

ADSORPSI ION LOGAM Cu(II) MENGGUNAKAN BIOMASSA ALGA COKLAT (*Sargassum crassifolium*) YANG TERENKAPSULASI AQUA-GEL SILIKA

Ronaldo^{1*}, Imelda H. Silalahi¹, Nelly Wahyuni¹

¹Program Studi Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Tanjungpura,

Jln. Prof. Dr. H. Hadari Nawawi 78124, Pontianak

Email: aldo_chemistry@ymail.com

ABSTRAK

Alga coklat merupakan biosorben yang dapat digunakan untuk mengadsorpsi logam berat. Salah satu diantara alga coklat adalah *Sargassum crassifolium* yang memiliki kemampuan adsorpsi cukup baik, dikarenakan adanya gugus karboksilat. Gugus aktif yang terdapat dalam *Sargassum crassifolium* sangat dipengaruhi oleh pH, sehingga diperlukan teknik enkapsulasi. Enkapsulasi bertujuan untuk meningkatkan gugus aktif, kualitas sifat fisik maupun sifat kimia dari adsorben untuk proses adsorpsi. Enkapsulasi alga coklat menggunakan aqua-gel silika yang diperoleh dari larutan sol gel yang berasal dari serbuk kaca. Tujuan penelitian ini untuk mengetahui kapasitas adsorpsi maksimum dan kondisi optimum adsorpsi ion Cu(II) dalam larutan menggunakan *Sargassum crassifolium* yang terenkapsulasi aqua-gel silika. Hasil penelitian menunjukkan bahwa biomassa *S. crassifolium* mampu mengadsorpsi ion logam Cu pada pH=7 dengan q_e rata-rata 99,03 mg/g, waktu kontak optimum adsorpsi adalah 20 menit dengan q_e rata-rata 41,43 mg/g, konsentrasi adsorpsi diperoleh pada konsentrasi 351,08 ppm dengan q_e rata-rata 254,16 mg/g dan q_{maks} ion Cu(II) adalah 0,75 mmol/g.

Kata kunci: logam berat, alga coklat, adsorpsi, enkapsulasi, *Sargassum crassifolium*.

PENDAHULUAN

Keberadaan logam berat di sistem perairan (termasuk dari sistem air-sedimen) dan distribusinya, diatur oleh kesetimbangan dinamik dan interaksi fisika-kimia. Logam berat dalam perairan diantaranya adalah Hg, Pb, Cu, dan Cd. Keberadaan tembaga dapat mengakibatkan berbagai masalah kesehatan karena bersifat toksik yaitu dapat terakumulasi di otak, jaringan kulit, hati, pankreas dan mitokondria. Upaya penanganan kadar logam yang tinggi dapat dilakukan dengan proses adsorpsi (Sembiring, *et al.*, 2009).

Adsorpsi adalah fenomena fisik yang terjadi saat molekul-molekul gas atau cair dikontakkan dengan suatu permukaan padatan. Adsorpsi dilakukan menggunakan adsorben berbasis biomassa. Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan teknik enkapsulasi menggunakan biomassa alga coklat. Sembiring, *et al.* (2009) telah melakukan proses adsorpsi ion Pb, Cu, dan Cd pada biomassa *Nannochloropsis sp* yang dienkapsulasi akuagel silika. Kelemahan penggunaan biomassa adalah kerentanannya terhadap pH, sehingga dapat menurunkan kapasitas adsorpsi. Salah satu cara yang dapat dilakukan untuk mengatasi kelemahan tersebut adalah dengan teknik enkapsulasi *S. crassifolium* menggunakan aqua-gel silika.

Alga coklat memiliki komponen utama yaitu alginat yang mempunyai gugus fungsional karboksilat (-COOH) dan hidroksil (-OH). Kedua

Gugus fungsi inilah yang nantinya akan berperan dalam proses adsorpsi logam berat, salah satunya melalui proses pertukaran ion dan pembentukan senyawa kompleks (Park, *et al.*, 2005).

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat utama yang digunakan pada penelitian adalah, pH meter, saringan -40+60 mesh, saringan 80 dan 100 mesh, FTIR Shimadzu, AAS Shimadzu AA-6800.

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah akuades, adsorben (*S. crassifolium*) yang diambil dari pulau Lemukutan, asam nitrat (HNO₃), asam sulfat (H₂SO₄), tembaga (II) nitrat hidrat (Cu(NO₃)₂·3H₂O), natrium hidroksida (NaOH), larutan sol natrium silikat (Na₂SiO₃), asam klorida (HCl) pekat, kertas saring Whatman no. 42, serbuk kaca dan larutan stok Cu 1000 mg/L Merck.

Cara Kerja

Preparasi adsorben

Preparasi adsorben dilakukan dengan mengadopsi metode Wahyuni, *et al.* (2009). Alga dibersihkan menggunakan akuades kemudian dijemur hingga kering. Alga coklat dipotong kecil-kecil dan dimasukkan dalam larutan asam sulfat (H₂SO₄) dengan konsentrasi 1 M selama 24 jam. Kemudian dicuci menggunakan akuades hingga

pH larutan konstan, disaring dan dikering-anginkan. Selanjutnya alga coklat yang telah kering dipanaskan menggunakan oven dengan suhu 100 °C selama 24 jam dan diayak dengan ukuran -40+60 mesh (Antunes, *et al.*, 2003).

- a. Penyiapan larutan sol natrium silikat (Na_2SiO_3) dari abu sekam padi (Prastiyanto, dkk., 2008; Safitri, 2012)

Sebanyak 50 gram kaca halus yang telah didestruksi dan diayak dengan saringan 80 dan 100 mesh ditambahkan dengan 150 mL NaOH 3 M kemudian diaduk, dan dipanaskan hingga air menguap. Dipanaskan padatan dalam tanur pada temperatur 400°C selama 4 jam. Hasil dari reaksi ini berupa padatan (serbuk) natrium silikat. Padatan (serbuk) natrium silikat dilarutkan dalam akuades 1 L, dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama kurang lebih 2 jam pada temperatur 100°C. Disaring larutan sehingga didapat filtrat I. Setelah itu, residu yang diperoleh dilarutkan kembali dalam akuades 1 L, diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama kurang lebih 2 jam pada temperatur 100°C, dan disaring sehingga diperoleh filtrat II. Filtrat I dan filtrat II merupakan larutan natrium silikat.

- b. Penyiapan Biomassa yang Dienkapsulasi Aqua-gel Silika (Prastiyanto, dkk, 2008; Safitri, 2012)

Diambil sebanyak 100 mL larutan natrium silikat dan diteteskan HCl pekat hingga pH = 7. Campuran diaduk sampai diperoleh aqua-gel (hidrogel), dan ditambahkan biomassa makro alga sebanyak 3 gram. Kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 80°C hingga terbentuk silika kering (xerogel). Selanjutnya sampel dianalisis menggunakan FTIR.

Proses Adsorpsi

- a. Proses Adsorpsi Cu(II) dengan variasi pH dan waktu kontak

Biomassa yang telah terenkapsulasi aqua-gel silika sebanyak 0,5 g dimasukkan dalam Erlenmeyer 500 mL. Kemudian ditambahkan larutan sampel Cu(II) dengan konsentrasi 400 ppm sebanyak 250 mL dan variasi pH 5, 6 dan 7. Pengaturan pH larutan menggunakan asam nitrat 0,1 M dan natrium hidroksida 0,1 M. Diaduk sampel menggunakan metode Batch, dengan waktu (t) kontak tetap yaitu 30 menit. Dilakukan variasi waktu kontak yaitu 0, 10, 20, 30, 40, 50, dan 60 menit dengan pH optimum hasil penelitian sebelumnya dan dilakukan uji ANOVA. Larutan yang telah dikontakkan, didiamkan selama 15 menit kemudian disaring. Kadar tembaga dalam larutan ditentukan dengan AAS.

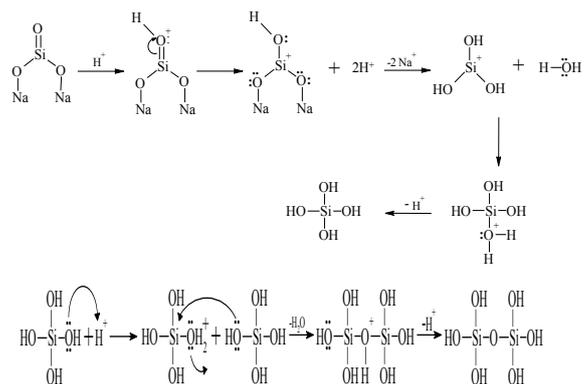
- b. Pengaruh Konsentrasi Ion Cu(II) Untuk Menentukan Kapasitas

Biomassa yang telah terenkapsulasi aqua-gel silika sebanyak 0,1 g dimasukkan dalam Erlenmeyer 500 mL. Ditambahkan larutan ion Cu(II) dengan volume 250 mL dengan pH optimum dan waktu optimum dengan variasi konsentrasi 0, 50, 100, 200, 300, dan 400 mg/L. Filtrat dianalisis menggunakan AAS.

HASIL dan PEMBAHASAN

Proses Enkapsulasi Makro Alga dengan Aqua-Gel (Hidrogel) Silika

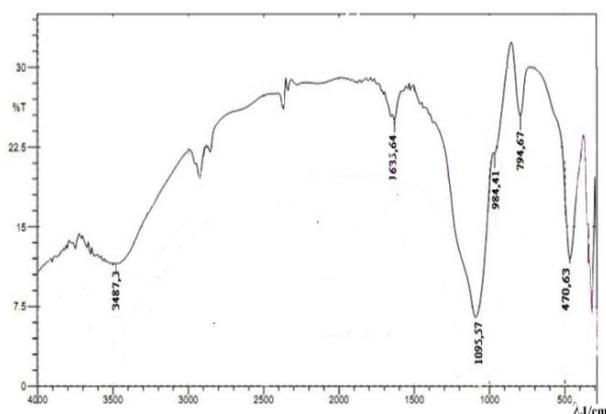
Proses enkapsulasi makro alga dengan aqua-gel silika dilakukan dengan menggunakan metode sol gel yaitu penambahan HCl (Brinker and Scherer, 1990). Penambahan larutan HCl pekat bertujuan untuk proses pembentukan asam silikat bebas, yang dapat berikatan membentuk dimer, trimer dan seterusnya melalui reaksi polikondensasi dan pelepasan molekul H_2O . Mekanismenya dapat dilihat pada Gambar 1:



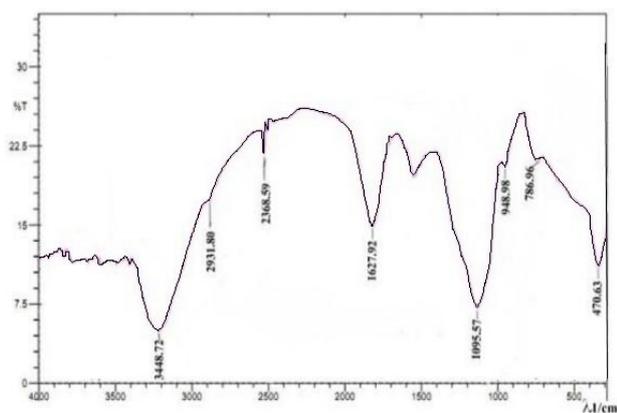
Gambar 1. Mekanisme reaksi substitusi Na^+ dari larutan natrium silikat oleh H^+ dari penambahan HCl membentuk asam silikat bebas dan gugus siloksan (Prastiyanto, dkk., 2003)

Proses enkapsulasi ini bertujuan untuk meningkatkan kualitas fisik biomassa untuk mengatasi kelemahannya sebagai adsorben dan meningkatkan stabilitas biomassa yang terenkapsulasi, serta meningkatkan keefektifan gugus fungsi dari biomassa tersebut (Kalapathy, *et al.*, 2000)..

Spektra silika gel yang dienkapsulasi dengan *S. crassifolium* menggunakan spektroskopi IR dapat dilihat pada Gambar 2 dan Gambar 3.



Gambar 2 Spektra infra merah silika gel



Gambar 3 Silika gel terenkapsulasi alga coklat

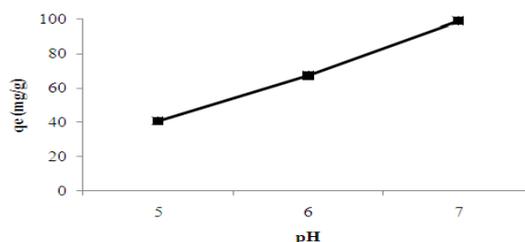
Secara umum terlihat pita serapan antara silika gel dan silika gel yang terenkapsulasi alga coklat (*S. crassifolium*) adalah hampir sama. Pita serapan karakteristik untuk silika gel menunjukkan adanya gugus -OH dari Si-OH (gugus silanol) pada panjang gelombang 3487,3 cm^{-1} . Pita serapan pada silika gel terlihat juga spektrum yang tajam dan menekuk pada panjang gelombang 1627,92 cm^{-1} , yang menunjukkan vibrasi tekuk -OH dari Si-OH. Spektrum pada panjang gelombang 984,41 cm^{-1} yang mengindikasikan vibrasi ulur Si-O pada Si-OH, kemudian adanya vibrasi ulur simetri Si-O dari Si-O-Si. Spektrum juga terlihat pada panjang gelombang 470,63 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya vibrasi tekuk Si-O-Si *overtone* yang disebabkan kombinasi dari senyawa organik (Silverstein, 1986).

Berdasarkan pada Gambar 3 *S. crassifolium* yang terenkapsulasi aqua-gel silika ditandai adanya puncak agak melebar dan mengalami pergeseran serapan vibrasi ulur -OH karena adanya ikatan hidrogen pada bilangan gelombang 3448,72 cm^{-1} . Pergeseran bilangan gelombang juga terjadi pada 1627,92 cm^{-1} kearah bilangan gelombang yang lebih pendek dan puncak yang tajam, yang menunjukkan vibrasi tekuk -OH dari Si-OH. Muncul juga

spektrum pada bilangan gelombang 2931,80 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi ulur C-H alifatik karena adanya perubahan struktur dari ikatan C-H. Adanya vibrasi ulur dari -Si-H pada bilangan gelombang 2300-2500 cm^{-1} . Vibrasi ulur asimetri Si-O dari Si-O-Si terlihat pada bilangan gelombang yang sama yaitu 1095,57 cm^{-1} . Pada bilangan gelombang 948,98 cm^{-1} terjadi pergeseran gelombang yang agak sedikit melebar. Pergeseran bilangan gelombang juga terjadi pada 786,96 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur simetri Si-O dari Si-O-Si (siloksan) pada puncak yang kurang tajam.

Penentuan pH dan waktu kontak Maksimum Adsorpsi Cu(II)

Penentuan pH optimum dalam proses adsorpsi ion Cu(II) dilakukan pada pH 5, 6, dan 7 selama 30 menit. Pengaruh pH terhadap kapasitas adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh pH terhadap kapasitas adsorpsi

Lin, *et al.* (2002) menunjukkan bahwa spesi Cu pada pH 7 yaitu berbentuk ion tembaga (Cu^{2+}). Dilihat dari prinsip HSAB yang menjelaskan bahwa ion Cu(II) digolongkan ke dalam asam madya, sementara itu adsorben sendiri dari strukturnya memiliki gugus fungsi OH^- dan CO yang tergolong dalam basa keras yang artinya ion Cu(II) akan berinteraksi dengan baik terhadap adsorben sehingga dapat membentuk gugus $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Sementara itu penentuan waktu kontak dilakukan pada 0-60 menit, pengaruh kapasitas adsorpsi terhadap waktu kontak dapat dilihat pada Tabel 1.

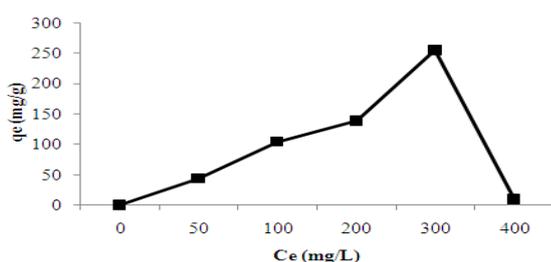
Tabel 1. Pengaruh Waktu Kontak Terhadap Kapasitas Adsorpsi

Waktu (menit)	qe rata-rata (mg/g)
0	32,17
10	32,72
20	41,43
30	39,86
40	41,44
50	41,89
60	41,00

Uji statistik menunjukkan terjadi perbedaan yang signifikan pada waktu kontak 0, 10,30-40 menit dan 60 menit dengan waktu kontak 20 dan 50 menit. Berdasarkan uji ANOVA diperoleh bahwa tidak ada perbedaan yg signifikan waktu kontak 20 menit dengan 50 menit. Dengan ini dapat disimpulkan bahwa pada waktu 20 menit telah didapatkan kondisi optimum adsorpsi.

Penentuan Kapasitas Adsorpsi Maksimum Cu(II)

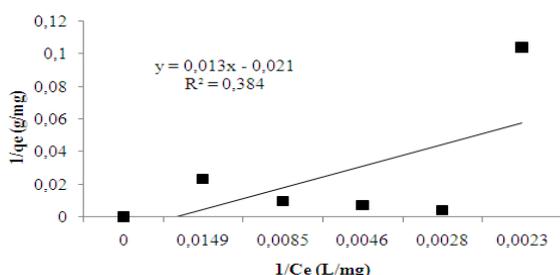
Kapasitas adsorpsi ditentukan dengan variasi konsentrasi larutan ion logam Cu(II) yaitu 50, 100, 200, 300, dan 400 ppm, pada pH 7 dan waktu kontak 50 menit. Pengaruh konsentrasi terhadap kapasitas adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Kurva isoterm adsorpsi Cu(II)

Berdasarkan Gambar 5 menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi ion Cu(II) terdapat pada konsentrasi 300 ppm, dimana pada konsentrasi 0-200 kapasitas adsorpsinya lebih rendah dan tidak jauh berbeda peningkatannya. Sementara pada konsentrasi 400 ppm terjadi penurunan dikarenakan telah terjadi kejenuhan proses adsorpsi *S.crassifolium* terenkapsulasi aqua-gel silika dengan Cu(II).

Karakteristik pada permukaan adsorben dilihat dengan model isoterm adsorpsi. Proses adsorpsi ion logam oleh adsorben secara kuantitatif menunjukkan persamaan isoterm Langmuir (Atkins, 1997). Langmuir diperoleh dari hubungan antara kapasitas adsorpsi dengan konsentrasi akhir dimana $1/q_e$ dan $1/C_e$. Hubungan tersebut dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Kurva isoterm adsorpsi Langmuir

Berdasarkan Gambar 6 dapat dijelaskan bahwa isoterm Langmuir yang digunakan tidak dapat menyimpulkan linearitas antara interaksi adsorben dengan adsorbat yang menyebabkan adsorpsi multilapis. Hal ini dikarenakan nilai regresi linear yang diperoleh 0,384. Berdasarkan hasil dari penelitian ini dapat dikatakan bahwa penelitian ini kurang berhasil dikarenakan nilai "R" yang ditunjukkan Langmuir jauh berbeda dengan hasil penelitian Sembiring, *et al* (2008) yaitu nilai regresi yang diperoleh 0,921. Hal ini terjadi karena proses enkapsulasi yang kurang sempurna. Berdasarkan Gambar 6 diperoleh nilai kapasitas adsorpsi (q_{maks}) ion Cu(II) dalam larutan *S. crassifolium* terenkapsulasi aqua-gel silika sebesar 0,75 mmol/g.

SIMPULAN

Berdasarkan hasil dari penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa pH adsorpsi adalah pada pH 7 dengan q_e rata-rata 99,03 mg/g, sedangkan waktu kontak optimum adsorpsi adalah 20 menit dengan q_e rata-rata 41,43 mg/g. Konsentrasi adsorpsi adalah 254,16 mg/g dan q_{maks} ion Cu(II) adalah 0,75 mmol/g.

DAFTAR PUSTAKA

- Antunes, W.M.; Luna A.S.; Henriques, C.A dan Costa, A.C.A., 2003, An Evaluation of Copper Biosorption by a Brown Seaweed Under Optimized Condition, *J. of Biotechnology* ISSN: 0717-3458, Vol.6 (3).
- Atkins, P.W., 1997, "Kimia Fisika", ed-4; Alih bahasa : Kartohadiprojo, I., Erlangga, Jakarta.
- Brinker, C.J and Scherer., 1990, Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Pres, San Diego.
- Kalpathy, U., and Proctor, A., 2000, A Simple Method For Production of Pure Silica From Rush Hull Ash, *Bioresource Technology*, 73, 252-257.
- Lin, Y.E., Vidic, R.D., Stout, J.E and Yu, V.L., 2002, Negative Effect of High pH on Biocidal Efficacy of Copper and Siver Ions in Cotrolling *Legionella pneumophila*, *AEM*, Vol. 68 No. 6. 2711-2715
- Mellisa, N.S., 2012, Sintesis Silika Gel Termodifikasi Tributylamina dari Limbah Kaca untuk Kromatografi Kolom, Fakultas Matematika dan Ilmu

- Pengetahuan Alam, Universitas Tanjungpura, Pontianak, (Skripsi).
- Park, D., Yun, Y.S. and Park, J.M., 2005, Chromium Biosorption by Thermally Treated Biomass of *The Brown Ecklonia sp.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42: 8226-8232.
- Prastiyanto, A., Azmiyanti, C, dan Darmawan, A., 2008, Pengaruh Penambahan Merkaptobenzotiazol (MBT) terhadap Kemampuan Adsorpsi Gel Silika dari Kaca pada Ion Logam Kadmium, *Kimia Anorganik Jurusan Kimia Universitas Diponegoro, Semarang*. 1-13.
- Sembiring, Z., Buhani, Suharso, dan Sumadi., 2009, The Isothermic Adsorption Of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) Ions on *Nannochloropsis sp* Encapsulated by Silica Aqua-Gel, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Lampung University. *Indo. J. Chem.* 1-5
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., dan Morill, T.C., 1986, *Penyidikan Spektrometri Senyawa Organik*, Penerjemah : A.J Hartomo dan Anny V.P, Edisi keempat, Erlangga, Jakarta.
- Wahyuni, H. Silalahi I. H. Ruliatima., 2009. Chromium Biosorption by Thermally Treated Biomass of *Sargassum crassifolium*. *Prociding The First International Seminar on Science and Technology* : 375-379. Universitas Islam Indonesia, Jogjakarta.