

BIOSORPTION OF Cr(III) ION ON ALGAE *Euचेuma spinosum* BIOMASSA***Biosorpsi Ion Cr(III) pada Biosorben Rumput Laut Euचेuma Spinosum*****I Wayan Sudiarta * and Ni Putu Diantariani**Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Udayana University, Bukit Jimbaran, Denpasar, Bali Indonesia

Received 20 November 2007; Accepted 4 January 2008

ABSTRACT

Studies on biosorption and desorption of Cr(III) on algae (*Euचेuma spinosum*) adsorbent have been carried out. These studies included determination of biosorbent acidity, optimum pH, contact time of biosorption, isotherm and biosorption capacity, and mechanisms of interaction between Cr(III) and algae (*E. spinosum*) biosorben. Mechanisms of interaction were evaluated by sequential desorption of Cr(III) on algae biosorben by using aquadest, 1 M HCl and 0.05 M Na₂EDTA. The result showed that the total acidity of algae biosorbent was 4.15 ± 0.33 mmol/g, the optimum pH was 3, and the optimum contact time was 20 min. Biosorption capacity of algae (*E. spinosum*) toward chromium (III) was 57.33 mg/g. The highest desorption of Cr(III) achieved when 1 M HCl was used, i.e. 51.01%, whereas desorptions using aquadest and 0.05 M Na₂EDTA were relatively low, i.e. 2.07% and 2.38% respectively. This result indicates that the main interaction mechanism of Cr(III) on algae was electrostatic attraction.

Keywords : Biosorption, Cr(III), *Euचेuma Spinosum***PENDAHULUAN**

Limbah atau buangan adalah bahan yang dihasilkan dari suatu proses tetapi tidak diperlukan. Limbah yang paling banyak mendapat perhatian adalah limbah yang mengandung logam-logam berat, karena memiliki tingkat toksisitas yang tinggi terhadap makhluk hidup. Seiring dengan perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi penggunaan logam-logam berat terutama dalam industri semakin meningkat [1]. Kromium (Cr) adalah salah satu logam yang banyak digunakan dalam industri. Logam kromium dan senyawanya banyak digunakan dalam industri elektroplating, penyamakan kulit, pendingin air, pulp, dan proses pemurnian bijih dan petroleum. Cr(III) umumnya hanya toksik terhadap tumbuh-tumbuhan pada konsentrasi yang tinggi, kurang toksik bahkan non toksik terhadap binatang. Walaupun Cr(III) kurang toksik dibandingkan Cr(VI), jika tubuh terpapar oleh Cr(III) dalam jangka waktu yang panjang dapat menyebabkan reaksi alergi kulit dan kanker [2].

Mengingat bahaya yang dapat ditimbulkan oleh logam Cr terhadap makhluk hidup, maka keberadaannya di lingkungan terutama di dalam air harus diminimalkan. Salah satu cara untuk menurunkan kandungan logam Cr dalam perairan adalah dengan proses adsorpsi.

Adsorpsi merupakan suatu gejala permukaan dimana terjadi penyerapan atau penarikan molekul-molekul gas atau cairan pada permukaan adsorben. Beberapa biosorben yang dapat digunakan dalam penanganan limbah kromium diantaranya serbuk gergaji, hasil samping pertanian, limbah industri makanan, bakteri, mikroalga dan rumput laut [3].

Rumput laut merupakan bagian dari tanaman perairan, termasuk pada kelas makroalga. Salah satu jenis rumput laut yang banyak dibudidayakan di Indonesia adalah *E. spinosum*. Selain sebagai komoditi ekspor, bahan baku industri farmasi, industri makanan, dan industri kosmetik, masih perlu dilakukan diversifikasi pemanfaatan *E. spinosum* sehingga dapat memberikan nilai tambah dari rumput laut, baik secara ekonomi maupun lingkungan terutama untuk menangani masalah pencemaran logam berat.

Kandungan kimia dari rumput laut *Euचेuma spinosum* adalah lola karaginan (65%), protein, karbohidrat, lemak, serat kasar, air dan abu. Lola karaginan merupakan polisakarida tersulfatkan dimana kandungan ester sulfatnya adalah 28-35%. Atom sulfur (S) dan oksigen (O) pada ester sulfat, -OH dan -COOH pada polisakarida, merupakan situs-situs aktif tempat berinteraksinya suatu logam pada rumput laut. Untuk itu perlu dilakukan penelitian tentang kemampuan rumput laut *E. spinosum* sebagai adsorben (biosorben) logam kromium, yang nantinya dapat diterapkan dalam pengolahan limbah atau pemulihan lingkungan perairan akibat pencemaran kromium [4].

METODE PENELITIAN**Bahan**

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah rumput laut *Euचेuma spinosum* yang diperoleh dari Pantai Sawangan Nusa Dua Bali, bahan-bahan kimia CrCl₃.6H₂O, K₂Cr₂O₇, Asam Oksalat,

* Corresponding author.

Email address : dikim_unud@yahoo.co.id

HCl 37%, HNO₃, difenil karbasida, NaOH, NaN₃, H₂SO₄, KMnO₄, Aseton, NH₄OH, Na₂EDTA dan akuadest.

Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi : neraca analitik, ayakan 250 dan 106 µm, oven, desikator, lumpang, pengaduk magnetik, kertas saring, peralatan gelas, dan Spektrofotometer UV-Vis Secoman S 1000 PC.

Prosedur

Penyiapan sampel rumput laut

Rumput Laut *E. spinosum* dicuci hingga bersih dan dibilas dengan akuades, kemudian dikeringkan. Setelah kering, rumput laut digerus dan diayak. Ukuran sampel yang diambil adalah sampel dengan ukuran partikel 500 µm-250 µm. Rumput laut ini kemudian dicuci dengan akuades dan dikeringkan dalam oven pada suhu 50 °C sampai kering (berat konstan), kemudian rumput laut disimpan di dalam desikator.

Penentuan keasaman biosorben

Sebanyak 0,50 g serbuk rumput laut dimasukkan ke dalam erlenmeyer 50 mL dan ditambahkan 25,0 mL larutan NaOH 1 M, erlenmeyer ditutup rapat dan diaduk selama 24 jam pada temperatur kamar. Perlakuan yang sama juga terhadap larutan blanko yang hanya mengandung 25,0 mL larutan NaOH 1 M. Setelah 24 jam larutan disaring menggunakan kertas saring dan residunya dibilas menggunakan akuades. Filtrat dan bilasan lalu dititrasi dengan larutan standar HCl 0,5 M.

Penentuan pH optimum

Ke dalam 7 buah erlenmeyer 50 mL, dimasukkan masing-masing 0,50 g sampel serbuk rumput laut *E. spinosum* dan ditambahkan 25,0 mL larutan Cr(III) 200 ppm dengan pH larutan masing-masing 1, 2, 3, 4, 5, 6, dan 7. Larutan kontrol dibuat dengan memasukkan 25,0 mL larutan Cr(III) 200 ppm ke dalam erlenmeyer 50 mL, bertujuan untuk mengoreksi kesalahan adsorpsi Cr(III) oleh kertas saring. Semua campuran dan larutan kontrol diaduk dengan pengaduk magnet dengan kecepatan 200 rpm selama 24 jam. Kemudian disaring dan filtratnya dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk menentukan konsentrasi Cr(III) yang tersisa. Cr(III) dianalisis sebagai kompleks Cr(VI)-difenilkarbasida sesuai dengan prosedur pada referensi [5]. Cr(III) yang tersisa pada filtrat dioksidasi menjadi Cr(VI) dengan permanganat, kemudian dikomplekskan dengan difenil karbasida. Kompleks ini diukur pada 543 nm.

Penentuan waktu kontak biosorpsi

Ke dalam 7 buah erlenmeyer 50 mL dimasukkan masing-masing 0,50 g sampel serbuk rumput laut *E.*

spinosum dan ditambahkan 25,0 mL larutan Cr(III) 200 ppm dengan pH optimum yang diperoleh. Campuran diaduk dengan pengaduk magnet dengan kecepatan 200 rpm selama 10, 20, 30, 45, 60, 90 dan 120 menit. Dalam eksperimen ini juga digunakan larutan kontrol dengan perlakuan sama. Semua campuran dan larutan kontrol disaring dan filtratnya diambil untuk dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis. Konsentrasi Cr(III) pada filtrat dianalisis sebagai kompleks Cr(VI)-difenil karbasida menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Penentuan isoterm dan kapasitas biosorpsi

Ke dalam 7 buah erlenmeyer 100 mL dimasukkan masing-masing 0,50 g sampel serbuk rumput laut *E. spinosum* dan ditambahkan 25,0 mL larutan Cr(III) dengan konsentrasi berturut-turut 100, 200, 300, 400, 500, 750 dan 1000 ppm, kemudian diinteraksikan selama waktu setimbang pada pH optimumnya dengan kecepatan pengadukan 200 rpm. Dengan kondisi yang sama juga diperlakukan untuk larutan kontrol. Setelah itu campuran dan kontrol disaring. Cr(III) dalam filtrat dianalisis sebagai kompleks Cr(VI)-difenilkarbasida menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

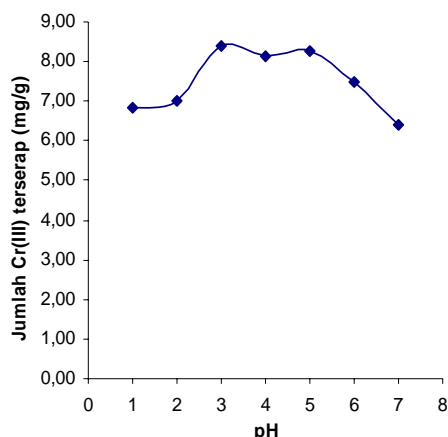
Desorpsi

Ke dalam dua buah erlenmeyer 200 mL dimasukkan masing-masing 100,0 mL larutan Cr(III) dengan konsentrasi dan pH optimum yang diperoleh. Erlenmeyer pertama ditambah dengan 2,00 g biosorben rumput laut, erlenmeyer kedua sebagai kontrol. Kedua erlenmeyer diaduk selama waktu setimbang dengan kecepatan 200 rpm. Selanjutnya campuran dan kontrol disaring. Cr(III) yang tersisa dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis untuk menentukan jumlah Cr(III) yang terserap. Residu dari erlenmeyer satu dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan direndam dengan 100 mL akuades. Campuran kemudian diaduk selama 30 menit, setelah itu larutan disaring kembali, filtratnya dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis, sedangkan residunya direndam kembali dengan 100 mL HCl 1 M sambil diaduk selama 6 jam. Selanjutnya disaring, filtrat yang didapat dianalisis kembali dengan spektrofotometer UV-Vis, sedangkan residunya direndam dengan 100 mL Na₂EDTA 0,05 M sambil diaduk selama 14 jam. Larutan disaring kembali dan filtratnya dianalisis kembali dengan spektrofotometer UV-Vis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

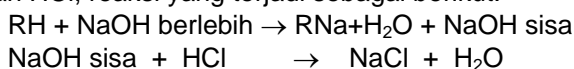
Keasaman Biosorben

Keasaman biosorben rumput laut *E. spinosum* ditentukan dengan metode titrasi asam-basa. Situs-situs asam dari biosorben rumput laut *E. spinosum* direaksikan dengan NaOH berlebih dan sisa OH⁻ yang



Gambar 1. Kurva pengaruh pH terhadap biosorpsi rumput laut dengan konsentrasi awal larutan Cr(III) 200 ppm, pengadukan 200 rpm selama 24 jam

tidak bereaksi dengan situs-situs asam dari biosorben rumput laut *E. spinosum* ditentukan melalui titrasi dengan HCl, reaksi yang terjadi sebagai berikut:



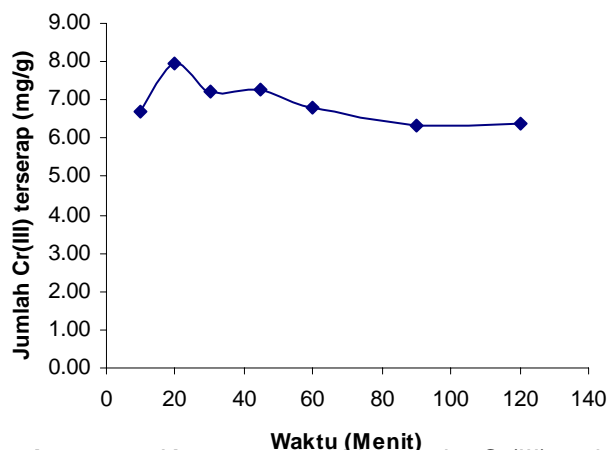
Nilai keasaman total yang diperoleh sebesar $4,15 \pm 0,33$ mmol/g. Keasaman rumput laut disebabkan karena adanya proton yang dapat terdisosiasi atau pelepasan ion-ion H^+ pada gugus-gugus karboksilat ($-\text{COOH}$) dan gugus hidroksi ($-\text{OH}$) dari biosorben rumput laut *E. spinosum*.

Penentuan pH Optimum

Pengikatan kation logam oleh situs-situs aktif biosorben, sangat dipengaruhi oleh pH, seperti terlihat pada Gambar 1.

Pengaruh pH terhadap kemampuan biosorpsi Cr(III) pada biosorben rumput laut ditentukan dengan memvariasikan berbagai pH biosorpsi, yaitu pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, dan 7. Pada pH di atas 7 tidak dilakukan pengukuran karena Cr(III) akan mengendap sebagai $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [6].

Gambar 1 menunjukkan bahwa jumlah Cr(III) yang terserap pada biosorben rumput laut *E. spinosum* secara maksimum terjadi pada pH 3 yang berarti pada pH tersebut sebagian besar situs-situs pengikat yang ada pada biosorben rumput laut *E. spinosum* menjadi bermuatan parsial negatif. Pada Gambar 1 juga memperlihatkan bahwa pada $\text{pH} < 3$ jumlah Cr(III) yang terserap lebih sedikit ini dikarenakan adanya jumlah H^+ yang besar sehingga kation logam berkompetisi dengan H^+ untuk mengikat situs-situs aktif biosorben. Pada pH 3-5 jumlah Cr(III) yang terserap cenderung konstan, sedangkan pada pH di atas 5 jumlah Cr(III) terserap cenderung turun karena sudah mulai terbentuk endapan $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Hal ini sesuai dengan yang diperoleh oleh Yun, et al. [7].



Gambar 2. Kemampuan biosorpsi Cr(III) oleh biosorben rumput laut *E. spinosum* pada konsentrasi awal larutan Cr(III) 200 ppm, pH 3, pengadukan 200 rpm.

Penentuan Waktu Kontak Biosorpsi

Penentuan waktu kontak biosorpsi dilakukan dengan memvariasikan waktu biosorpsi yaitu 10, 20, 30, 45, 60, 90 dan 120 menit, bertujuan untuk mengetahui waktu minimum yang dibutuhkan biosorben rumput laut *E. spinosum* dalam menyerap Cr(III) secara maksimum sampai tercapai keadaan setimbang.

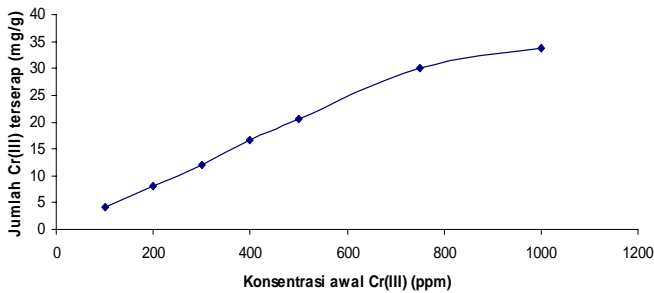
Berdasarkan Gambar 2 dapat dilihat bahwa biosorben rumput laut *E. spinosum* memiliki waktu setimbang biosorpsi 20 menit. Hal ini menunjukkan bahwa untuk dapat menyerap Cr(III) dalam jumlah maksimal diperlukan waktu minimal 20 menit.

Setelah waktu interaksi 20 menit jumlah Cr(III) yang terserap cenderung turun naik kemudian konstan. Ion Cr(III) yang telah terserap dapat terlepas dan terikat kembali karena sebagian ikatan yang terjadi antara biosorben rumput laut *E. spinosum* dengan Cr(III) merupakan ikatan van der Waals dan ikatan hidrogen yang relatif lemah.

Penentuan Isoterm dan Kapasitas Biosorpsi

Penentuan kapasitas biosorpsi dan pola isoterm biosorpsi dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi Cr(III) yang diinteraksikan terhadap jumlah Cr(III) yang terserap oleh biosorben rumput laut *E. spinosum*. Data pola isoterm biosorpsi yang diperoleh selanjutnya diterapkan ke persamaan linier isoterm Langmuir sehingga dapat ditentukan harga dari kapasitas biosorpsi (b) yang menyatakan jumlah maksimum adsorbat yang dapat dibiosorpsi, konstanta keseimbangan biosorpsi (K) yang berhubungan dengan kekuatan ikatan, dan energi biosorpsinya (ΔG^0).

Berdasarkan hasil penelitian, hubungan antara jumlah Cr(III) yang terserap (mg/g) terhadap konsentrasi awal Cr(III) disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Kurva jumlah Cr(III) yang terserap terhadap konsentrasi awal Cr(III).

Pada Gambar 3 terlihat bahwa dengan bertambahnya konsentrasi biosorbat yang diinteraksikan, maka jumlah ion logam Cr(III) yang terserap tiap gram rumput laut *E. spinosum* semakin bertambah juga. Akan tetapi pada konsentrasi Cr(III) 750 ppm jumlah biosorbat yang terserap tidak bertambah dengan meningkatnya konsentrasi dan cenderung konstan sampai konsentrasi mencapai 1000 ppm.

Pola isoterm biosorpsi Cr(III) dapat diketahui dengan jalan membuat grafik antara konsentrasi Cr(III) dalam keseimbangan dengan jumlah Cr(III) yang terserap.

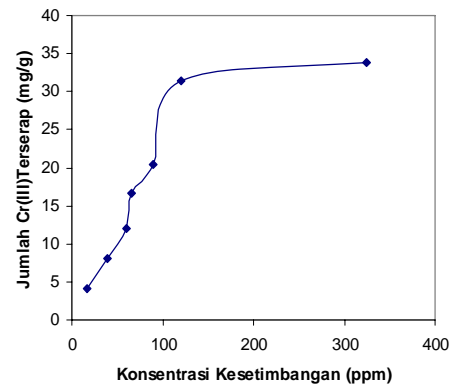
Gambar 4 menunjukkan bahwa pola isoterm biosorpsi yang diperoleh sesuai dengan Gilles dan Mac Edwan dalam Oscik, J. [8] diklasifikasikan sebagai isoterm biosorpsi tipe L yang lebih dikenal dengan isoterm Langmuir. Isoterm biosorpsi tipe L memperlihatkan afinitas yang relatif lebih tinggi antara padatan dengan zat terlarut pada tahap awal.

Data biosorpsi yang didapat dalam pola isoterm biosorpsi tersebut diterapkan ke persamaan isoterm biosorpsi Langmuir $C/m = C/b + 1/Kb$. C adalah konsentrasi Cr(III) dalam keseimbangan (mol/L) dan m adalah jumlah Cr(III) yang terserap per gram biosorben (mol/g). Pada penelitian ini diperoleh persamaan garis linier untuk isoterm Langmuir adalah $y = 907,07x + 3,7825$. Berdasarkan persamaan isoterm Langmuir tersebut diperoleh kapasitas biosorpsi (b) biosorben rumput laut *E. spinosum* sebesar 57,33 mg/g serta nilai konstanta kesetimbangan biosorpsi (K) adalah 239,80 mol L⁻¹.

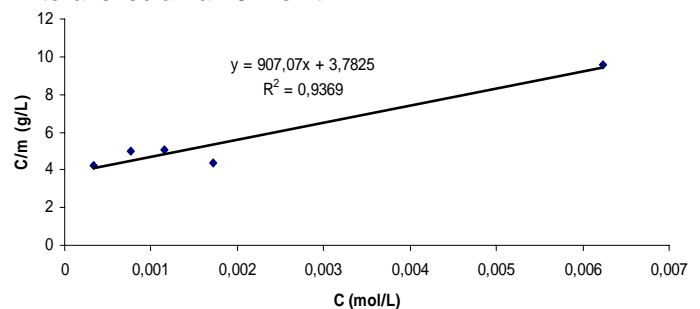
Dengan menggunakan persamaan $\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln K$ maka diperoleh energi adsorpsi sebesar -13,67 kJ/mol. Ini berarti biosorpsi yang terjadi antara biosorben rumput laut *E. spinosum* dengan Cr(III) adalah biosorpsi fisika yang mengarah ke biosorpsi kimia.

Proses Desorpsi

Pada penelitian ini, selain mempelajari kapasitas biosorpsi biosorben rumput laut *E. spinosum* terhadap Cr(III), juga dipelajari kemampuan desorpsi Cr(III) yang telah terserap dan mekanisme interaksi yang terjadi



Gambar 4. Pola isoterm biosorpsi biosorben rumput laut *E. spinosum* terhadap Cr(III) dengan waktu interaksi selama 20 menit.



Gambar 5. Kurva isoterm biosorpsi Langmuir biosorben rumput laut *E. spinosum* terhadap Cr(III)

Tabel 1. Data hasil desorpsi Cr(III) dengan berbagai pelarut

Wads (mg/g)	Eluen	Wdes (mg/g)	Jumlah Cr(III) terdesorpsi (%)
38,06	Akuades	0,7879	2,07
	HCl 1M	19,4162	51,01
	EDTA 0,5 N	0,9042	2,38

antara biosorben rumput laut *E. spinosum* dengan Cr(III). Untuk mengetahui mekanisme interaksi yang terjadi maka dilakukan proses desorpsi secara bertahap yaitu menggunakan akuades, HCl 1 M dan EDTA 0,05 M. berdasarkan penelitian yang telah dilakukan didapatkan data seperti pada Tabel 1.

Berdasarkan ketiga hasil desorpsi yang telah dilakukan didapatkan bahwa jumlah Cr(III) yang dapat didesorpsi paling banyak menggunakan HCl sedangkan desorpsi menggunakan akuades dan Na₂EDTA hanya sedikit Cr(III) yang dapat terlepas kembali. Hal ini mengindikasikan bahwa mekanisme yang dominan terjadi antara Cr(III) dengan biosorben rumput laut *E. spinosum* yaitu dengan atraksi elektrostatis sedangkan mekanisme interaksi yang terjadi melalui ikatan van der Waals, ikatan hidrogen dan pembentukan kompleks sangat sedikit. Hasil yang sama juga ditemukan oleh Sekhar, et al. [9], yang mengemukakan bahwa mekanisme interaksi yang terjadi antara biosorben serbuk gergaji dengan ion logam dominan terjadi melalui atraksi ionik. Seki dan

Akira [10] juga mengemukakan hal yang sama yaitu mekanisme interaksi yang terjadi antara ion logam dengan biosorben dari rumput laut coklat terjadi melalui atraksi ionik.

Jumlah Cr(III) yang terdesorpsi cukup kecil disebabkan karena proses desorpsi dilakukan tidak pada kondisi optimum. Eluen yang digunakan sebagai pendesorpsi hanya untuk mempelajari mekanisme interaksi Cr(III) dengan biosorben. Eluen-eluen tersebut di atas tidak cukup kuat untuk memutus interaksi Cr(III) dengan biosorben, sehingga perlu penelitian lebih lanjut mengenai desorpsi Cr(III) dari biosorben *E. Spinosum* untuk mendapatkan persen desorpsi yang lebih tinggi.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan bahwa kapasitas biosorpsi biosorben rumput laut *E. spinosum* terhadap ion logam Cr(III) yaitu sebesar 57,33 mg/g. Mekanisme interaksi yang terjadi antara ion Cr(III) dengan biosorben rumput laut *E. spinosum* dominan terjadi melalui atraksi ionik.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih penulis sampaikan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional, yang telah mendanai penelitian ini melalui Proyek Penelitian Dosen Muda.

DAFTAR PUSTAKA

1. Lu, F.C., 2000, *Toksikologi Dasar Asas, Organ Sasaran dan Penilaian Resiko*, Edisi ke-2, Penerjemah Nugroho, E., Universitas Indonesia, Jakarta.
2. Anderson, R.A., 1997, *Reg. Toxicol. Pharmacol.*, 26, 534-541
3. Yu, L.J., Sukhla, S.S., Dorris, K.L., Sukhla, A., Margrave, J.L., 2003, *J. Hazard Mater.*, 100, 53-63
4. Atmaja, W.S. Kadi, A., Sulistijo, dan Satari, R., 1996, *Pengenalan Jenis-Jenis Rumput Laut Indonesia*, Puslitbang Oseonologi LIPI, Jakarta.
5. Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., and Andrew, D.E., 1998, *Standard Methods For Examination of Water and Wastewater*, 20th Edition, Part 1, E-365, American Public Health Association, Washington.
6. Kratochvil, D., Pimentel, P.F., dan Volesky, B., 2000, *Removal of Trivalent Chromium By Seaweed Biosorben*, Departement of Chemical Engineering, McGill University.
7. Yun, Y-S., Park, D., and Volesky, B., 2001, *Environ. Sci. Tech.*, 35, 4353-4358
8. Oscik, J., 1982, *Adsorption*, John Willey & Sons, Inc. New York.
9. Sekhar, K.C., Kamala, C.T., Chary, N.S., dan Anjaneyulu, Y., 2003, *Int. J. Miner. Process*, 68, 37-45.
10. Seki, H., and Akira Suzuki, 1998, *J. Coll. & Interface Sci.*, 206, 297-301