

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Biomassa Alga

Salah satu mikroorganisme yang hidup di perairan adalah alga. Mikroorganisme ini memiliki bentuk dan ukuran yang beranekaragam, ada yang mikroskopis, bersel satu, berbentuk benang/pita atau berbentuk lembaran. 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). 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 kronis (Harris and Rammelow, 1990).

Porphyridium sp merupakan jenis alga merah uniseluler dengan sel berbentuk seperti bola. Alga ini merupakan jenis alga dari filum Rhodophyta dan ordo Porphyridiales, memiliki diameter sel antara 4-9 μm . *Porphyridium* sp sel-selnya tidak memiliki dinding sel mengandung kloroplas tunggal yang dikelilingi oleh lapisan polisakarida sulfat yang mudah larut dalam air (Arad and Cohen, 1989). *Porphyridium* sp kemungkinan mengandung polisakarida sulfat dan pigmen merah protein yakni *phycoerythin* (Singh *et al.*, 2005).

Porphyridium sp adalah mikroalga merah bersel satu yang termasuk divisi Rhodophyta, hidup bebas atau berkoloni yang terikat dalam mucilago. Senyawa mucilago diekskresikan secara konstan oleh sel membentuk sebuah kapsul yang mengelilingi sel. Mucilago merupakan polisakarida sulfat yang bersifat larut dalam air (Vonshak, 1988).

Klasifikasi *Porphyridium cruentum* menurut Vonshak (1988) adalah sebagai berikut :

Divisi : Rhodophyta
Sub Kelas : Bangiophycidae
Ordo : Porphyridiales
Famili : Porphyridiaceae
Genus : *Porphyridium*

Sel *Porphyridium cruentum* berbentuk bulat dengan diameter 4-9 μm . Struktur selnya terdiri dari sebuah nukleus (inti), kloroplas, badan golgi, mitokondria, lendir, pati dan vesikel (Lee, 2008). *Porphyridium cruentum* tidak memiliki dinding sel. Setiap sel memiliki kloroplas dengan pirenoid di tengahnya.

Permukaan membran tilakoid pada kloroplas diselimuti oleh *phycobilisome* (Vonshak, 1988).

Porphyridium cruentum dapat hidup di berbagai habitat alam seperti air laut, air tawar, maupun pada permukaan tanah yang lembab dan membentuk lapisan kemerah-merahan yang sangat menarik. Habitat asli dari *Porphyridium cruentum* diduga berasal dari laut karena dapat hidup dengan baik pada media cair maupun media padat air laut (Vonshak, 1988).

Porphyridium cruentum dibungkus oleh polisakarida yang merupakan heteropolimer asam yang dibentuk oleh gula sulfat. Polisakaridanya membentuk jembatan ion melalui dua ikatan kation dan memiliki bobot molekul yang tinggi. Ketebalan polisakarida bervariasi tergantung pada fase pertumbuhan dan kondisi pertumbuhan. Sebagian polisakarida diekskresikan ke dalam medium pertumbuhan, sehingga viskositasnya semakin tinggi (Arad *et al.*, 1985).

Biomasa sel *Porphyridium cruentum* mengandung kadar air 1,25-8,83%, kadar abu 16,8-23,6%, karbohidrat 22,8-39,3%, protein 27,7-40,8%, dan total lemak 5,78-7,55% (Fuentes *et al.*, 2000). Produk komersial dari *Porphyridium cruentum* diantaranya adalah asam arakidonat, polisakarida, dan fikoeritrin. Biomassa kering sel *Porphyridium cruentum* mengandung 2% asam arakidonat, 35% polisakarida, dan 8% fikoeritrin (Vonshak, 1988).

Alga dapat digunakan sebagai bioindikator logam berat karena dalam proses pertumbuhannya, alga membutuhkan sebagai jenis logam sebagai nutrien alami, sedangkan ketersediaan logam di lingkungan sangat bervariasi. Suatu lingkungan yang memiliki tingkat kandungan logam berat yang melebihi jumlah yang diperlukan, dapat mengakibatkan pertumbuhan alga terhambat, sehingga dalam keadaan ini eksistensi logam dalam lingkungan adalah polutan bagi alga. Adapun syarat utama suatu alga sebagai bioindikator adalah harus memiliki daya tahan tinggi terhadap toksisitas akut maupun toksisitas kronis (Harris and Rammelow, 1990).

B. Karakterisasi Material

1. Spektrofotometer Inframerah (IR)

Spektrofotometer IR adalah spektrofotometer yang memanfaatkan sinar IR dekat, yakni sinar yang berada pada jangkauan panjang gelombang 2,5 - 25 μm atau jangkauan frekuensi 400 - 4000 cm^{-1} . Sinar ini muncul akibat vibrasi atom-atom pada posisi kesetimbangan dalam molekul dan kombinasi vibrasi dengan rotasi menghasilkan spektrum vibrasi-rotasi (Khopkar, 2001).

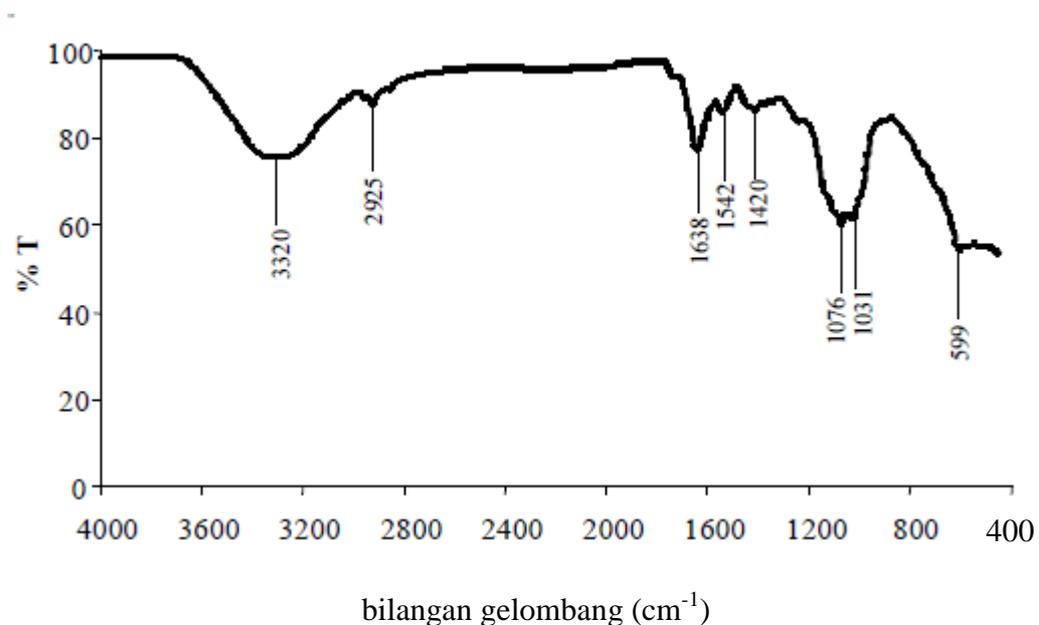
Spektrum inframerah suatu molekul adalah hasil transisi antara tingkat energi getaran (vibrasi) atau osilasi (*oscillation*). Bila molekul menyerap radiasi inframerah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan dalam amplitudo getaran atom-atom yang terikat itu. Jadi molekul ini berada pada keadaan vibrasi tereksitasi (*excited vibrational state*), energi yang diserap ini akan dibuang dalam bentuk panas bila molekul itu kembali ke keadaan dasar. Panjang gelombang eksak 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).

Untuk menafsirkan sebuah spektrum inframerah tidak terdapat aturan pasti. Tetapi terdapat beberapa syarat yang harus dipenuhi sebelum mencoba menafsirkan spektrum.

1. Spektrum haruslah cukup terpisah dan mempunyai kuat puncak yang memadai.
2. Spektrum dibuat dari senyawa yang cukup murni.
3. Spektrofotometer harus dikalibrasi sehingga pita akan teramati pada serapan (panjang gelombang) yang semestinya.
4. Metoda penanganan sampel harus ditentukan. Bila menggunakan pelarut, maka jenis dan konsentrasi pelarut serta tebal sel harus disebutkan.

Penanganan yang tepat atas getaran molekul yang rumit adalah tidak harus mutlak, dimana suatu spektrum inframerah haruslah ditafsirkan dengan cara perbandingan empirik terhadap spektrum lain dan dengan mengekstrapolasi kajian molekul yang lebih sederhana (Silverstein *et al.*, 1999).

Serapan inframerah dari alga *Porphyridium cruentum* menurut Karaca (2008) adalah sebagai berikut :



Gambar 1. Serapan IR *Porphyridium cruentum*.

Tabel 1. Serapan IR beberapa gugus fungsi senyawa organik.

Golongan	Getaran Molekul	Struktur Ikatan	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Panjang Gelombang (μm)
Alkil	CH- ulur	CH ₃ -asimetris	2975-2950	3,36-3,37
		-CH ₂ -simetris	2870-2845	3,47-3,50
	CH-deformasi	CH- asimetris	1470-1435	6,80-6,97
		-CH ₂ - simetris	1480-1440	6,76-6,94
	-CH ₂ goyangan	C-(CH ₂) _n -C ; n ≥ 6	~ 722	~ 13,90
Senyawa karbonil	-OH ulur	Dimer asam karboksilat (C-OH)	3300-2500	3,03-4,00
		C-OH	3560-3500	2,81-2,86
	C=O ulur	-COOH	1723-1700	5,80-5,88
Amina	-NH ulur	Amida primer	3500-3300	2,86-3,03
		Amida sekunder	~3450	~2,89
	-NH deformasi	Amida primer	1650-1580	6,06-6,33
Amida -I	-NH ulur	C=O ulur		
		- Primer	~1690	~5,92
		- Sekunder	~1680	~5,95
		- Tersier	1670-1630	5,98-6,13
		Bebas		
		- Primer	1620-1590	6,17-6,29
- Sekunder	1550-1510	6,45-6,62		
Amida-II	Sebagian besar-NH deformasi	Berasosiasi		
		- Primer	1650-1620	6,06-6,17
		- Sekunder	1570-1515	6,37-6,60
Amida-III	CN ulur -NH deformasi	Primer	~1400	~7,14
		Sekunder	~1290	~7,75

(Silverstein *et al.*, 1999 ; Dyke *et al.*, 1978).

2. Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

Metode analisis dengan SSA didasarkan pada penyerapan energi cahaya oleh atom-atom netral suatu unsur yang berada dalam keadaan gas. 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 400

Metode ini sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi rendah. Teknik ini mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan dengan metode spektroskopi emisi konvensional. Pada metode konvensional emisi tergantung pada sumber eksitasi, bila eksitasi dilakukan secara termal maka akan tergantung pada temperatur sumber (Khopkar, 2001).

Dalam proses adsorpsi, keberhasilan pembuatan adsorben tercetak ion dapat dilihat menggunakan SSA. Adsorben yang telah tercetak ion diharapkan mengandung konsentrasi ion logam yang kecil. SSA juga dapat digunakan untuk mengetahui kadar ion logam yang teradsorpsi maupun yang terdapat dalam adsorben. Ion logam yang teradsorpsi dihitung secara kuantitatif berdasarkan selisih konsentrasi ion logam sebelum dan sesudah adsorpsi (Yuliasari, 2003).

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). Prinsip dasar pengukuran

dengan SSA adalah penyerapan energi (sumber cahaya) oleh atom-atom dalam keadaan dasar menjadi atom-atom dalam keadaan tereksitasi. Pembentukan atom-atom dalam keadaan dasar atau proses atomisasi pada umumnya dilakukan dalam nyala. Cuplikan sampel yang mengandung logam M sebagai ion M^+ dalam bentuk larutan garam M^+ dan A^- akan melalui serangkaian proses dalam nyala, sebelum akhirnya menjadi atom logam dalam keadaan dasar M^0 . Atom-atom dalam keadaan dasar (M^0) akan menyerap energi sumber energi berupa lampu katode berongga. Jumlah energi yang diserap adalah sebanding dengan populasi atau konsentrasi atom-atom dalam sampel (Welz, 1985).

C. Logam

Logam yang berada di alam merupakan material organik dan anorganik. Beberapa jenis logam ada yang dibutuhkan oleh makhluk hidup tetapi ada juga yang memberikan kerugian. Logam yang berada di alam dapat berupa logam berat yang merupakan golongan transisi atau lantanida dan aktinida namun dapat juga berasal dari golongan utama seperti logam alkali dan alkali tanah.

Logam berat merupakan elemen yang berbahaya di permukaan bumi. Logam berat merupakan salah satu sumber polusi lingkungan, dimana logam berat dapat ditransfer dalam jangkauan yang sangat jauh di lingkungan, selanjutnya berpotensi mengganggu kehidupan biota lingkungan dan akhirnya berpengaruh terhadap kesehatan manusia walaupun dalam jangka waktu yang lama dan jauh dari sumber polusi utamanya (Suhendrayatna, 2001).

Logam berat tidak seperti material organik yang dapat terdegradasi tetapi terakumulasi pada organisme hidup. Banyak logam berat merupakan logam yang beracun dan bersifat karsinogenik (Fu and Wang, 2011).

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

1. Sulit didegradasi, sehingga mudah terakumulasi dalam lingkungan perairan dan keberadaanya secara alami sulit terurai (dihilangkan).
2. Dapat terakumulasi oleh organisme termasuk kerang dan ikan, serta dapat membahayakan kesehatan manusia yang mengkonsumsi organisme tersebut.
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.

Logam berat digolongkan menjadi dua jenis yaitu logam berat esensial dan non esensial. Logam berat esensial adalah logam yang keberadaannya dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh organisme hidup, namun dalam jumlah yang berlebihan dapat menimbulkan efek racun. Salah satu contoh logam berat ini adalah Cu, sedangkan logam berat non esensial yaitu logam yang keberadaannya dalam tubuh belum diketahui manfaatnya atau bahkan dapat bersifat racun, seperti Cd. Logam ini dapat menimbulkan efek kesehatan bagi manusia tergantung pada bagaimana logam berat tersebut terikat dalam tubuh. Daya racun yang dimiliki akan bekerja sebagai penghalang kerja enzim, selain itu logam berat ini akan

bertindak sebagai penyebab alergi, mutagen atau karsinogen bagi manusia (Putra, 2006).

1. Kalsium (Ca)

Kalsium merupakan unsur logam alkali tanah dalam tabel periodik unsur dilambangkan dengan Ca dan memiliki nomor atom 20. Kalsium bersifat reaktif, mudah ditempa dan dibentuk serta berwarna putih perak. Kalsium bereaksi dengan air dan membentuk kalsium hidroksida. Didalam kalsium ditemukan dalam senyawa-senyawa seperti kalsium karbonat (CaCO_3) dalam batu kalsit, pualam, dan batu kapur, kalsium sulfat (CaSO_4) dalam batu pualam putih atau *gypsum*, kalsium florida ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) dalam batuan fosfat dan silikat. Kalsium mempunyai massa jenis $1,55 \text{ gram cm}^{-3}$ (Sunardi, 2008).

Kalsium adalah mineral yang amat penting bagi manusia, antara lain bagi metabolisme tubuh, penghubung antar saraf, kerja jantung dan pergerakan otot. Kalsium juga memiliki peranan penting dalam pertumbuhan, seperti pembentukan tulang dan gigi, pembekuan darah, kontraksi otot, mengaktifkan syaraf, melancarkan peredaran darah, menormalkan tekanan darah, menyeimbangkan tingkat keasaman darah, mencegah osteoporosis, membantu mineralisasi (Syukri, 1999).

Kalsium (Ca) memiliki konfigurasi elektron $[\text{Ar}]4s^2$, titik leleh 840° C , dan jari-jari ionik M^{2+} $0,99 \text{ \AA}$. Kalsium memperlihatkan kecenderungan yang dapat diterima untuk membentuk kompleks-kompleks dalam larutan dengan ligan oksigen (Cotton and Wilkinson, 1989).

Sifat-sifat kimia CaCl_2 menurut Patnaik (2003) adalah sebagai berikut :

1. Bersifat higroskopis.
2. Larut dalam asam asetat, etanol, dan aseton.
3. Kalsium klorida dapat bertindak sebagai sumber untuk ion kalsium dalam suatu larutan, tidak seperti senyawa kalsium lainnya yang tidak dapat larut, kalsium klorida dapat berdisosiasi.

2. Tembaga (Cu)

Tembaga adalah suatu unsur kimia dalam tabel periodik unsur memiliki lambang Cu dan nomor atom 29. Lambangnya berasal dari bahasa Latin *Cuprum*. Tembaga merupakan konduktor panas dan listrik yang baik. Selain itu, unsur ini memiliki korosi yang cepat sekali. Tembaga murni sifatnya halus dan lunak, dengan permukaan berwarna jingga kemerahan. Tembaga dicampurkan dengan timah untuk membuat perunggu (Cotton and Wilkinson, 1989).

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).

Di alam, tembaga terdapat dalam bentuk bebas maupun dalam bentuk senyawa-senyawa dan terdapat dalam bentuk biji tembaga seperti kalkopirit (CuFeS_2), cuprit (Cu_2O), chalcosit (Cu_2S), dan malasit ($\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$). Tembaga dapat bersenyawa dengan unsur-unsur lain seperti CuSO_4 , CuO , CuS , CuOH_2 , dan

beberapa senyawa lainnya. Tembaga memiliki massa jenis $8,96 \text{ gram cm}^{-3}$ (Sunardi, 2008).

3. Kadmium (Cd)

Kadmium adalah suatu unsur kimia dalam tabel periodik yang memiliki lambang Cd dan nomor atom 48. Kadmium merupakan logam berwarna putih keperakan yang dapat ditempa, liat, dan memiliki titik lebur 321°C . Kadmium merupakan logam transisi golongan IIB yang digunakan sebagai pigmen pada keramik, penyepuhan listrik, pembuatan alloy, dan baterai alkali. Kadmium merupakan salah satu jenis logam berat yang berbahaya karena elemen ini beresiko tinggi terhadap pembuluh darah. Kadmium berpengaruh terhadap manusia dalam jangka waktu yang panjang dan dapat terakumulasi pada tubuh khususnya hati dan ginjal (Susilawati, 2009).

Kadmium (Cd) merupakan salah satu unsur logam transisi golongan II B yang berwarna putih perak dan mudah dibentuk. Kadmium mempunyai nomor atom 48. Dalam senyawa kadmium mempunyai bilangan oksidasi +2 dan mempunyai massa jenis $8,65 \text{ gram cm}^{-3}$ (Sunardi, 2008).

D. Interaksi Ion Logam dengan Adsorben

Kekuatan interaksi adsorbat dengan adsorben dipengaruhi oleh sifat dari adsorbat maupun adsorbennya. Gejala yang umum untuk meramalkan komponen mana yang diadsorpsi lebih kuat adalah kepolaran adsorben dengan adsorbatnya. Apabila adsorbennya bersifat polar, maka komponen yang bersifat polar akan terikat lebih kuat dibandingkan dengan komponen yang kurang polar. Kekuatan

interaksi juga dipengaruhi oleh sifat keras-lemahnya dari adsorbat maupun adsorben. Sifat keras untuk kation dihubungkan dengan istilah *polarizing power cation*, yaitu kemampuan suatu kation untuk mempolarisasi anion dalam suatu ikatan. Kation yang mempunyai *polarizing power cation* yang besar dimiliki oleh ion-ion logam dengan ukuran jari-jari kecil dan muatan yang besar. Sebaliknya sifat *polarizing power cation* yang rendah dimiliki oleh ion-ion logam dengan ukuran besar namun muatannya kecil, sehingga diklasifikasikan ion lemah. Sedangkan pengertian keras untuk anion dihubungkan dengan istilah polarisabilitas anion, yaitu kemampuan suatu anion untuk mengalami polarisasi akibat medan listrik dari kation. Anion yang bersifat keras adalah anion berukuran kecil, muatannya kecil, dan elektronegativitas yang rendah. Ion-ion logam keras berikatan kuat dengan anion keras dan ion logam lemah berikatan kuat dengan anion lemah (Atkins, 1990).

Bila ditinjau dari definisi asam-basa menurut teori Lewis, maka interaksi antara ion logam dengan adsorben dapat dipandang sebagai reaksi asam Lewis dengan basa Lewis, 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 digunakan secara luas dalam reaksi asam-basa Lewis adalah prinsip HSAB yang dikembangkan Pearson. Prinsip ini didasarkan pada polaribilitas unsur yang dikaitkan dengan kecenderungan unsur (asam atau basa) untuk

berinteraksi dengan unsur lainnya. 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 (Huheey *et al.*, 1993).

Menurut prinsip HSAB (*Hard Soft Acid and Bases*), asam keras akan berinteraksi dengan basa keras untuk membentuk kompleks, begitu juga asam lemah dengan basa lemah. Interaksi asam keras dengan basa keras merupakan interaksi ionik, sedangkan interaksi asam lemah dengan basa lemah, interaksinya lebih bersifat kovalen. Ion Ca (II) menurut prinsip HSAB merupakan asam keras, ion Cu (II) merupakan asam madya (sedang), dan ion Cd (II) merupakan asam lemah (Pearson, 1968).

Tabel 2. Asam dan basa beberapa senyawa dan ion menurut Pearson (1968).

Asam			Basa		
Keras	Madya	Lunak	Keras	Madya	Lunak
H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , CH ₃ Sn ³⁺ , Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , RCO ⁺ , CO ₂ , NC ⁺ , dan HX (molekul dengan ikatan hidrogen)	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Sn ²⁺ , B(CH ₃) ₃ , SO ² , NO ⁺ , R ₃ C ⁺ , dan C ₆ H ₅ ⁺	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Ti ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ⁺ , CH ₃ Hg ⁺ , Co(CN) ₅ ²⁻	H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , Cl ⁻ , ClO ₄ ⁻ , ROH, RO ⁻ , SO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₃ , RNH ₃ , dan N ₂ H ₄ .	C ₆ H ₅ NH ₂ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , Br ⁻ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , dan N ₂ .	R ₂ S, RSH, RS ⁻ , I ⁻ , SCN ⁻ , R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P, CN ⁻ , RCN, CO, C ₂ H ₄ , S ₂ O ₃ ²⁻ , C ₆ H ₆ H ⁻ , dan R ⁻ .

E. Adsorpsi

Adsorpsi secara umum didefinisikan sebagai akumulasi sejumlah molekul, ion atau atom yang terjadi pada batas antara dua fasa. Adsorpsi menyangkut akumulasi atau pemutusan substansi adsorbat pada adsorben dan pada hal ini dapat terjadi pada antar muka dua fasa. Fasa yang menyerap disebut adsorben dan fasa yang terserap disebut adsorbat (Alberty and Daniel, 1987). Dalam proses adsorpsi melibatkan berbagai macam gaya yakni gaya Van der Waals, gaya elektrostatik, ikatan hidrogen serta ikatan kovalen (Martell and Hancock, 1996).

Adsorpsi merupakan terperangkapnya suatu zat (molekul atau ion) pada permukaan adsorben. Mekanisme terperangkapnya zat tersebut dapat dibedakan menjadi dua yaitu, terperangkap secara fisika (fisiosorpsi) dan terperangkap secara kimia (kemisorpsi). Pada proses fisiosorpsi gaya yang mengikat adsorbat oleh adsorben adalah gaya-gaya Van der Waals. Molekul terikat sangat lemah dan energi yang dilepaskan pada adsorpsi fisika relatif rendah sekitar 20 kJ mol^{-1} (Castellan, 1982). Sedangkan pada proses adsorpsi kimia, interaksi adsorbat dengan adsorben melalui pembentukan ikatan kimia. Kemisorpsi terjadi diawali dengan adsorpsi fisik, yaitu partikel-partikel adsorbat mendekati ke permukaan adsorben melalui gaya Van der Waals atau melalui ikatan hidrogen. Kemudian diikuti oleh adsorpsi kimia yang terjadi setelah adsorpsi fisika. Dalam adsorpsi kimia partikel melekat pada permukaan dengan membentuk ikatan kimia (biasanya ikatan kovalen) dan cenderung mencari tempat yang memaksimalkan bilangan koordinasi dengan substrat (Atkins, 1999).

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 (Sinaga, 2009). Salah satu upaya untuk menurunkan pencemaran ion logam berat adalah melalui metode adsorpsi (Alloway and Ayres, 1997).

1. Faktor-faktor yang Mempengaruhi Proses Adsorpsi

Adapun interaksi antara ion logam (adsorbat) dengan adsorben pada proses adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor :

1.1. 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 maka kompleks yang terbentuk semakin stabil, dan (3) energi ionisasi, makin tinggi energi ionisasi suatu logam maka kompleks yang terbentuk semakin stabil.

Sifat ligan yakni: (1) kebasaaan, makin kuat basa Lewis suatu ligan maka semakin stabil kompleks yang terbentuk, (2) polarisabilitas dan momen dipol, semakin tinggi polaritas dan polarisabilitas suatu ligan, maka semakin stabil kompleks yang terbentuk, dan (3) faktor sterik, tingginya rintangan sterik yang dimiliki oleh ligan akan menurunkan stabilitas kompleks (Huheey *et al.*, 1993).

1.2. Pengaruh pH sistem

Selain dari faktor interaksi ion logam dalam logam, pH sistem juga berpengaruh dalam proses adsorpsi. Pada pH rendah, permukaan ligan cenderung terprotonasi sehingga kation logam juga berkompetisi dengan H^+ untuk terikat pada ligan permukaan. Pada pH tinggi, dimana jumlah ion OH^- besar menyebabkan ligan permukaan cenderung terdeprotonasi sehingga pada saat yang sama terjadi kompetisi antara ligan permukaan dengan ion OH^- untuk berikatan dengan kation logam (Stum and Morgan, 1996).

1.3. Temperatur

Temperatur merupakan efek yang sangat vital karena dapat mempengaruhi kecepatan dalam proses adsorpsi logam. Proses adsorpsi menggunakan biomassa alga *Spirulina* sp terhadap ion logam Cu, adsorpsi secara cepat terjadi pada temperatur $20^\circ C$ dan setimbang pada rentang temperatur $20-60^\circ C$, dan adsorpsi secara optimum terjadi pada temperatur $37^\circ C$ (Al-Homaidan *et al.*, 2013).

Adsorpsi adalah reaksi eksoterm, maka dari itu tingkat adsorpsi umumnya meningkat seiring dengan menurunnya suhu (Reynold, 1982).

1.4. Waktu kontak

Pada awal reaksi, peristiwa adsorpsi lebih dominan dibandingkan dengan peristiwa desorpsi, sehingga adsorpsi berlangsung cepat. Pada waktu tertentu peristiwa adsorpsi cenderung berlangsung lambat, dan sebaliknya laju desorpsi cenderung meningkat. Waktu ketika laju adsorpsi adalah sama dengan laju desorpsi

sering disebut sebagai keadaan berkesetimbangan. Pada keadaan berkesetimbangan tidak teramati perubahan secara makroskopis. Waktu tercapainya keadaan setimbang pada proses adsorpsi adalah berbeda-beda, hal ini dipengaruhi oleh jenis interaksi yang terjadi antara adsorben dengan adsorbat. Secara umum waktu tercapainya kesetimbangan adsorpsi melalui mekanisme fisika (fisisorpsi) lebih cepat dibandingkan dengan melalui mekanisme kimia atau kemisorpsi (Castellans, 1982).

1.5. Dosis biomassa alga yang digunakan

Pertambahan biosorben diharapkan juga untuk meningkatkan adsorpsi logam, selama gugus fungsional yang tersedia juga lebih banyak (Karaca, 2008).

Untuk menentukan jumlah logam teradsorpsi dan rasio distribusi pada proses adsorpsi ion logam terhadap adsorben dapat digunakan persamaan berikut:

$$Q = (C_o - C_e)V/W \quad (1)$$

$$D = Q/C \quad (2)$$

$$\%A = (C_o - C_e)/C_o \times 100 \quad (3)$$

Dimana Q menyatakan jumlah ion logam yang teradsorpsi (mg g^{-1}), C_o dan C_e menyatakan konsentrasi awal dan kesetimbangan dari ion logam (mmol L^{-1}), W adalah massa adsorben (g), V adalah volume larutan ion logam (L), A (%) persentase teradsorpsi, D adalah rasio distribusi (mL g^{-1}) (Buhani *et al.*, 2009).

2. Parameter Adsorpsi

Kinetika kimia mencakup suatu pembahasan tentang kecepatan (laju) reaksi dan bagaimana proses reaksi berlangsung. Definisi tentang laju reaksi adalah suatu perubahan konsentrasi pereaksi maupun produk dalam satuan waktu (Keenan and Kleinfelter, 1984). Orde reaksi merupakan bagian dari persamaan laju reaksi. Orde reaksi terhadap suatu komponen merupakan pangkat dari konsentrasi komponen itu, dalam persamaan laju reaksi (Atkins, 1990).

2.1. Kinetika pseudo orde 1 dan orde 2

Analisa kinetika didasarkan pada kinetika reaksi terutama pseudo orde pertama atau mekanisme pseudo pertama bertingkat. Untuk meneliti mekanisme adsorpsi, konstanta kecepatan reaksi sorpsi kimia untuk ion-ion logam, digunakan persamaan sistem pseudo orde pertama oleh Lagergren dan mekanisme pseudo orde kedua (Buhani *et al.*, 2010). Persamaan ini digunakan untuk menguji data percobaan dari konsentrasi awal, suhu dan berat ion-ion logam dalam larutan pada pH 6 (Zhang *et al.*, 1998).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (5)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e^2 k_2 t} \quad (6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2 t} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

Dengan q_e adalah jumlah ion logam divalen yang teradsorpsi (mg g^{-1}) pada waktu keseimbangan, q_t adalah jumlah ion logam divalen yang teradsorpsi pada waktu t (menit), k_1 dan k_2 adalah konstanta kecepatan adsorpsi orde 1 dan orde 2 (menit^{-1}).

2.2. Isoterm adsorpsi Langmuir

Teori Langmuir menjelaskan bahwa pada permukaan adsorben terdapat sejumlah tertentu situs aktif yang sebanding dengan luas permukaan. Setiap situs aktif hanya satu molekul yang dapat diadsorpsi. Ikatan antara zat yang teradsorpsi dengan adsorben dapat terjadi secara fisika atau secara kimia. Ikatan tersebut harus cukup kuat untuk mencegah perpindahan molekul yang telah teradsorpsi sepanjang permukaan adsorben (Oscik, 1982).

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 dapat ditulis dalam bentuk persamaan linier :

$$\frac{C}{m} = \frac{1}{bK} + \frac{C}{b} \quad (8)$$

Dimana C adalah konsentrasi kesetimbangan, m adalah jumlah zat yang teradsorpsi per gram adsorben, b adalah kapasitas adsorpsi dan K adalah tetapan kesetimbangan adsorpsi. Dari kurva linier hubungan antara C/m versus C maka dapat ditentukan nilai b dari kemiringan (slop) dan K dari intersep kurva. 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 Gibbs standar, ΔG^0 dapat dihitung menggunakan persamaan :

$$E = \Delta G_{\text{ads}}^0 = - RT \ln K \quad (9)$$

Dengan R adalah tetapan gas umum ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T adalah temperatur (K) dan K adalah konstanta kesetimbangan yang diperoleh dari persamaan Langmuir, sehingga energi total adsorpsi E harganya sama dengan negatif energi bebas Gibbs (Oscik, 1982).

2.3. Isoterm adsorpsi Freundlich

Model isoterm Freundlich menjelaskan bahwa proses adsorpsi pada bagian permukaan adalah heterogen dimana tidak semua permukaan adsorben mempunyai daya adsorpsi. Model isoterm Freundlich menunjukkan lapisan adsorbat yang terbentuk pada permukaan adsorben adalah *multilayer*. Hal tersebut berkaitan dengan ciri-ciri dari adsorpsi secara fisika dimana adsorpsi dapat terjadi pada banyak lapisan (*multilayer*) (Husin and Rosnelly, 2005). Bentuk persamaan Freundlich adalah sebagai berikut :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (10)$$

Dimana q_e adalah jumlah adsorbat yang terserap tiap satuan berat adsorben (mg g^{-1}), C_e adalah konsentrasi setimbang adsorbat dalam fase larutan (mg L^{-1}), K_f dan n adalah konstanta empiris yang tergantung pada sifat padatan, adsorben dan suhu (Soeprijanto *et al.*, 2006). Penentuan konstanta K_f dan n dapat dilakukan dengan linierisasi persamaan 11.

$$\log (q_e) = \log (K_f) + \frac{1}{n} \log (C_e) \quad (11)$$

K_f dan n dapat dicari dengan membuat kurva $\ln(q_e)$ berbanding $\ln(C_e)$. K_f didapat dari titik potong dengan sumbu tegak dan n dari tangen arah garis lurus yang terbentuk. Koefisien K_f sering dikaitkan dengan kapasitas adsorpsi adsorben sehingga mencerminkan jumlah rongga dalam adsorben tersebut (Singh and Alloway, 2006).