

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Logam

Logam yang ada di alam ini ada yang dibutuhkan oleh makhluk hidup ada juga yang merugikan bagi makhluk hidup. Logam berat adalah unsur-unsur kimia dengan bobot jenis lebih besar dari 5 gr/cm^3 , bobot ini beratnya lima kali dari berat air, sehingga dengan sendirinya logam yang beratnya kurang dari 5 gram termasuk logam ringan (Darmono, 1995). Logam berat merupakan elemen yang berasal dari bumi biasanya berupa bahan organik dan anorganik yang berbahaya bagi makhluk hidup. Logam berat ini dalam sistem periodik unsur terdapat pada golongan lantanida, aktinida, dan dapat juga berasal dari golongan utama seperti logam alkali dan alkali tanah. Pencemaran logam berat cenderung meningkat di lingkungan, dimana logam berat dapat ditransfer dalam jangkauan yang sangat luas di lingkungan, sehingga merupakan salah satu sumber polusi di lingkungan dan berpotensi membahayakan makhluk hidup (Suhendrayatna, 2001).

Seiring bertambahnya waktu dan sejak dimulainya revolusi industri pencemaran logam berat berlangsung sangat cepat (Nriagu, 1979). Sumber utama pencemaran logam berat ini, disebabkan oleh pembakaran bahan bakar fosil, pertambangan, dan peleburan bijih logam, limbah domestik, pupuk, pestisida dan lain-lain. Kadar logam berat akan meningkat bila limbah di perkotaan, pertambangan, dan

perindustrian, masuk ke dalam lingkungan. Sehingga, ada beberapa faktor yang mempengaruhi aktivitas keracunan setiap jenis logam antara lain bentuk senyawa dari logam tersebut, daya kelarutan dalam cairan, ukuran partikel, dan beberapa sifat kimia dan sifat fisiknya (Palar, 1994).

Adapun sifat-sifat logam berat (Peraturan Pemerintah Lingkungan Hidup IPB, 2001; Sutamihardja *et al.*, 1982) yaitu:

1. Tidak mudah terurai sehingga sulit dihilangkan, dan juga sulit didegradasi biasanya terdapat di lingkungan perairan.
2. Dapat terkontaminasi pada organisme seperti kerang dan ikan, serta beracun apabila dikonsumsi manusia.
3. Mudah terakumulasi di sedimen, sehingga konsentrasinya akan lebih tinggi dari konsentrasi logam dalam air. Selain itu, sedimen mudah tersuspensi karena pergerakan massa air yang akan melarutkan kembali logam yang dikandungnya di dalam air, sehingga sedimen menjadi sumber pencemar potensial dalam skala waktu tertentu.

Umumnya, logam berat yang menyebabkan pencemaran adalah Cd, Cr, Cu, Hg, Pb dan Zn (Kabata-Pendias, 1998). Menurut Darmono (1995), daftar urutan toksisitas logam paling tinggi ke paling rendah terhadap manusia yang mengkonsumsi ikan yang sudah tercemar adalah sebagai berikut $\text{Hg(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Ag(II)} > \text{Ni(II)} > \text{Pb(II)} > \text{As(II)} > \text{Cr(II)} \approx \text{Sn(II)} > \text{Zn(II)}$.

Ada beberapa upaya untuk menanggulangi kadar pencemaran logam berat di perairan yaitu menggunakan teknik fisika-kimia seperti koagulasi, osmosis balik dan ekstraksi pelarut (Valdman *and* Leite, 2000), oksidasi reduksi, membran

pemisah, flotasi, evaporasi, kristalisasi (Barkhordar *and* Ghiasseddin, 2004), penambahan zat kimia tertentu, dan beberapa metode lain seperti penyerapan dengan menggunakan karbon aktif dan elektrodialisis (Suhendrayatna, 2001).

Menurut G.N Lewis asam-basa merupakan interaksi antara ion logam dengan adsorben dapat dipandang sebagai reaksi asam Lewis dengan basa Lewis, yang mana ion logam berperan sebagai asam Lewis yang menjadi akseptor pasangan elektron dan adsorben sebagai basa Lewis yang menjadi donor pasangan elektron. Dengan demikian, prinsip-prinsip yang berlaku dalam interaksi asam-basa Lewis dapat digunakan dalam adsorpsi ion logam (Keenan *and* Kleinfelter, 1984).

Prinsip yang telah dikembangkan oleh Pearson (1963) yang sering digunakan dalam reaksi asam-basa Lewis adalah prinsip *Hard and Soft Acid Base* (HSAB). Prinsip HSAB ini didasarkan pada polarisabilitas unsur yang dikaitkan dengan kecenderungan unsur (asam atau basa) untuk berinteraksi dengan unsur lainnya. Menurut Pearson, situs aktif pada permukaan padatan dapat dianggap sebagai ligan yang dapat mengikat logam secara selektif. Menurut prinsip HSAB, asam keras akan berinteraksi dengan basa keras untuk membentuk kompleks, begitu juga dengan basa lemah. Interaksi asam keras dengan basa keras merupakan interaksi ionik dan interaksi asam lemah dengan basa lemah, interaksinya lebih bersifat kovalen. Ion-ion logam yang berukuran kecil, bermuatan positif besar, elektron terluarnya tidak mudah terdistorsi dan memberikan polarisabilitas kecil dikelompokkan dalam asam keras. Ion-ion logam yang berukuran besar, bermuatan kecil atau nol, elektron terluarnya mudah terdistorsi dan memberikan polarisabilitas yang besar dikelompokkan dalam asam lunak.

Pada penelitian ini digunakan logam kadmium (Cd), tembaga (Cu), dan timbal (Pb). Adapun sifat kimia logam tersebut ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Sifat kimia dari ion Cd(II), Cu(II), dan Pb(II).

Unsur	Nomor Atom	Konfigurasi Elektron	Bilangan Oksidasi	Jari-Jari Ion (pm)	Kompleks Aqua
Cu	29	[Ar] 3d ⁹ 4s ²	+1, +2, +3, +4	87	[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺
Cd	48	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	+1, +2	109	[Cd(H ₂ O) ₆] ²⁺
Pb	82	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	+2, +4	132	[Pb(H ₂ O) ₆] ²⁺

Sumber: (Martell *and* Hancock, 1996).

1. Tembaga (Cu)

Tembaga merupakan unsur kimia dalam tabel periodik dengan lambang Cu dan nomor atom 29 dan massa relatif 65,37. Tembaga merupakan unsur yang sifatnya halus, lunak dan lentur dengan permukaan berwarna jingga kemerahan. Logam ini memiliki titik leleh 1358 K dan titik didih 2840 K (Housecroft *and* Sharpe, 2005). Tembaga dicampurkan ke dalam timah untuk membuat perunggu (Catton *and* Wilkinson, 1989). Tembaga memiliki elektron s tunggal di luar kulit 3d yang terisi. Hal ini kurang umum dengan golongan alkali kecuali stoikiometri formal dalam tingkat oksidasi +1 (Cotton *and* Wilkinson, 2009). Tembaga merupakan unsur paling kurang reaktif pada deret pertama blok d. Tembaga merupakan satu-satunya unsur dalam deret pertama blok d yang stabil dalam keadaan oksidasi +1 (Housecroft *and* Sharpe, 2005). Tembaga merupakan zat yang esensial bagi metabolisme hewan, tetapi kandungan yang berlebihan dapat menimbulkan gangguan dan penyakit pada otak, kulit, hati, pankreas, miokardium (Vijayaraghavan *et al.*, 2006), gangguan pada usus, kerusakan ginjal, dan anemia (Al-Rub *et al.*, 2006). Selain itu, dapat menyebabkan keracunan, seperti muntah,

kejang, tegang, bahkan kematian (Paulino *et al.*, 2006). Logam Cu merupakan logam berat esensial, jadi meskipun beracun tetapi sangat dibutuhkan manusia dalam jumlah yang kecil. Toksisitas yang dimiliki Cu baru akan bekerja bila telah masuk ke dalam tubuh organisme dalam jumlah yang besar atau melebihi nilai toleransi organisme terkait (Palar, 1994).

2. Kadmium (Cd)

Kadmium adalah unsur kimia dengan lambang Cd dan nomor atom 48, merupakan logam berwarna putih keperakan yang dapat ditempa, liat, dan memiliki titik lebur 321°C. Kadmium merupakan golongan II B dalam sistem periodik yang digunakan sebagai pigmen pada keramik, penyepuhan listrik, pembuatan alloy, dan baterai alkali (Susilawati, 2009). Logam ini akan mudah bereaksi dengan ligan-ligan yang mengandung unsur-unsur O, S, dan N. Dalam tubuh, logam ini bersifat toksik, karena bereaksi dengan ligan-ligan yang penting untuk fungsi normal tubuh (Alfian, 2005). Kadmium berpengaruh terhadap manusia dalam jangka waktu yang panjang dan dapat terakumulasi pada tubuh khususnya hati, ginjal. Menurut teori, pada konsentrasi rendah berefek pada gangguan pada paru-paru, *emphysema* dan *reanal turbural disease acodosis* yang kronis (Susilawati, 2009).

3. Timbal (Pb)

Timbal merupakan unsur kimia dengan lambang Pb dan nomor atom 82. Timbal merupakan logam berat yang lunak berwarna kelabu kebiruan lentur sangat rapuh dan mengkerut pada pendinginan, sulit larut dalam air dingin, air panas dan air asam. Timbal dapat larut dalam asam nitrit, asam asetat, asam sulfat pekat dengan titik leleh 327 °C dan titik didih 1.620 °C. Proses industrialisasi telah mengakibatkan pencemaran lingkungan. Penggunaan logam timbal dalam industri menghasilkan polutan yang bersifat merugikan kehidupan biologi. Sumber utama polusi timbal pada lingkungan berasal dari proses pertambangan, peleburan dan pemurnian logam tersebut, hasil limbah industri, dan asap kendaraan bermotor (Darmono, 2001).

B. Biomassa Alga

Biomassa alga merupakan salah satu material alam yang memiliki gugus aktif yang berperan dalam mengikat ion logam dan memiliki kelimpahan yang cukup banyak di wilayah perairan Indonesia. Biomassa dari beberapa spesies alga efektif untuk mengikat ion logam dari lingkungan perairan (Harris *and* Ramelow, 1990), karena biomassa alga mengandung beberapa gugus fungsi yang dapat berperan sebagai ligan terhadap ion logam (Figuerira *et al.*, 1999; Yang *and* Volesky, 1999; Gupta *and* Rastogi, 2008). Akan tetapi ada kendala karena biomassa berat jenisnya rendah sehingga kurang efektif digunakan sebagai material pengisi kolom untuk adsorpsi secara kontinyu, mudah terdegradasi secara biologi maupun kimia (Harris *and* Ramelow, 1990; Buhani *et al.*, 2006). Oleh karena itu, perlu

dilakukan immobilisasi biomassa alga dengan matriks pendukung seperti silika agar diperoleh material yang stabil secara kimia dan mudah digunakan sebagai adsorben logam berat.

Biomassa alga merupakan tanaman yang hidup di perairan. Tanaman ini memiliki bentuk dan ukuran yang beraneka ragam, ada yang mikroskopis, bersel satu, berbentuk benang/pita dan bersel banyak berbentuk lembaran, berkoloni, dan ada juga yang multi sel (Pratiwi, 2000). Berdasarkan pigmen (zat warna) yang dikandung, alga dikelompokkan atas empat kelas, yaitu : *Rhodophyceae* (alga merah), *Phaeophyceae* (alga coklat), *Chlorophyceae* (alga hijau), dan *Cyanophyceae* (alga biru).

Spirulina sp merupakan alga biru-hijau yang diklasifikasikan sebagai berikut:

Divisi : *Cyanophyta*
 Kelas : *Cyanophyceae*
 Ordo : *Nostocales*
 Familia : *Oscillatoriaceae*
 Genus : *Spirulina*
 Spesies : *Spirulina* sp.

Spirulina sp berwarna hijau-kebiruan, selnya berkoloni membentuk filamen terpilin menyerupai spiral, sehingga disebut alga biru-hijau berfilamen. Sel *Spirulina* sp berbentuk silindris dengan dinding sel tipis. Garis tengah sel berkisar antara 1-12 mikron. *Spirulina* sp tumbuh baik pada pH berkisar 7,2 – 9,5.

Spirulina sp tahan terhadap kadar garam 85 gram/L. *Spirulina* sp tumbuh pada suhu antara 25 C – 35 C. *Spirulina* sp berkembang biak dengan cara membelah

diri. Pembelahan diawali dengan memutus filamen menjadi satuan-satuan sel yang akan membentuk filamen. *Spirulina* sp memiliki kandungan protein sebesar 46 – 43, karbohidrat 8 – 14, lemak 4 – 9, dan asam nukleat 2 – 5% (Becker, 1994).

Menurut Herianti *and* Pratiwi (1987) dari berbagai penelitian yang telah diketahui bahwa alga ini dalam keadaan hidup atau dalam keadaan mati (biomassa) dan biomassa terimmobilisasi telah mendapat perhatian untuk mengadsorpsi ion logam berat. Alga dalam keadaan hidup dimanfaatkan sebagai bioindikator tingkat pencemaran logam berat di lingkungan perairan, sedangkan alga dalam bentuk biomassa terimmobilisasi dimanfaatkan sebagai biosorben (material biologi penyerap logam berat) dalam pengolahan air limbah. Berdasarkan data dari United State Environmental Agency (USEPA), syarat utama suatu alga sebagai bioindikator adalah harus memiliki daya tahan tinggi terhadap toksisitas akut maupun toksisitas kronis. Selain memiliki daya tahan yang tinggi terhadap toksisitas logam berat, persyaratan lain untuk pemanfaatan alga sebagai bioindikator adalah :

1. Alga yang dipilih mempunyai hubungan geografis dengan lokasi yaitu berasal dari lokasi setempat, hidup di lokasi tersebut, dan diketahui radius aktivitasnya.
2. Alga itu terdapat dimana-mana, supaya dapat dibandingkan terhadap alga yang berasal dari lokasi lain.
3. Komposisi makanannya diketahui.
4. Populasinya stabil.
5. Pengumpulan alga mudah dilakukan.
6. Relatif mudah dikenali di alam.

7. Masa hidupnya cukup lama, sehingga keberadaannya memungkinkan untuk merekam kualitas lingkungan disekitarnya.

Menurut Harris *and* Ramelow (1990), kemampuan alga dalam menyerap ion-ion logam sangat dibatasi oleh beberapa kelemahan seperti ukurannya yang sangat kecil, berat jenisnya yang rendah dan mudah rusak karena degradasi oleh mikroorganisme lain. Untuk mengatasi kelemahan tersebut berbagai upaya dilakukan, diantaranya dengan mengimmobilisasi biomasnya. Immobilisasi biomassa dapat dilakukan dengan menggunakan (1) Matrik polimer seperti polietilena glikol, akrilat, (2) oksida (oxides) seperti alumina, silika, (3) campuran oksida (mixed oxides) seperti kristal aluminasilikat, asam polihetero, dan (4) karbon.

C. Adsorpsi

Beberapa metode kimia maupun biologis telah dicoba untuk mengambil logam berat yang terdapat di dalam limbah, diantaranya adsorpsi, pertukaran ion, dan pemisahan dengan membran. Proses adsorpsi lebih banyak digunakan karena lebih ekonomis. Kebanyakan adsorben yang digunakan dalam proses adsorpsi adalah alumina, karbon aktif, silika gel, dan zeolit. Dewasa ini sedang digalakkan penelitian mengenai penggunaan adsorben alternatif yang berasal dari alam, dimana selain memiliki kemampuan adsorpsi yang baik juga ekonomis. Salah satu adsorben alternatif yang menjanjikan adalah alga (rumput laut) karena disamping tersedia luas di hampir setiap tempat juga harganya yang relatif murah. Adsorpsi adalah suatu perubahan yang terjadi pada permukaan, merupakan

akumulasi sejumlah molekul, ion atau atom yang terjadi pada batas antara dua fasa (Alberty *and* Daniel, 1987). Adsorben sebagai fasa menyerap, sedangkan fasa terserap disebut adsorbat. Adsorpsi juga merupakan proses pengikatan suatu molekul dari fasa gas atau larutan ke dalam suatu lapisan terkondensasi dari suatu permukaan padatan atau cairan. Molekul yang terkondensasi disebut adsorbat, sedangkan substrat (permukaan padatan atau cairan) disebut adsorben. Penghilangan kembali molekul yang telah terikat disebut desorpsi (Ranke, 2005). Biasanya partikel-partikel kecil zat penyerap dilepaskan pada adsorpsi kimia yang merupakan ikatan kuat antara penyerap dan zat yang diserap sehingga tidak mungkin terjadi proses yang bolak-balik. Adsorpsi merupakan peristiwa terkonsentrasinya suatu zat pada permukaan zat lain. Sistem adsorpsi adalah suatu sistem yang memanfaatkan kemampuan zat padat untuk menyerap suatu zat dan penyerapan tersebut hanya berlangsung pada permukaan saja.

Untuk mengatasi masalah yang ditimbulkan oleh ion-ion logam terlarut terutama yang banyak berasal dari limbah industri dengan konsentrasi yang cukup tinggi, perlu dilakukan upaya untuk mengurangi kerugian yang muncul dengan cara meminimalkan kadar ion logam terlarut dalam limbah sebelum dilepaskan ke lingkungan. Salah satu upaya untuk menurunkan pencemaran ion logam berat adalah melalui metode adsorpsi.

1. Tipe Adsorpsi, yaitu :

1. *Physical adsorption*

yaitu adsorpsi terjadi karena adanya gaya tarik menarik antar gaya inter molekular antara molekul molekul padatan dengan material yang melayang

2. *Chemisorption*

yaitu adsorpsi terjadi akibat adanya interaksi proses kimia antara padatan dengan material yang terserap.

Dalam keadaan nyata, fenomena adsorpsi merupakan kombinasi dari adsorpsi kimia dan fisika. Kecepatan adsorpsi tidak hanya tergantung pada perbedaan konsentrasi dan pada luas permukaan adsorben, melainkan juga pada suhu, tekanan (untuk gas), ukuran partikel dan porositas adsorben, juga tergantung pada ukuran molekul bahan yang akan diadsorpsi dan pada viskositas campuran yang akan dipisahkan (Alberty *and* Daniels, 1992).

Faktor-faktor yang mempengaruhi pada proses adsorpsi diantaranya yaitu:

a. Sifat logam dan ligan

Sifat ion logam yakni: (1) ukuran ion logam, makin kecil ukuran ion logam maka kompleks yang terbentuk semakin stabil, (2) polarisabilitas ion logam, makin tinggi polarisabilitas ion logam makin kompleks yang terbentuk semakin stabil, (3) energi ionisasi, makin tinggi energi ionisasi suatu logam maka kompleks yang terbentuk semakin stabil.

Sifat ligan yakni : (1) kebasaan, makin kuat basa Lewis suatu ligan maka semakin stabil kompleks yang terbentuk, (2) polarisabilitas dan momen dipol, makin tinggi polaritas dan polarisabilitas suatu ligan makin stabil kompleks yang terbentuk dan

(3) faktor sterik, tingginya rintangan sterik yang dimiliki oleh ligan akan menurunkan stabilitas kompleks (Huheey *et al.*, 1993).

b. Pelarut

Proses adsorpsi dapat ditinjau melalui sifat kepolaran baik dari adsorben, komponen terlarut maupun pelarutnya. Pada adsorpsi padat cair, mekanisme adsorpsi bergantung pada gaya interaksi antara molekul dari komponen larutan dengan lapisan permukaan adsorben dengan pori-porinya. Pelarut dapat ikut teradsorpsi atau sebaliknya dapat mendorong proses adsorpsi. Di dalam pelarut air umumnya zat-zat yang hidrofob dari larutan encer atau cenderung teradsorpsi lebih banyak pada adsorben dibanding zat hidrofil (Oscik, 1982).

c. Pengaruh pH sistem

Derajat keasaman (pH) berpengaruh pada proses adsorpsi, pada pH tinggi maka silika gel akan bermuatan netto negatif (kondisi larutan basa) sedangkan, pada pH rendah (kondisi larutan asam) akan bermuatan netto positif sampai netral (Spiakov, 2006).

d. Konsentrasi adsorbat

Pada umumnya adsorpsi akan meningkat dengan kenaikan konsentrasi adsorbat tetapi tidak berbanding lurus. Adsorpsi akan konstan jika terjadi kesetimbangan antara konsentrasi adsorbat yang diserap dengan konsentrasi yang tersisa dalam larutan (Oscik, 1982).

e. Temperatur

Pada temperatur rendah adsorpsi biasanya terjadi secara eksotermis (Oscik, 1982).

f. Waktu kontak dan pengocokan

Waktu kontak yang cukup diperlukan untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi. Jika fase cairan yang berisi adsorben diam, maka difusi adsorbat melalui permukaan adsorben akan lambat. Oleh karena itu diperlukan pengocokan untuk mempercepat proses adsorpsi (Oscik, 1982).

2. Model Kesetimbangan Adsorpsi

Kualitas material adsorben dipertimbangkan sesuai dengan berapa banyak adsorbat (logam berat) yang dapat ditarik dan tersisa (Yang *and* Volesky, 1999). Model kesetimbangan adsorpsi yang sering digunakan untuk menentukan kesetimbangan adsorpsi adalah isotermal Langmuir dan Freundlich.

a. Model isoterm adsorpsi Langmuir

Model isoterm Langmuir menggunakan pendekatan kinetika, yaitu kesetimbangan terjadi jika kecepatan adsorpsi sama dengan kecepatan desorpsi (Al-Duri, 1995). Bagian yang terpenting dalam proses adsorpsi yaitu situs yang dimiliki oleh adsorben yang terletak pada permukaan, akan tetapi jumlah situs-situs ini akan berkurang jika permukaan yang tertutup semakin bertambah (Husin and Rosnelly, 2005). Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir tersebut ditulis dalam bentuk persamaan linier yaitu sebagai berikut:

$$\frac{C}{m} = \frac{1}{bK} + \frac{1}{b}C \quad (1)$$

Dengan C adalah konsentrasi kesetimbangan (mol L^{-1}), m adalah jumlah logam yang teradsorpsi per gram adsorben pada konsentrasi C (mol g^{-1}), b adalah jumlah ion logam yang teradsorpsi saat keadaan jenuh (kapasitas adsorpsi) (mol g^{-1}) dan K adalah konstanta kesetimbangan adsorpsi (L mol^{-1}). Dari kurva linier hubungan

antara C/m versus C maka dapat ditentukan nilai b dari kemiringan (slop) dan K dari intersep kurva (Buhani *and* Suharso, 2009).

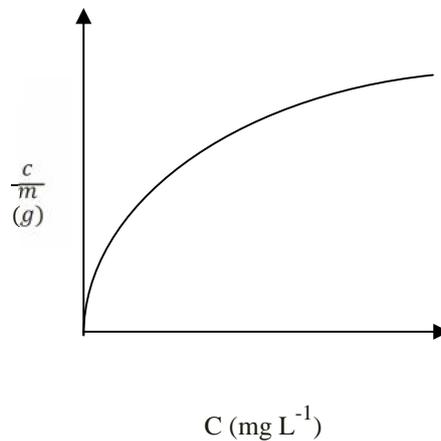
Energi adsorpsi (E_{ads}) yang didefinisikan sebagai energi yang dihasilkan apabila satu mol ion logam teradsorpsi dalam adsorben dan nilainya ekuivalen dengan nilai negatif dari perubahan energi bebas Gibbs standar, G^0 , dapat dihitung menggunakan persamaan:

$$\Delta G_{ads} = \Delta G^0 = -R \ln K \quad (2)$$

Dengan R adalah tetapan gas umum (8,314 J/mol K), T temperatur (K) dan K adalah tetapan kesetimbangan adsorpsi yang diperoleh dari persamaan Langmuir dan energi total adsorpsi adalah sama dengan energi bebas Gibbs (Oscik, 1982).

G sistem negatif artinya adsorpsi berlangsung spontan.

Adapun grafik isoterm adsorpsi Langmuir dapat diperlihatkan pada Gambar 2.



Gambar 1. Isoterm adsorpsi Langmuir (Husin *and* Rosnelly, 2005)

b. Model isoterm Freundlich

Model isoterm Freundlich menggunakan asumsi bahwa adsorpsi berjalan secara fisika. Model isoterm Freundlich (Al-Duri, 1995) merupakan persamaan empirik yang dinyatakan dengan persamaan:

$$Q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Dimana:

Q_e = Banyaknya zat yang terserap per satuan berat adsorben (mol/g)

C_e = Konsentrasi adsorbat pada saat kesetimbangan (mol/L)

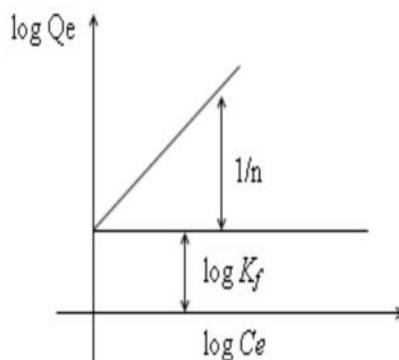
n = Kapasitas adsorpsi maksimum (mol/g)

K_f = Konstanta freundlich (L/mol)

Persamaan di atas dapat diubah kedalam bentuk linier dengan mengambil bentuk logaritmanya:

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

Sehingga dapat dibuat Grafik sebagai berikut:



Gambar 2. Model Isoterm Adsorpsi Freundlich

Bentuk linear dapat digunakan untuk menentukan kelinieran data percobaan dengan cara mengplotkan C/Q terhadap C_e . Konstanta Freundlich K_f dapat diperoleh dari kemiringan garis lurusanya dan $1/n$ merupakan harga slop. Bila n diketahui K_f dapat dicari, semakin besar harga K_f maka daya adsorpsi akan semakin baik dan dari harga K_f yang diperoleh, maka energi adsorpsi akan dapat dihitung (Rousseau, 1987).

Selain itu, untuk menentukan jumlah logam teradsorpsi, rasio distribusi dan koefisien selektivitas pada proses adsorpsi ion logam terhadap adsorben alga *Spirulina* sp, HAS dan HASM dapat digunakan persamaan berikut:

$$Q = (C_o - C_a)V/W \quad (4)$$

Dimana Q menyatakan jumlah logam teradsorpsi (mg/g), C_o dan C_a menyatakan konsentrasi awal dan kesetimbangan dari ion logam (mmol/L), W adalah massa adsorben (g), V adalah volume larutan ion logam (L) (Buhani *et al.*, 2009).

D. Magnetit

Magnetit (Fe_3O_4) atau oksida besi hitam merupakan oksida besi yang paling kuat sifat magnetisnya yang saat ini menarik perhatian para ilmuwan dan rekayasawan untuk mempelajarinya secara intensif (Teja *and* Koh, 2008). Fe_3O_4 dapat dihasilkan dari endapan campuran $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dalam suasana basa (dengan kehadiran NH_4Cl), reaksinya menurut Dung (2009) adalah sebagai berikut :



Secara umum reaksinya: $2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

Menurut (Cabrera *et al.*, 2008), di antara oksida besi lainnya, magnetit yang berukuran nano banyak dimanfaatkan pada proses industri (misalnya sebagai tinta cetak), aplikasi lingkungan (*magnetite carrier presipitation processes* untuk penghilangan ion logam dan filtrasi magnetit), dan juga aplikasi dalam bidang medis (*biomolecule separation* dan *contrast agent* untuk *NMR Imaging*).

Beberapa di antaranya sangat menarik dan dalam tahap pengembangan (misalnya *drug targeting* dan *hypertermia*). Ada beberapa keistimewaan bahan ini yaitu tidak berbahaya (*low toxicity*), harganya murah, ketersediaan melimpah, ketahanan korosi tinggi, dan resistivitas tinggi yang berhubungan dengan kehilangan energi (Fisli *et al.*, 2007).

E. Proses Sol-Gel

Proses sol-gel adalah proses pembentukan senyawa anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan pada suhu rendah, dalam proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloid (sol) membentuk fasa cair kontinu (gel) (Fahmiati *et al.*, 2004).

Proses sol-gel berlangsung melalui langkah-langkah sebagai berikut:

1. Hidrolisis dan kondensasi
2. *Gelation* (transisi sol-gel)
3. *Aging* (pertumbuhan gel)
4. *Drying* (pengeringan)

Hidrolisis prekursor (alkoksida) dilarutkan dalam alkohol dan terhidrolisis dengan penambahan air pada kondisi asam, netral atau basa menghasilkan sol koloid.

Hidrolisis menggantikan ligan (-OR) dengan gugus hidroksil (-OH). Faktor yang sangat berpengaruh terhadap proses hidrolisis adalah rasio air/prekursor dan jenis katalis hidrolisis yang digunakan. Kondensasi ini terjadi proses transisi dari sol menjadi gel. Reaksi kondensasi melibatkan ligan hidroksil untuk menghasilkan polimer dengan ikatan M-O-M. Pada berbagai kasus, reaksi ini juga menghasilkan produk samping berupa air atau alkohol.

Melalui polimerisasi kondensasi akan terbentuk dimer, trimer, dan seterusnya sehingga membentuk bola-bola polimer disebut sebagai partikel silika primer.

Gugus silanol permukaan partikel bola polimer yang berdekatan akan mengalami kondensasi disertai pelepasan air sampai terbentuk partikel sekunder dengan

diameter sekitar 4,5 nm. Pada tahap ini larutan sudah mulai menjadi gel ditandai dengan bertambahnya viskositas. Gel yang dihasilkan masih sangat lunak dan tidak kaku yang disebut *alkogel* (Farook and Ravendran, 2000).

Tahap selanjutnya adalah proses pembentukan gel. Pada tahap ini, kondensasi antara bola-bola polimer terus berlangsung membentuk ikatan siloksan menyebabkan menurunnya jari-jari partikel sekunder dari 4,5 nm menjadi 4 nm dan akan teramati penyusutan *alkogel* yang diikuti dengan berlangsungnya eliminasi larutan garam (Jamarun, 2000).

Tahap akhir pembentukan silika gel adalah *xerogel* yang merupakan fasa silika yang telah mengalami pencucian dan pemanasan. Pemanasan pada temperatur 110°C mengakibatkan dehidrasi pada *hidrogel* dan terbentuknya silika gel dengan struktur $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (Enymia and Sulistriani, 1998). Produk akhir yang dihasilkan berupa bahan amorf dan keras yang disebut silika gel kering (Kalapathy *et al.*, 2000).

Tipe prekursor yang bervariasi dapat digunakan dalam pembuatan silika gel melalui proses sol-gel dan umumnya molekul prekursor yang dapat mengalami hidrolisis (Della *et al.*, 2002). Prekursor yang biasa digunakan dalam proses sol-gel adalah senyawa silikon alkoksida seperti tetrametilortosilikat (TMOS) atau TEOS (Jamarun, 2000). Prekursor akan terhidrolisis dengan penambahan sejumlah air atau pelarut organik seperti metanol atau etanol, membentuk gugus silanol Si-OH sebagai intermediet. Gugus silanol ini kemudian terkondensasi membentuk gugus siloksan Si-O-Si. Reaksi hidrolisis dan kondensasi ini terus

berlanjut hingga viskositas larutan meningkat dan membentuk gel (Brinker *and* Scherer, 1990).

F. Karakterisasi

1. Spektrofotometer Inframerah (IR)

Penentuan gugus fungsi suatu sampel dapat dilakukan analisis dengan menggunakan metode spektrofotometer inframerah untuk dapat mengetahui gugus fungsi dari material silika, biomassa alga *Spirulina* sp, HAS (Hibrida Alga Silika), HASM (Hibrida Alga Silika Magnetit). Spektrofotometri inframerah merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang 0,75 – 1.000 μm atau pada bilangan gelombang 13.000 – 10 cm^{-1} . Panjang gelombang dari absorpsi oleh suatu tipe ikatan, bergantung pada macam getaran dari ikatan tersebut. Oleh karena itu, tipe ikatan yang berlainan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang yang berlainan. Dengan demikian spektrometri inframerah dapat digunakan untuk mengidentifikasi adanya gugus fungsi dalam suatu molekul (Supratman, 2010).

2. Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)

Spektrofotometer serapan atom (SSA) ditujukan untuk analisis kuantitatif terhadap unsur-unsur logam. Alat ini memiliki sensitivitas yang sangat tinggi, sehingga sering dijadikan sebagai pilihan utama dalam menganalisis unsur logam yang konsentrasinya sangat kecil (*ppm* bahkan *ppb*). Konversi satuan ppm (part per million) atau bagian per sejuta bagian.

Konversi satuannya:

$$1 \text{ ppm} = 1000 \text{ ppb}$$

$$1 \text{ ppb} = 1/1000 \text{ ppm}$$

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}$$

ppb adalah bagian per billion satuan konsentrasi. Konvesri satuannya:

$$1 \text{ micro-g/L} = 0,001 \text{ ppm}$$

$$1 \text{ micro-g/m}^3 = 0,000001 \text{ juta ppm} = 1 \text{ ppb di mana : } 1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$$

Prinsip dasar pengukuran dengan SSA adalah penyerapan energi (sumber cahaya) oleh atom-atom dalam keadaan dasar menjadi atom-atom dalam keadaan tereksitasi. Penyerapan cahaya oleh atom bersifat karakteristik karena tiap atom hanya menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu yang energinya sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron-elektron dari atom yang bersangkutan ditingkat yang lebih tinggi, sedangkan energi transisi untuk masing-masing unsur adalah sangat khas. Metode ini sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi rendah (Khopkar, 2001).

3. Difraktometer Sinar-X (XRD)

X-Ray Diffraction (*XRD*) adalah metode yang secara umum digunakan untuk melihat posisi suatu atom dalam molekul atau padatan. Prinsip utama dari *XRD* ini adalah interaksi antara sinar-X dengan elektron dalam materi. Saat sinar-X ditembakkan ke materi, sinar tersebut akan dipantulkan ke beberapa arah oleh awan elektron yang ada dalam atom. Setiap kisi kristal akan memberikan arah pantulan yang berbeda. Semakin seragam suatu kristal, maka arah pantulannya akan semakin seragam pula. Panjang gelombang sinar-X yang digunakan dalam

XRD adalah antara 0,6 – 1,9 Å (Dann, 2000). Sinar-X terjadi bila suatu sasaran logam ditumbuki oleh berkas elektron yang berenergi tinggi, kemudian elektron-elektron tersebut mengalami pengurangan kecepatan dengan cepat dan energi kinetik elektron yang menumbuk sebagian besar diubah menjadi panas, dan kurang dari 1 persen diubah menjadi sinar-X atau disebut dengan foton (Cullity, 1978). Ketika sinar-X menumbuk sampel dan terdifraksi, maka jarak antar atom pada lapisan permukaan kristal dapat ditentukan berdasarkan hukum Bragg, yaitu

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Dimana n adalah bilangan bulat dan merupakan tingkat difraksi sinar-X, λ adalah panjang gelombang yang dihasilkan oleh katoda yang digunakan, seperti Cu K α = 1,5414 Å, sedangkan d merupakan jarak antara batas lapisan permukaan, dan θ merupakan sudut difraksi sinar-X terhadap permukaan kristal (Cullity, 1978).