-40 °C tidak begitu signifikan. Suhu 40 °C-70 °C biosorpsi meningkat walaupun peningkatannya sedikit.
7. Energi aktivasi pada biosorpsi kation Cu (II) oleh biomassa *Cladophora fracta* sebesar 14,718 $kJmol^{-1}$ pada biomassa *Cladophora fracta* fresh dan sebesar 101,538 $kJmol^{-1}$ pada biomassa *Cladophora fracta* yang telah dimodifikasi.

6.2 Saran

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat dikemukakan saran antara lain :

1. Untuk penelitian selanjutnya, perlu dilakukan pengidentifikasian perubahan struktur makromolekul pada biomassa setelah perlakuan dengan reagen pemodifikasi,
2. Untuk mempelajari pengaruh peranan gugus lain dalam kinetika biosorpsi oleh biomassa alga hijau yang telah dimodifikasi,

DAFTAR PUSTAKA

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

Al-Garni, S.M., 2005, Biosorption of lead by *Gram-ve* capsulated and non-capsulated bacteria, *Water SA*, 31, 345-349

Antunes, W.M.,Luna, A.S., Henriques, C.A., dan 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

Anwar, C., dkk., 1996, *Pengantar Praktikum Kimia Organik*, Depdikbud Dikti, Jakarta

Apiratikul, R. and Pravasant, P., 2006, Sorption isotherm model for binary component sorption of copper, cadmium and lead ions using dried green macroalga *Caulerpa lentillifera*, *Chemical Engineering Journal*, 119, 135-145.

Boeckx, R.L., 1989 , Lead Poisoning in Children, *Analytical Chemistry*, 58, 274A-287A

Barros, L.M., Macedo, G.R., Duarte, M.M., Silva, E.P., dan Lobato, A.K.C.L., 2003, Biosorption of Cadmium Using The Fungus *Aspergillus niger*, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol 20, No. 3:

Chen, J.P., dan Wang, L., 2004, Characterization of Metal Adsorption Kinetic properties in Batch and Fixed-Bed Reactors, *Chemosphere*, 54 :397-404

Chen, J.P. dan Yang, lei, 2005, Chemical Modification of *Sargassum sp.* for Enhancement of Heavy Metal Biosorption, Meeting " *Advances in Environmental Technology*" Monday, 31 October 2005.

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*, *Desalination*, 206, 179-184

Chojnacka, K., Chojnacki, A., and Gorecka, H., 2005, Biosorption of Cr^{3+}, Cd^{2+} dan Cu^{2+} ions by blue-green algae *Spirulina sp.*: kinetics, equilibrium and the mechanism of process, *Chemosphere*, 59, 75-84

Cossich, E.S., Tavares, C.R.G., and Ravagnani, T.M.K., 2002, Biosorption of Chromium(III) by *Sargassum sp* biomass, *Electronic Journal of Biotechnology*, 5, 133-140.

Crist, R.H., Oberhorsel,K.dan McGarrity,J., 1992, Interaction of Metals and Protons with Algae.3. Marine Algae, with Emphasis on Lead and Aluminium, *Environ. Sci Technol*, 26: 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, L., Su, Y., Su, H., Wang, X. and Zhu, X., 2006, Sorption and desorption of lead(II) from wastewater by green algae *Cladophora fascicularis*, Journal Hazardou Materials, xxx (2006) xxx-xxx

Deng, S. and Ting YP., 2005, Polethylenimine-modified fungal biomass as a high-capacity biosorbent for Cr(VI) anions: sorption capacity and uptake mechanisms, *Environ Sci Technol*, 39 (21), 8490-8496

Drake, L. R., dan Rayson, G. R, 1996, Plant-Derivat Materials for Metal Ion-Selective Bonding and Preconcentration, *Analytical Chemistry News & Features*, 22A – 27A.

El-Sikaily, A., El Nemr, A., Khaled, A. and Abdekwehab, O., 2007, *Removal of toxic chromium from wastewater using green alga Ulfa lactura and its activated carbon*, Journal Hazardous Materials, xxx, xxx-xxx.

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

Gadd, G. M., 1990b, Metal Tolerance, in Edwards, C. *Microbial of Extremem Environments*, (eds), pp. 178-210. Milton Keynes, Open University Press,

Gadd, G. M. and White, C. 1993, Microbial Treatment of Metal Pollution a Working Biotechnology ?, *Tibtech*, 11: 353-359.

Gardea-Torresdey, J. L, Becker-Hapak, M. K., Hosea, J. M., dan Darnall, D. W., 1990, Effect of Chemical Modification of Algal Carboxyl Group on Metal Ion Binding, *Environ. Sci.Technol.*, 24 (9): 1372 – 1379.

Gardea-Torresdey,J.L., Gonzales, J.H., Tiemann, K.J.; and Rodriguez, O. 1996, *Biosorption of Cadmium, Chromium, Lead and Zinc by Biomass of* Medicago Sativa *(alfalfa)*, University of Texas at El Paso, Dari http://www@engg.ksu.edu.

Golab, Z., Breitenbanch, M., dan Jezierski, A., 1994, *Water, Air, and Soil Pollution* 82: 713 – 721.

Hadi, B., Margaritis, A., Berruti, F., and Bergongnon, M., 2003, Kinetics and Equilibrium of Cadmium Biosorption by Yeast Cells S. cerevisiae and K. fragilis, International Journal og Chemical Reactor Engineering, 1, 1-16.

Horsfall, M. and Spiff, A.I., 2005, Affect of metal ion concentration on the biosorption of Pb^{2+} and Cd^{2+} by Caladium bicolor (wild cocoyam), *African Journal of Biotechnology*, 4, 191-196

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.

Hughes,M. N. and Poole, R. K., 1990, *Metals and Microorganism*, Chapman and Hill, London.

Ilhan, S., Nourbakhsh, M.N., Kulicarslan, S.K., and Ozdag, H., 2004, Removal of Chromium, Lead and Copper Ions From Industriaql Waste Waters *By Staphylococcus saprophyticus, Turkish Electronic Journal of Biotechnology*, 2, 0-57

Kapoor, A. dan Viraraghavan, T., 1998, Biosorption of Heavy Metals on Aspergillus niger: Effect of Pretreatment, *Bioresource Technology* 63 : 109 – 113.

Kogej, A. dan Pavko, A., 2001, Laboratory Experiment of Lead Biosorption by Self-Immobilized *Rhizopus nigricans* Pellets in The Batch Stirred Tank Reactor and The Packed Bed Column, *Chem. Biochem. Eng.* Q. 15 (2): 75-79

Kratochvil, D. and Volesky, B. 1998, Advances in the biosorption of heavy metals, *Tibtech*, 16, 291-299

Lo, W., Ng, L.M., Chua, H., Yu, P.H.F., Sin, S.N., and Wong, P.K., 2003, Biosorption and Desorption of Copper(II) Ions by *Bacillus sp.. Applied Biochemistry and Biotechnoloy*, 107, 1-3

Lee, H.K., and Volesky, B., 1999, Interference of Aluminium in Copper Biosorption by an Algal Biosorbent, *Water Quality Research Journal of Canada*, 34(3): 519-531

Mahan, C. A, Majidi, V. and Holcombe, J. A, 1989, Evaluation of Metal Uptake of Several Algae Strain in A Multicomponent Matrix Utilizing Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry, *Anal. Chem* , 61, 624-627.

Mahan, C. A, and Holcombe, J. A., 1992, Immobilization of Algae Cells on Silica Gel and Their Characterization for Trace Metal Preconcentration, *Anal. Chem,* 64, 1933-1939.

Mawardi, Sugiharto, E.Mudjiran dan Prijambada, Irfan D., 1997, Biosorpsi Timbal(II) Oleh Biomassa *Saccharomyces cerevisiae, BPPS-UGM*, 10 (2C), 203-213.

Mawardi, 2000, Studi Biosorpsi Logam Timbal Oleh Biomassa Alga Mat, Laporan Penelitian , Due-Like, Lemlit UNP Padang

Mawardi, 2001, Pengaruh Modifikasi Gugus Fungsi Terhadap Biosorpsi Ion Kadmium Oleh Alga Mat, Laporan Penelitian , PPD-Heds, Lemlit UNP Padang

Miretzky, P., Saralegui, A. And Cirelli, A.F,. 2006, Simultaneous heavy metal removal mechanism by dead macrophytes, *Chemosphere*, 62, 247-254

Miesseler, G.L. and Tarr, D.A, 1999, *Inorganic Chemistry*, Second Edition, Prentice-Hall, Inc, New Jersey

Ocsick, J., 1982, *Adsorption*, John Willey & Son, New York.

Park, D., Yun., and Park, J.M, 2005, Studies on hexavalent chromium biosorption by chemically-treated biomass of *Ecklonia sp.* , Chemosphere, 60, 1356-1364.

Park, D., Yun, YS, Jo, J.H. and Park, J.M, 2005, Mecanism of hexavalent chromium removal dead fungal biomass of *Aspergillus niger*, *Water Research*, 39, 533-540

Parmentier, J.,1999, Miscape-Spirogyra (http://www.microscopy-uk.org.uk/mag/artjan99/gyra.html)

Pravasant, P , Apiratikul, R., Sungkhum V., Suthiparinyanont P., Wattanachira S., and Marhaba, T.F, 2006, *Biosorption of Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} and Zn^{2+} using dried marine green macroalga Caulerpa lentillifera*, Bioresource Technology, 97, 2321 – 2329.

Preetha, B., and Viruthagiri, T., 2005, Biosorption of Zinc(II) by Rhizopus arrhizus: equilibrium and kinetic modeling, *African Journal of Biotechnology*, 4, 506-508.

Pritchard, H. N and Bradt, P.T., 1984, *Nonvascular Plants,* Times Mirror Mosby College Publishing, Toronto.

Ramelow, U. J., Neil Guidry, C. and Fisk, S. D., 1996, A Kinetics Study og Metal Ion Binding by Biomass Immobilized in Polymers, *Journal of Hazardous Materials*, 46, 37-55.

Sudha Bai, R. dan Abraham, T. E., 2001, Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solution by *Rhizopus nigricans*, *Bioresource Technology* 79 : 73 – 81

Sing, C. dan Yu, H., 1998, Copper Adsorption and Removal From Water by Living Mycelium of White-Rot Fungus Phanerochaete chrysosporium, *Wat. Res.* 32 (9) : 2746 – 2752

Strandberg, G. W., Shumate II, S. E. andParrott,Jr,J.R., 1981, Microbial Cells as Biosorbents for Heavy Metals : Accumulation of Uranium by *Saccharomyces cerevisiae* and *Pseudomonas aeruginosa*, *Applied and Environmental Microbiology*, 41, 237-245.

Saitoh, T., Nakagaki, N., Uchida, Y., dan Hiraide, M., 2001, Spectrophotometric Determination of Some Functional Groups on *Chlorella* for the Evaluation of Their Contribution to Metal Uptake, Analytical Sciences, 17 : 793-795.

Schneider, I.A. dan Rubio, J., 1999, Sorption of Heavy Metal Ions by The Nonliving Biomass of Freshwater Macrophytes, *Environ. Sci. Technol*, 33 : 2213 -217

Silverstein, Bassler and Morrill, 1981, *Penyidikan Spektrometrik Senyawa Organik*, Edisi Keempat, (Terjemahan), Penerbit Erlangga, Jakarta

Tong, C, Ramelow, U. S., Ramelow, G.J, 1994, Evaluation of Polymeric Supports For Immobilizing Biomass Prepare Sorbent Materials For Metals, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* Vol. 56, 175-191

Volesky, B., 1994, Advances in biosorption of metals: Selection of biomass types, *FEMS Microbiology Review*, 14, 291-302

Volesky, B. and May Phillips, H. A., 1995, Biosorption of Heavy Metals by S. cerevisiae, *Appl Microbiol. Biotechnol*, 42, 797-806.

Volesky, B. and Hollan, Z. R., 1995, Biosorption of Heavy Metals, *Biotechnol. Prog., 11, 253-250.*

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

Wisjnuprapto (1996), Penyisihan Logam Berat Dalam Buangan Yang Diaplikasikan di Indonesia, dalam *Symposium and Workshop on Heavy Metal Bioaccumulation*, IUC Biotechnology Gadjah Mada University, Yogyakarta, September 18-20 , 1996.

Wood, J.M dan Kang Wang, H., (1983), Microbial Resistance to Heavy Metals, *Environ. Sci. Technol.*, 17: 582A - 590A

Yin, P., Yu, Q., Lin, Z. dan Kaewsarn, P., 2001, Biosorption and Desorption of Cadmium(II) by Biomass of *Laminaria japonica*, *Environmental Technology* 22: 509 – 514.

Zhao, Y., Hao, Y and Ramelow, G.J., 1994, Evaluation of Treatment Techniques for Increasing the Upted of Metal Ion From Solution by Non-living seaweed Algal biomass, *Environmental monitoring and Assessment*, 33, 61-70.

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

LAMPIRAN:

Lamp. 5.1 Gugus Fungsional biomassa alga hijau S. *Subsalsa* murni dan hubungannya dengan frekuensi dan transmitans infrared.

	Frekuiensi (cm^{-1})	Perkiraan Gugus Fungsional
	3743	Getaran uluran O-H (dari SiOH)
	3500	Getaran uluran $_{as}$ -NH (Amina primer)
	3406	Gugus hidroksil terikat
		Getaran uluran -NH (Amina primer)
	2928	Getaran uluran C-H
	1651	Getaran uluran kelat C=O (keton,
		Getaran ulur C=O amida primer (Pita amida I)
		C=O dan C-O (Ion karboksilat)
		Tekukan N-H amina primer
	1542	Tekukan NH_2 dan NH (Pita amida II)
		Getaran ulur C=O (keton, asam karboksilat, ester)
	1408	Getaran tekukan O-H
		Getaran tekukan C-O-H (karboksilat)
		C=O dan C-O (Ion karboksilat)
		CH_3-N-CO- (amida)
		CH_3 - S
		CH_3 – Si
	1052	Getaran uluran -C-N (amina alifatik)
		Getaran uluran -C-O (alcohol primer, eter)
		Pita O-C-C (ester)
		Getaran Si-O-R
		ulur P-OH
		ulur P-O-C
		Getaran uluran -C-O (ester)
	617	Kibasan NH keluar-bidang (Pita Amida II)
		Getaran uluran C-S

Lampiran 5.1

Kapasaitas serapan optimum biomassa terhadap Logam Pb^{2+}

$[Pb^{2+}]$ awal (ppm)		$[Pb^{2+}]$eq (ppm)			$[Pb^{2+}]$abs (ppm)	$[Pb^{2+}]$abs (mg/gram)
		1	2			
50	62.2	-	-	-	62.2	1.555
100	103.674	4.621	4.095	4.358	99.316	2.483
150	152.159	15.674	16.2	15.937	136.222	3.405
200	197.614	19.989	11.98	15.989	181.625	4.541
250	254.432	22.463	17.042	19.752	246.043	5.867
300	265.795	41.358	43.888	42.623	223.172	5.579

Kapasaitas serapan optimum biomassa terhadap Logam Cu^{2+}

[Cu] awal (ppm)		[Cu]eq (ppm)			[Cu]abs (ppm)	[Cu]abs (mg/gram)
		1	2			
50	45	6.35	6.34	6.35	38.65	0.966
100	80.04	7.25	6.69	6.97	73.07	1.827
150	138.85	24.60	24.58	24.59	114.26	2.857
200	185.78	19.30	14.30	16.80	168.98	4.224
250	249.30	105.73	105.73	105.73	143.57	3.589
300	300.53	172.73	159.23	165.98	134.55	3.364

Kapasaitas serapan optimum biomassa terhadap Logam Cr^{3+}

[Cr] awal (ppm)		[Cr]eq (ppm)			[Cr]abs (ppm)	[Cr]abs (mg/gram)
		1	2			
50	61.90	27.895	29.007	28.451	33.449	0.8362
100	101.90	50.427	50.467	50.447	51.453	1.286
150	152.90	71.318	71.012	71.165	81.735	2.043
200	204.66	80.147	80.137	80.137	124.523	3.113
250	257.60	132.990	133.986	133.488	124.112	3.1028
300	298	174.025	174.005	174.015	123.985	3.0996

Kapasaitas serapan optimum biomassa terhadap Logam Cr^{+6}

$[Cr^{+6}]$ awal (ppm)		$[Cr^{+6}]$eq (ppm)			$[Cr^{+6}]$abs (ppm)	[Cr]abs (mg/gram)
		1	2			
50	53.2	48.9	46.79	47.85	5.4	1.35
100	75	57.4	51/07	54.35	20.65	5.1625
150	85.25	40.38	57.47	48.92	36.3	9.075
200	183.6	51.07	33.97	42.52	51.28	12.82
250	228.1	191.02	193.1	192.06	36.1	9.025
300	178.8	151.05	140.81	146.44	32.36	8.09

Lampiran 5.2 : Karakterisasi Pertukaran katioan Pb^{2+} dengan kation Ca^{2+} pada pH 4

	Konsentrasi Ca^{2+}		**Konsentrasi Pb^{2+}**	
	(ppm)	**(mg)**	**(ppm)**	**(mg)**
Awal	143,421	3,586	129,545	3,239
Setelah kontak	18.421	0.461		
Teradsorpsi	125,000	3,125		

Waktu (mnt)	**Konsentrasi Ca^{2+} terdesorpsi**		**Konsentrasi Pb^{2+} teradsorpsi**	
	(ppm)	**(mg)**	**(ppm)**	**(mg)**
3.3	102,632	0.513	59,091	0.295
6.6	91,447	0.457	60,227	0.301
9.9	70,395	0.352	61,364	0.309
13.3	33,553	0.168	60,227	0.301
16.6	21,026	0.105	59,091	0.296
Jumlah kation		1.595		1.500

Lampiran 5.3 : Karakterisasi Desorpsi kation Pb^{2+} dan kation Ca^{2+} dengan Larutan HNO_3 dan H_2O

	Elusi dengan HNO_3 (Konsentrasi Pb^{2+})		**Elusi dengan H_2O (Konsentrasi Pb^{2+})**	
	(ppm)	**(mg)**	**(ppm)**	**(mg)**
Awal	131.818	3.295	131.818	3.295
Setelah kontak	13.636	0.341	29.545	0.739
Teradsorpsi	118.182	2.955	102.273	2.557

Waktu (mnt)	Elusi dengan HNO_3		Elusi dengan H_2O	
	[Pb^{2+}] terdesorpsi		[Pb^{2+}] terdesorpsi	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
3,3	63.636	0.318	31.818	0.159
6,6	52.273	0.261	22.727	0.114
9,9	25.000	0.125	13.636	0.068
13.3	15.909	0.080	6.818	0.034
16.6	9.091	0.045	4.545	0.022
Jumlah		0.830		0.398

	Elusi dengan HNO_3 (Konsentrasi Ca^{2+})		Elusi dengan H_2O (Konsentrasi Ca^{2+})	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
Awal	148.026	3.701	148.026	3.701
Setelah kontak	43.421	1.086	42.105	1.053
Teradsorpsi	104.605	2.615	105.921	2.648

Waktu (mnt)	Elusi dengan HNO_3		Elusi dengan H_2O	
	[Ca^{2+}] terdesorpsi		[Ca^{2+}] terdesorpsi	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
3,3	55.921	0.280	73.684	0.368
6,6	42.105	0.210	36.184	0.181
9,9	36.184	0.181	26.316	0.132
13.3	34.211	0.171	24.342	0.122
16.6	30.921	0.155	22.368	0.112
Jumlah		0.997		0.914

Lampiran 5.4 : Pengaruh pH larutan Ca^{2+} terhadap desorpsi kation Pb^{2+}

pH 3

	Konsentrasi Pb^{2+}		Konsentrasi Ca^{2+}	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
Awal	131.818	3.295	153.947	3.849
Setelah kontak	20.455	0.511		
Teradsorpsi	111.364	2.748		

Waktu (mnt)	Konsentrasi Pb^{2+} terdesorpsi		Konsentrasi Ca^{2+} teradsorpsi	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
3.3	38.636	0.193	50.00	0.25
6.6	29.545	0.148	23.684	0.118
9.9	27.272	0.136	10.526	0.053
13.3	27.272	0.136	1.316	0.007
16.6	27.272	0.114	2.632	0.013
Jumlah kation		0.727		0.441

pH 4

	Konsentrasi Pb^{2+}		Konsentrasi Ca^{2+}	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
Awal	129.545	3.239	143.421	3.586
Setelah kontak	22.273	0.568		
Teradsorpsi	106.818	2.670		
Waktu (mnt)	**Konsentrasi Pb^{2+} terdesorpsi**		**Konsentrasi Ca^{2+} teradsorpsi**	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
3.3	20.455	0.102	42.105	0.211
6.6	18.182	0.091	32.237	0.161
9.9	19.318	0.097	17.105	0.086
13.3	20.455	0.102	7.237	0.036
16.6	18.182	0.091	2.632	0.013
Jumlah kation		0.483		0.507

pH 5

	Konsentrasi Pb^{2+}	Konsentrasi Ca^{2+}		
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
Awal	131.182	3.295	155.263	3.882
Setelah kontak	20.455	0.511		
Teradsorpsi	111.364	2.784		

Waktu (mnt)	**Konsentrasi Pb^{2+} terdesorpsi**		**Konsentrasi Ca^{2+} teradsorpsi**	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
3.3	18.182	0.091	38.158	0.191
6.6	15.909	0.080	28.947	0.145
9.9	15.909	0.080	26.316	0.132
13.3	13.636	0.068	13.158	0.066
16.6	11.364	0.057	14.474	0.072
Jumlah kation		0.375		0.605

Lampiran 5.5 : Karakterisasi Pertukaran katioan Pb^{2+} dengan kation Cu^{2+} pada pH 4

	Konsentrasi Pb^{2+}		Konsentrasi Cu^{2+}	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)
Awal	148,0		121,15	3,02875
Setelah kontak	31,825			
Teradsorpsi	116,172	2,90		
Waktu (mnt)	**Konsentrasi Pb^{2+} terdesorpsi**		**Konsentrasi Cu^{2+} teradsorpsi**	
	(ppm)	(mg)	(ppm)	(mg)

3.3	81,025	0,405125	63,61	0,31805
6.6	18,5	0,0925	22,9	0,1145
9.9	6,2	0,031	11,353	0,056765
13.3	5,175	0,025875	9,10	0,0455
16.6	0,0	0,0	5,20	0,026
Jumlah kation		0,5545		0,560815

Lampiran 5.6 : Karakterisasi Pertukaran katioan Pb^{2+} dengan kation Ag^{+} pada pH 4

	Konsentrasi Pb^{2+}		**Konsentrasi Ag^{+}**	
	(ppm)	**(mg)**	**(ppm)**	**(mg)**
Awal			145,54716	3,63867
Setelah kontak				
Teradsorpsi	133,47022	3,33675		

Waktu (mnt)	**Konsentrasi Pb^{2+} terdesorpsi**		**Konsentrasi Ag^{+} teradsorpsi**	
	(ppm)	**(mg)**	**(ppm)**	**(mg)**
3.3	14,79466	0,07397	29,00	0,72504
6.6	17,36139	0,08680	29,109	0,72773
9.9	16,07802	0,08039	29,00	0,72504
13.3	28,91170	0,14455	22,56	0,69269
16.6	50,72895	0,25364	22,56	0,56398
Jumlah kation		0,6394		3,4345

A. Pertukaran katioan Ag^{+} dengan kation Pb^{2+} pada pH 4

	Konsentrasi Ag^{+}		**Konsentrasi Pb^{2+}**	
	(ppm)	**(mg)**	**(ppm)**	**(mg)**
Awal			145,73770	3,64344
Setelah kontak				
Teradsorpsi	99,29942	2,48248		

Waktu (mnt)	**Konsentrasi Ag^{+} terdesorpsi**		**Konsentrasi Pb^{2+} teradsorpsi**	
	(ppm)	**(mg)**	**(ppm)**	**(mg)**
3.3	16,91748	0,08458	28,984	0,72459
6.6	11,98754	0,05993	28,942	0,72356
9.9	11,98745	0,05993	28,860	0,72151
13.3	10,84587	0,05422	27,508	0,68770
16.6	11,59833	0,05799	24,926	0,62315
Jumlah kation		0,3167		3,4805

MILIK PERPUSTAKAAN
UNIV. NEGERI PADANG

Lampiran 5.7. Tabel Optimasi Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan Tembaga (II) Terhadap Serapan Biomassa *Cladophora fracta* murni (bimur) dan biomassa dimodifikasi (bimod)

Cu (II)			50 ppm	100 ppm	150 ppm	200 ppm	250 ppm
$[Cu^{2+}]$awal			55.5	108.9	141.7	197.1	246.3
$[Cu^{2+}]$eq	bimur		27.4	62.3	84.7	131.9	189.4
	bimod		54.7	104.15	131.2	170.55	226.5
$[Cu^{2+}]$abs	bimur	mg/L	28.4	46.6	57	65.2	56.9
		mg/g	1.42	2.33	2.85	**3.26**	2.845
	bimod	mg/L	0.80	4.75	10.50	26.55	19.80
		mg/g	0.04	0.2375	0.525	**1.3275**	0.99

Lampiran 5.8. Perhitungan Kurva Linieritas Langmuir

Cu (II)		50 ppm	100 ppm	150 ppm	200 ppm	250 ppm
bimur	1/c	0.0365	0.01605	0.01185	0.00755	0.0112
	1/a	0.7042	0.4292	0.3509	0.3067	0.3515
bimod	1/c	0.0183	0.0096	0.0076	0.0059	0.0044
	1/a	25	4.21	1.90	0.75	1.010

Lampiran 5.9. Tabel Optimasi Pengaruh Waktu Kontak Larutan Tembaga (II) Terhadap Serapan Biomassa *Cladophora fracta*

No			30 Menit	40 Menit	50 Menit	60 Menit	70 Menit
$[Cu^{2+}]$awal			217.1	217.1	217.1	217.1	217.1
$[Cu^{2+}]$eq	bimur		201.3	185.9	179.8	179.2	185.1
	bimod		215.9	205.0	196.0	195.0	198.85
	bimur	mg/L	15.8	31.2	37.3	37.9	32
		mg/g	0.79	1.56	1.865	**1.895**	1.6
		mg/L	1.2	12.1	21.1	22.1	18.25

		mg/g	0.06	0.605	1.055	**1.105**	0.9125

Perhitungan Kinetika Reaksi

t (menit)		30 menit	40 menit	50 menit
log $[Cu^{2+}]_{eq}$	bimur	1.0028	0.9682	0.9538
	bimod	1.0332	1.0107	0.9912

Lampiran 5.10. Tabel Optimasi Pengaruh Suhu Kontak Larutan Tembaga (II) Terhadap Serapan Biomassa *Cladophora fracta*

Cu (II)			30°C	35°C	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C	65°C	70°C
Co (ppm)			184,72	184,72	184,72	184,72	184,72	184,72	184,72	184,72	184,72
C_{eq}	bimur (ppm)		115,22	116,05	116,70	113,395	109,52	107,865	100,49	93,47	93,34
	bimod (ppm)		182,97	183,09	183,08	182,12	176,07	173,74	171,22	171,74	173,91
C_{abs}	bimur	mg/L	69,50	68,66	68,02	71,32	75,2	76,85	84,23	91,25	91,38
		mg/g	3,47	3,43	3,40	3,56	3,76	3,84	4,21	4,56	4,57
	bimod	mg/L	1,75	1,63	1,64	2,6	8,645	10,975	13,5	12,98	10,805
		mg/g	0,0875	0,0815	0,082	0,130	0,4322	0,5487	0,675	0,649	0,5402

Data untuk Perhitungan Energi Aktivasi

Suhu (°C)		40	45	50	55	60
1/T (K^{-1})		0.003194	0.003144	0.003095	0.003048	0.003003
ln k	bimur	-4.6341	-4.5579	-4.4703	-4.4333	-4.2708
	bimod	-8.8096	-8.3435	-7.1083	-6.8563	-6.6346