

**LAPORAN
BANTUAN PENELITIAN DOSEN
POLITEKNIK ATK YOGYAKARTA
TAHUN ANGGARAN 2020**

Skema: Penelitian Dosen Asisten Ahli-Lektor



**PENURUNAN KADAR KROMIUM DARI LIMBAH PENYAMAKAN KULIT
MENGUNAKAN *Spirulina* sp. TERIMOBILISASI**

Tim Peneliti:

1. Nais Pinta Adetya (NIP. 19930426 201901 2 001)
2. Uma Fadzilia Arifin (NIP. 19931216 201901 2 002)
3. Emiliana Anggriyani (NIP. 19890702 201402 2 001)

**PROGRAM STUDI TEKNOLOGI PENGOLAHAN KULIT
POLITEKNIK ATK YOGYAKARTA
KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN
2020**

HALAMAN PENGESAHAN
LAPORAN BANTUAN PENELITIAN DOSEN POLITEKNIK ATK 2020

JUDUL:

**PENURUNAN KADAR KROMIUM DARI LIMBAH PENYAMAKAN KULIT
MENGUNAKAN *Spirulina sp.* TERIMOBILISASI**

Disusun Oleh:

1. Nais Pinta Adetya (NIP. 19930426 201901 2 001)
2. Uma Fadzilia Arifin (NIP. 19931216 201901 2 002)
3. Emiliana Anggriyani (NIP. 19890702 201402 2 001)

sebagai laporan pengajuan
Bantuan Penelitian Politeknik ATK Yogyakarta 2020

Mengesahkan,

Kepala Unit Penelitian dan Pengabdian
kepada Masyarakat

Ketua Tim Peneliti

Dr. Entien Darmawati, M.Si., A.Pt
NIP. 19581016 198503 1 001

Nais Pinta Adetya, M.T.
NIP. 19930426 201901 2 001

ABSTRAK

Penggunaan biomassa mikroalga merupakan suatu alternatif pemecahan masalah pencemaran lingkungan akibat logam berat, salah satunya logam Cr pada limbah cair penyamakan kulit. Hal tersebut disebabkan karena biomassa memiliki situs aktif dan pori-pori pada permukaannya sehingga mendukung proses adsorpsi, dapat diregenerasi dan ramah lingkungan. Namun, kemampuan biomassa untuk mengadsorpsi logam berat memiliki keterbatasan dalam beberapa hal seperti: ukurannya kecil, berat jenisnya yang rendah dan mudah rusak karena degradasi oleh mikroorganisme lain. Oleh karena itu biomassa alga tersebut diimobilisasi dengan silika gel agar diperoleh struktur yang stabil. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari efisiensi penyerapan logam Cr (VI) oleh biomassa *Spirulina sp.* yang dimobilisasi dengan silika gel dari limbah cair penyamakan kulit. Tahapan persiapan dalam penelitian ini meliputi preparasi biosorben, imobilisasi biomassa dengan silika gel, persiapan limbah cair penyamakan kulit dan pembuatan larutan induk logam 1000 mg/L. Selanjutnya dilakukan perlakuan penelitian untuk mengetahui pengaruh variabel independen terhadap adsorpsi Cr (VI) dengan variasi pH (2,3,4,5), waktu kontak (30, 60, 90, 120, 150 menit) dan konsentrasi larutan logam (10, 20, 30, 40 mg/L). Hasil pH larutan, waktu adsorpsi dan konsentrasi larutan logam yang terbaik digunakan untuk penentuan titik-titik pusat variabel optimasi menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM). Tahap selanjutnya adalah aplikasi penurunan kadar Cr (VI) pada limbah penyamakan kulit. Spektrum FTIR makromolekul penyusun biomassa *Spirulina sp.* yang terimobilisasi mengandung gugus-gugus amino, karboksilat dan hidroksi. Kombinasi variabel faktor yang menghasilkan respon optimum berada pada pH 3, waktu kontak 60 menit, konsentrasi larutan ion logam Cr (VI) 20 mg/L dan menghasilkan respon efisiensi adsorpsi Cr (VI) sebesar 67,48%. Pola adsorpsi pada penelitian ini termasuk dalam kinetika adsorpsi orde dua semu dan isotherm adsorpsi Freundlich. Konsentrasi awal Cr (VI) dalam limbah tanning sebesar 3,6 µg/L turun menjadi tidak terdeteksi (<0,0014 mg/L) setelah dilakukan proses adsorpsi menggunakan biomassa *Spirulina sp.* terimobilisasi silika gel.

Kata kunci: biosorpsi, kromium, limbah, penyamakan, silika gel, spirulina

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
ABSTRAK.....	iii
DAFTAR ISI.....	iv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Identifikasi Masalah	2
1.3 Rumusan Masalah.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Logam Kromium dalam Limbah Penyamakan Kulit	5
2.2 Biosorpsi Logam Berat Kromium	6
2.3 Mikroalga <i>Spirulina sp.</i>	7
2.4 Imobilisasi Biomassa	8
2.5 Silika Gel	9
2.6 Isoterm Adsorpsi.....	10
2.6.1 Isoterm Adsorpsi Langmuir.....	10
2.6.2 Isoterm Adsorpsi Freundlich.....	11
2.7 Penentuan Kinetika Laju Adsorpsi	11
2.8 Response Surface Methodology.....	12
2.9 Penelitian Terdahulu.....	14
BAB III METODE PENELITIAN	15
3.1 Materi Penelitian	15
3.2 Metode Penelitian.....	15
3.2.1 Preparasi Biomassa dan Imobilisasi Biomassa pada Silika Gel....	15
3.2.2 Pembuatan Larutan Induk Logam	16
3.2.3 Penentuan Pengaruh Variabel.....	16
3.2.3 Penentuan Kondisi Optimum dengan metode RSM	17
3.2.4 Aplikasi Adsorpsi pada Limbah Penyamakan Kulit.....	18
3.2.5 Analisis Data	18
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	20
4.1 Karakteristik FTIR Biomassa <i>Spirulina sp.</i> Terimobilisasi Silika Gel.....	20

4.2	Pengaruh Variabel Independen terhadap Adsorpsi Cr (VI).....	22
4.2.1	Pengaruh pH Larutan Logam Cr (VI) terhadap Adsorpsi Cr (VI).....	22
4.2.2	Pengaruh Waktu Kontak terhadap Adsorpsi Cr (VI)	24
4.2.3	Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan Logam terhadap Adsorpsi Cr (VI).....	25
4.3	Model Isoterm Adsorpsi	26
4.4	Model Kinetika Adsorpsi	29
4.5	Optimasi Kombinasi Faktor terhadap Adsorpsi Ion Cr (VI)	30
4.6	Aplikasi adsorpsi ion Cr (VI) terhadap limbah tanning penyamakan kulit ..	36
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		37
5.1	Kesimpulan	37
5.2	Saran	37
DAFTAR PUSTAKA		38

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Industri penyamakan kulit termasuk salah satu industri yang mengeluarkan limbah cair dalam volume cukup besar. Pada penyamakan 1 ton kulit basah diperlukan air $\pm 40 \text{ m}^3$ dan kemudian dibuang sebagai limbah cair yang tercampur dengan bahan kimia sisa proses dan komponen kulit yang terlarut selama penyamakan (Sugihartono, 2016). Penyamakan kulit secara konvensional menggunakan bahan penyamak krom telah menimbulkan dampak pada lingkungan karena membawa sisa krom ke dalam limbah cairnya (Wu et al., 2014). Walaupun krom yang digunakan dalam proses tanning adalah krom trivalen, namun krom heksavalen selalu terdapat pada limbah cairnya (Wu et al., 2014). Terbuangnya krom bersama limbah cair merupakan cemaran bahan berbahaya dan beracun, karena krom merupakan jenis limbah logam berat yang bersifat sulit terurai dan dapat terakumulasi dalam tubuh dan lingkungan (Abebaw & Abate, 2018).

Krom (Cr) merupakan bahan penyamak kulit yang paling banyak digunakan oleh industri penyamakan kulit dan sekitar 85% kulit dunia disamak menggunakan krom (Sugihartono, 2016). Hal ini didasarkan pada kenyataan bahwa krom mampu bereaksi dan membentuk ikatan dengan asam amino protein kolagen kulit (Sasia et al., 2019). Logam Cr merupakan salah satu logam berat yang bersifat toksik, toksisitasnya tergantung pada valensi ionnya, dan toksisitas Cr (IV) ± 100 kali toksisitas Cr (III) (Kimbrough et al., 1999; Pradhan et al., 2019). Selain toksik, Cr (VI) bersifat sangat korosif dan karsinogenik. Sebenarnya Cr (III) merupakan nutrisi yang sangat dibutuhkan oleh tubuh manusia yaitu sekitar 50 - 200 $\mu\text{g}/\text{hari}$. Namun demikian, dikhawatirkan pada lingkungan basa dan terdapatnya oksidator tertentu atau kondisi tertentu dimungkinkan ion Cr (III) dapat mengalami oksidasi menjadi Cr (VI) (Vaskova et al., 2013; Sugihartono, 2016). Oleh karena itu, logam Cr pada limbah cair industri penyamakan kulit perlu ditangani terlebih dahulu sebelum dibuang ke badan air atau sungai.

Beberapa spesies mikroalga telah ditemukan berpotensi untuk mengadsorpsi ion-ion logam, baik dalam keadaan hidup (aktif) maupun dalam bentuk sel mati (biomassa inaktif) (Gunasundari & Kumar, 2017). Penggunaan

biomassa mikroalga untuk adsorben antara lain ditujukan untuk mengurangi penggunaan flokulan anorganik yang tidak dapat diperbarui dan flokulan sintesis yang tidak mudah terurai di alam. Selain itu, adsorben biomassa juga tidak menghasilkan produk sampingan yang berbahaya dan dapat digunakan kembali (*recovery*) (Pradhan et al., 2019).

Spirulina platensis merupakan salah satu jenis mikroalga yang banyak ditemukan di perairan laut Indonesia, namun belum banyak digunakan sebagai adsorben. Mikroalga tersebut diketahui dapat mengadsorpsi ion-ion logam karena pada mikroalga terdapat gugus fungsi yang dapat melakukan pengikatan dengan ion logam. Gugus fungsi tersebut adalah gugus karboksil, hidroksi, amino, sulfat, dan sulfonat yang terdapat di dalam dinding sel dalam sitoplasma (Rezaei, 2016). Beberapa jenis mikroalga yang telah dimanfaatkan sebagai biosorben logam berat antara lain biomassa *Chlorella sp.* sebagai biosorben logam Hg (II) (Kumar et al., 2020), biomassa *Scenedesmus sp.* sebagai biosorben logam Cr (VI) (Pradhan et al., 2019) dan biomassa *Spirulina sp.* sebagai biosorben logam Cu (II) (Rezaei, 2016).

Akan tetapi, kemampuan mikroalga dalam menyerap ion-ion logam sangat dibatasi oleh beberapa kelemahan seperti ukurannya yang sangat kecil, berat jenisnya yang rendah, dan alga tersebut mudah rusak karena degradasi oleh mikroorganisme lain (Jasmidi et al., 2017). Untuk mengatasi kelemahan tersebut, maka dilakukan pengimobilisasian biomassa dengan silika gel. Dengan mengimobilisasi alga, maka ukuran adsorben akan menjadi lebih besar dan mempunyai bentuk agregat yang stabil (Moghaddam et al., 2018).

Biomassa mikroalga yang digunakan adalah mikroalga yang telah mati, sehingga proses adsorpsinya tidak dipengaruhi oleh metabolisme dan hanya terjadi pada permukaan. Penelitian ini mempelajari kondisi optimum pH, waktu kontak dan konsentrasi ion logam yang digunakan terhadap proses adsorpsi ion logam, serta efek imobilisasi terhadap penyerapan ion logam dan aplikasinya dalam penurunan kadar Cr (VI) pada limbah cair penyamakan kulit.

1.2 Identifikasi Masalah

Limbah logam berat merupakan limbah B3 yang dapat mencemari lingkungan. Limbah yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari proses *tanning*

krom. Proses pengolahan yang umum digunakan adalah proses fisika dan kimia yang mempunyai efek samping dalam pengolahannya. Selama ini, telah diketahui bahwa biomassa mikroalga dapat menyerap ion-ion logam berat, namun kemampuannya dalam penyerapan ion-ion logam berat 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, maka dilakukan imobilisasi terhadap biomassa mikroalga dengan silika gel. Optimasi diperlukan untuk memperoleh variabel yang optimal pada proses ekstraksi salah satunya menggunakan metode optimasi *Response Surface Methodology* (RSM). RSM adalah teknik untuk menemukan nilai dari respon yang terbaik. Sedangkan CCD adalah rancangan percobaan yang digunakan dalam metode *surface response*. Dari studi ini akan diketahui kondisi optimum penyerapan ion logam Cr dengan variasi pH, waktu kontak dan konsentrasi larutan logam serta efisiensi penyerapan logam oleh biomassa yang terimobilisasi pada silika gel dalam penurunan kadar Cr (VI) pada limbah cair penyamakan kulit.

1.3 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

- a. Bagaimana pengaruh pH, waktu kontak serta konsentrasi ion logam terhadap penyerapan ion logam oleh biomassa terimobilisasi?
- b. Bagaimana kondisi optimum proses adsorpsi Cr (VI) dengan menggunakan metode RSM?
- c. Bagaimana efisiensi penyerapan Cr (VI) pada limbah cair penyamakan kulit oleh biomassa terimobilisasi?

1.4 Tujuan Penelitian

- a. Mempelajari pengaruh beberapa parameter untuk menentukan kondisi optimum pada proses penyerapan ion logam oleh biomassa terimobilisasi.
- b. Mempelajari kondisi optimum proses adsorpsi Cr (VI) dengan menggunakan metode RSM.
- c. Mempelajari efisiensi penyerapan Cr (VI) oleh biomassa terimobilisasi pada limbah cair penyamakan kulit.

- d. Menguji karakteristik gugus fungsi biomassa yang terimobilisasi.

1.5 Manfaat Penelitian

- a. Hasil penelitian ini diharapkan dapat menjadi solusi alternatif bagi pengolahan logam berat dan memberikan informasi tentang potensi mikroalga.
- b. Sebagai bahan referensi atau rujukan bagi pengolahan limbah industri penyamakan kulit.
- c. Sebagai bahan referensi dan informasi bagi penulis selanjutnya yang tertarik untuk mengkaji dan meneliti tentang biosorpsi oleh biomassa mikroalga terimobilisasi.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Logam Kromium dalam Limbah Penyamakan Kulit

Krom (Cr) trivalen merupakan bahan penyamak kulit yang paling banyak digunakan oleh industri penyamakan kulit dan sekitar 85% kulit dunia disamak menggunakan krom (Sugihartono, 2016). Kulit yang disamak menggunakan krom memiliki beberapa keunggulan, antara lain cocok digunakan untuk produksi aneka ragam barang kulit dan kulit krasnya memiliki kesesuaian yang lebih baik dengan bahan kimia untuk proses *retanning* dan *fatliquoring* serta memiliki stabilitas hidrotermal tinggi (Wu et al., 2014). Namun demikian, penyamakan kulit menggunakan krom telah menimbulkan dampak pada lingkungan karena membawa sisa krom ke dalam limbah cairnya.

Limbah yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari proses *tanning* krom. Kadar krom total dari limbah penyamakan kulit pada proses *tanning* krom mencapai 2490 mg/liter (Nugroho & Anggriyani, 2018). Air limbah pada industri penyamakan kulit harus memenuhi baku mutu yang telah ditentukan (Tabel 2.1). Berdasarkan Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 5 Tahun 2014 kadar krom (Cr) total paling tinggi dalam limbah proses penyamakan yang menggunakan krom adalah sebesar 0,60 mg/liter air limbah.

Tabel 2.1 Baku mutu air limbah bagi usaha dan/atau kegiatan industri penyamakan kulit

Parameter	Proses Penyamakan Menggunakan Krom	
	Kadar Paling Tinggi (mg/L)	Beban Pencemaran Paling Tinggi (kg/ton)
BOD ₅	50	2,0
COD	110	4,4
TSS	60	2,4
Krom Total (Cr)	0,60	0,024
Minyak dan Lemak	5,0	0,20
Nitrogen Total (sebagai N)	10	0,40
Amonia Total	0,5	0,02
Sulfida (sebagai S)	0,8	0,032
pH	6,0-9,0	
Debit limbah paling tinggi	40 m ³ per ton bahan baku	

Kromium merupakan salah satu logam berat berwarna putih, dengan massa jenis 7,19 g/mL, mempunyai nomor atom 24 dan massa atom 51,996. Pada Tabel Periodik krom terletak pada golongan VIB dan periode ke empat. Sumber utama kromium di alam yaitu senyawa kromit (FeCr_2O) dan kromium oksida (Cr_2O_3). Pada lingkungan hidup, kromium ditemukan dalam bentuk kromium logam, bivalen, trivalen dan heksavalen (Susanti, 2009). Kromium merupakan logam toksik yang mempunyai beberapa tingkat oksidasi, tetapi yang paling stabil berada di alam adalah Cr (III) dan Cr (VI). Namun Cr (VI) dianggap paling toksik karena Cr (VI) dapat berikatan dengan oksigen membentuk CrO_4^{2-} dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Cr (VI) dapat mengganggu kesehatan, antara lain menyebabkan iritasi kulit, gangguan pernafasan, merusak hati dan ginjal, menyebabkan mutasi, kanker, bahkan kematian (Ismail & Moustafa, 2016).

2.2 Biosorpsi Logam Berat Kromium

Biosorpsi adalah proses penyerapan logam dengan menggunakan biomassa yang tidak aktif atau mati dan mudah didapat untuk memisahkan logam-logam berat dari larutan encernya dalam air (Pradhan et al., 2019). Secara umum, terdapat dua jenis penyerapan logam berat oleh mikroorganisme, yaitu penyerapan logam yang tidak bergantung pada metabolisme (*metabolism-independent*) yang terjadi pada permukaan sel, dan penyerapan logam yang bergantung pada metabolisme (*metabolism dependent*) yang menyebabkan terakumulasinya logam di dalam sel (Ismail & Moustafa, 2016). Biomassa aktif menggunakan sel-sel hidupnya dalam penyerapan logam, namun ketoksikan logam akan sangat mempengaruhi sehingga dapat mengakibatkan kematian, dan memerlukan nutrisi tambahan dalam pertumbuhannya dan tidak dapat diregenerasi. Sedangkan biomassa inaktif menggunakan sel-selnya untuk melakukan pertukaran ion, umumnya tidak memerlukan nutrisi tambahan, ketoksikan ion logam tidak mempengaruhi sel biomassa, prosesnya relatif cepat, efisien dalam proses penyerapan dan mudah dalam proses regenerasi (Ismail & Moustafa, 2016).

Proses biosorpsi yang dimaksud dalam penelitian ini adalah proses penyerapan logam yang tidak tergantung pada metabolisme, terutama terjadi pada permukaan dinding sel dan permukaan eksternal lainnya, melalui mekanisme kimia dan fisika, misalnya pertukaran ion, pembentukan kompleks dan adsorpsi, yang

secara keseluruhan disebut biosorpsi. Cara pengambilan (adsorpsi) logam berat oleh biomassa terbagi menjadi *active uptake* (bioakumulasi) dan *passive uptake* (biosorpsi).

Proses *active uptake* dapat terjadi pada berbagai tipe sel hidup. Mekanisme ini secara simultan terjadi sejalan dengan konsumsi ion logam untuk pertumbuhan mikroorganisme, dan/atau akumulasi intraselular ion logam tersebut. Penyerapan logam berat dengan sel hidup ini terbatas dikarenakan oleh akumulasi ion yang menyebabkan racun terhadap mikroorganisme. Hal ini biasanya dapat menghalangi pertumbuhan mikroorganisme disaat terjadinya keracunan terhadap ion logam tersebut (Susanti, 2009).

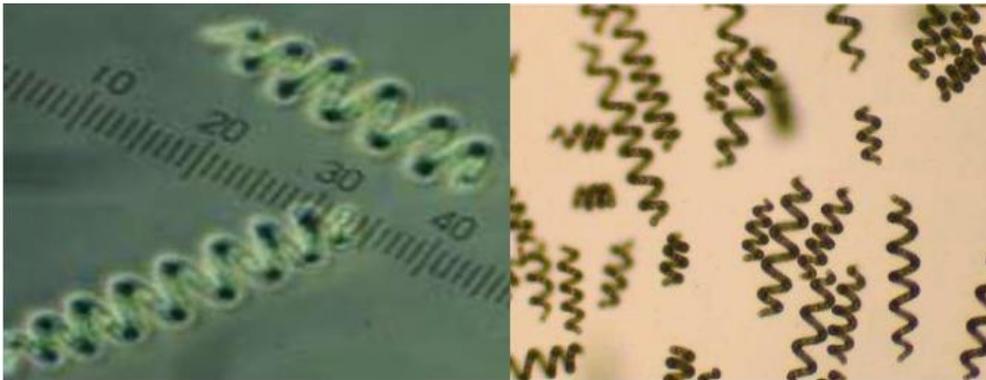
Passive uptake dikenal dengan istilah proses biosorpsi. Proses ini terjadi ketika ion logam berat mengikat dinding sel dengan dua cara yang berbeda, pertama pertukaran ion di mana ion monovalen dan divalen seperti Na, Mg, dan Ca pada dinding sel digantikan oleh ion-ion logam berat; dan kedua adalah formasi kompleks antara ion-ion logam berat dengan gugus fungsi seperti karbonil, amino, tiol, hidroksi, fosfat, dan hidroksi-karboksil yang berada pada dinding sel (Susanti, 2009).

2.3 Mikroalga *Spirulina sp.*

Biomassa *Spirulina platensis* merupakan sumber protein tertinggi yang berasal dari mikroba yaitu 60-70% berat kering dengan kandungan asam amino non esensial yang tinggi seperti asam glutamate dan asam aspartat (Hadiyanto & Adetya, 2018). *Spirulina* dapat tumbuh di air laut, danau air tawar dan di kolam. Ganggang ini mudah tumbuh di danau-danau alami dengan keasaman air alkalis (pH 8,5 - 11) sehingga bisa tumbuh monokultur seperti di danau Chad, Lembah Rift, Texcoco, Togo, Ethiopia dan Peru. Untuk di Indonesia, mikroalga ini tumbuh endemis di Situ Ciburuy Padalarang dan Ranu Kelakah (Kabinawa, 2006). *Spirulina* dapat tumbuh subur pada kisaran suhu 18 – 40 °C dengan intensitas cahaya rendah sampai tinggi (500 – 350.000 lux) (Saranraj & Sivasakthi, 2014).

Dinding sel *spirulina* mengandung polisakarida dalam bentuk mukopolisakarida seperti bakteri yang berfungsi sebagai makanan cadangan. Kelompok Cyanophyceae dicirikan oleh adanya zat warna hijau kebiruan (Cyanophysin). Klasifikasi *Spirulina sp.* adalah sebagai berikut:

Kingdom : Protista
Divisi : Cyanophyta
Kelas : Cyanophyceae
Ordo : Nostocales
Famili : Oscillatoriaceae
Genus : *Spirulina* (Sumber: Kabinawa, 2006)



Gambar 2.1 *Spirulina platensis* (Koru, 2012)

Bentuk tubuh *Spirulina sp.* yang menyerupai benang merupakan rangkaian sel yang berbentuk silindris dengan panjang $>70 \mu\text{m}$ dan berdiameter $1-12 \mu\text{m}$. *Spirulina sp.* mempunyai kemampuan untuk berfotosintesis dan mengubah energi cahaya menjadi energi kimia dalam bentuk karbohidrat (Saranraj and Sivasakthi, 2014).

2.4 Imobilisasi Biomassa

Imobilisasi merupakan teknik yang digunakan untuk fiksasi kimia atau fisika dari sel, organel sel, enzim, atau protein ke dalam matriks pendukung atau membran dalam rangka meningkatkan stabilitasnya dan memungkinkannya dalam penggunaan yang berulang-ulang (Moghaddam et al., 2018). Ada beberapa aplikasi yang tersedia untuk imobilisasi biomassa yaitu sebagai berikut:

a. Adsorpsi pada zat pendukung yang inert

Zat pendukung dimasukkan sebelum proses sterilisasi dan inokulasi dengan *starter* dan dibiarkan di dalam untuk pembiakan selanjutnya sampai terbentuk lapisan tipis dari mikroorganisme yang terlihat jelas pada permukaan zat pendukung (Susanti, 2009).

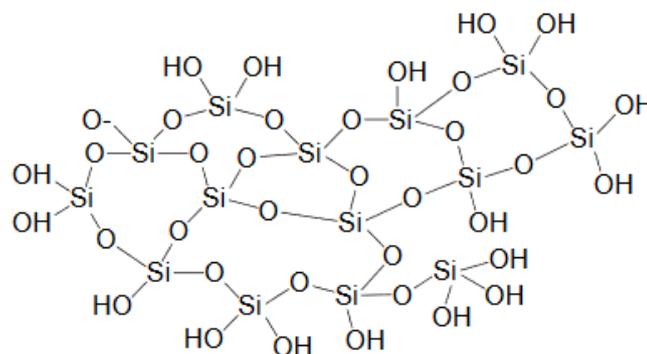
b. Menggunakan matriks pendukung

Syarat suatu bahan menjadi matriks pendukung antara lain, (1) Memiliki sisi aktif terutama mengandung gugus aktif yang reaktif; (2) Mempunyai permukaan yang luas; (3) Memiliki kapasitas pengikatan yang tinggi; (4) Mempunyai daya tahan yang baik terhadap perubahan-perubahan pelarut kimia (Moghaddam et al., 2018).

Penggunaan matriks pendukung ini dibagi menjadi tiga bagian, (1) Melalui perangkap dalam matriks polimerik. Polimer yang biasa digunakan adalah, kalsium alginat, poliakrilamid, polisulfon, dan polietilenimin; (2) Melalui ikatan kovalen dengan senyawa vektor. Senyawa vektor (pembawa) yang umum digunakan adalah silika gel; (3) Melalui pengikatan silang. Penambahan zat yang dapat menyebabkan terbentuknya ikatan silang yang bertujuan untuk membentuk agregat sel yang stabil. Zat yang umum digunakan adalah formaldehid, glutaraldialdehid, divinilsulfo, dan campuran formaldehid-urea (Moghaddam et al., 2018).

2.5 Silika Gel

Silika gel merupakan bahan amorf yang tersusun dari tetrahedral SiO_4 yang tersusun secara tidak teratur dan beragregasi membentuk kerangka tiga dimensi yang lebih besar (1-25 m). Silika amorf dapat digunakan sebagai adsorben dan pendukung katalis karena luas permukaan yang besar dan porositas yang tinggi. Rumus kimia silika gel secara umum adalah $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Silika gel merupakan suatu bentuk dari silika yang dihasilkan melalui penggumpalan sol natrium silikat (NaSiO_2) yang tidak larut pada pH rendah, kelarutannya tidak meningkat jika pH dinaikkan dari pH 2-9, hanya diatas pH 9 silika akan melarut. Dalam rentang pH 2-9 kelarutan silika konstan yaitu 140 mg/L (Oscik, 1982; Zubir et al., 2017).



Gambar 2.2 Struktur silika gel (Oscik, 1982; Zubir et al., 2017)

2.6 Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi merupakan fungsi konsentrasi zat terlarut yang terserap pada padatan terhadap konsentrasi larutan. Kapasitas adsorpsi suatu adsorben untuk sebuah kontaminan dapat ditentukan dengan menghitung isoterm adsorpsi. Umumnya, pemodelan adsorpsi menggunakan isoterm yang menggunakan fungsi konsentrasi zat terlarut yang terserap per satuan berat adsorben terhadap konsentrasi larutan. Isoterm adsorpsi menunjukkan hubungan kesetimbangan antara konsentrasi adsorbat dalam fluida dan dalam permukaan adsorben pada suhu yang tetap. Untuk menguji hubungan data antara adsorben dan konsentrasi larutan pada kesetimbangan digunakan model isotermal adsorpsi yaitu model isotermal Langmuir dan Freundlich (Namasivayam et al., 2001).

Kapasitas adsorpsi dapat dihitung menggunakan persamaan:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (1)$$

Sedangkan presentase adsorpsi (efisiensi adsorpsi) dapat dihitung dengan menggunakan persamaan:

$$\%E = \frac{(C_{awal} - C_{akhir})}{C_{awal}} \times 100 \% \quad (2)$$

dimana, q_e = jumlah ion logam yang teradsorpsi (mg/g)

C_0 = konsentrasi ion logam sebelum adsorpsi (mg/L)

C_e = konsentrasi ion logam setelah adsorpsi (mg/L)

V = volume larutan ion logam (L)

w = jumlah adsorben, biomassa *Spirulina sp.* (g)

$\%E$ = efisiensi adsorpsi

2.6.1 Isoterm Adsorpsi Langmuir

Isotermal Langmuir mengasumsikan adsorpsi lapisan tunggal pada permukaan yang mengandung sejumlah tertentu pusat adsorpsi dengan energi-energi adsorpsi yang seragam tanpa perpindahan adsorbat pada bidang permukaan.

Bentuk linear dari persamaan isotermal Langmuir ditunjukkan pada persamaan:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o k_L} + \frac{C_e}{Q_o}$$

(3)

dimana, C_e adalah konsentrasi kesetimbangan (mg/L), q_e adalah jumlah zat yang diadsorpsi per gram adsorben (mg/g), Q_o adalah kapasitas adsorpsi dan k_L adalah konstanta langmuir.

2.6.2 Isoterm Adsorpsi Freundlich

Isoterm Freundlich paling umum digunakan karena dinilai lebih baik dalam mendeskripsikan proses adsorpsi. Isoterm Freundlich ini digunakan pada energi permukaan yang heterogen dengan konsentrasi yang berbeda-beda. Bentuk linear dari isoterm Freundlich ditunjukkan oleh persamaan:

$$\log(x/m) = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

(4)

dimana x adalah jumlah zat terlarut yang diadsorpsi. m adalah gram adsorben yang digunakan. C_e adalah konsentrasi kesetimbangan larutan. k_F dan n merupakan konstanta yang menggabungkan seluruh faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi seperti kapasitas dan intensitas adsorpsi (Namasivayam et al., 2001).

2.7 Penentuan Kinetika Laju Adsorpsi

Persamaan kinetika orde satu semu dan orde dua semu digunakan untuk menentukan orde kinetika adsorpsi. Penentuan kinetika orde satu semu dapat menggunakan persamaan berikut:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

(1)

Sedangkan penentuan kinetika orde dua semu dapat menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

(2)

Keterangan:

q_t = jumlah adsorbat yang teradsorpsi ($\mu\text{g/g}$) pada waktu t

q_e = jumlah adsorbat yang teradsorpsi ($\mu\text{g/g}$) pada waktu terbaik (0 sampai dengan $t < q_e$)

k = konstanta laju adsorpsi

2.8 Response Surface Methodology

Response Surface Methodology (RSM) adalah teknik untuk menemukan nilai dari respon yang terbaik. Teknik ini pertama kali diperkenalkan oleh Box dan Wilson di 1951 dan kemudian dikembangkan oleh Bradley dan Davis di 1968, terdiri dari desain percobaan dan analisa data percobaan (Kusworo et al., 2018).

Response Surface Methodology (RSM) merupakan suatu metode gabungan antara teknik matematika dan teknik statistik, digunakan untuk membuat model dan menganalisa suatu respon y yang dipengaruhi oleh beberapa variabel bebas/faktor x guna mengoptimalkan respon tersebut. Hubungan antara respon y dan variabel bebas x adalah:

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (1)$$

dimana:

y = variable respon

x_i = variable bebas/ factor ($i = 1, 2, 3, \dots, k$)

ε = error

Langkah pertama dari RSM adalah menemukan hubungan antara respon y dan faktor x melalui persamaan polinomial orde pertama dan digunakan model regresi linear, atau yang lebih dikenal dengan *first-order model* (model orde I): Rancangan eksperimen orde I yang sesuai untuk tahap penyaring faktor adalah rancangan faktorial 2^k (*Two Level Factorial Design*).

Selanjutnya untuk model orde II, biasanya terdapat kelengkungan dan digunakan model polinomial orde kedua yang fungsinya kuadratik:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (2)$$

Rancangan eksperimen orde II yang digunakan adalah rancangan faktorial 3^k (*Three Level Factorial Design*), yang sesuai untuk masalah optimasi. Kemudian dari model orde II ditentukan titik stasioner, karakteristik permukaan respon dan model optimasinya. Ketiga parameter analisis yaitu konsentrasi larutan *osmotic agent*, rasio solven terhadap biomasa dan waktu ekstraksi yang didapatkan pada tahap sebelumnya akan dimasukkan ke dalam software *Statistica 10* dan

didapatkan rancangan kombinasi perlakuan *central composite design* (CCD) dengan satu respon.

CCD adalah rancangan percobaan yang digunakan dalam metode *surface response*. CCD digunakan untuk membangun model (polinomial) suatu fungsi matematis dari variable bebas terhadap respon (y). *Software* akan menganalisis model yang paling sesuai dengan kondisi respon sehingga akan memunculkan titik optimal dari respon yang diberikan. *Lower, upper, dan center point* dari desain dikodekan sebagai -1, 1, 0, dan α dimana +1 menunjukkan *high level*, -1 *low level*, $\alpha = 2^{n/4}$ (n =jumlah variabel atau faktor) merupakan *star point*, dan 0 merupakan *center point*. *Star point* ditambahkan ke dalam desain untuk menghasilkan taksiran lengkungan pada model (Kusworo et al., 2018).

2.9 Penelitian Terdahulu

Tabel 2.2 Penelitian Terdahulu

No	Peneliti	Nama Jurnal, Tahun, Judul Penelitian	Hasil	Rencana Kajian	Perbedaan
1.	Pradhan, D., Sukla, L.B., Mishra, B.B., Devi, N.	Journal of Cleaner Production, 2019, "Biosorption for removal of hexavalent chromium using microalgae <i>Scenedesmus sp.</i> "	Kondisi optimum biosorpsi ion Cr (VI) menggunakan biomassa <i>Scenedesmus sp.</i> yaitu pada waktu kontak 120 menit, suhu 30°C, pH 2 dan pengadukan 300 rpm. Analisis FTIR menunjukkan adanya gugus aldehida, amida, asam karboksilat, fosfat dan halide dalam biomassa.	Dijadikan kajian untuk pengamatan logam baik persiapan larutan ion logam Cr (VI) ataupun pengujian kadar Cr (VI) serta menjadi kajian dalam studi kinetika biosorpsi.	Peneliti terdahulu menggunakan biosorben <i>Scenedesmus sp</i> pada larutan induk logam Cr VI, sementara penulis menggunakan biosorben <i>Spirulina sp.</i> dan mengaplikasikannya pada limbah cair penyamakan kulit.
2.	Hassan Rezzaei	Arabian Journal of Chemistry, 2016, "Biosorption of heavy metal by using <i>Spirulina platensis</i> "	Percobaan biosorpsi logam dilakukan secara batch dan didapatkan pH optimal adalah 5 dan suhu optimal 25°C. Waktu yang dibutuhkan untuk adsorpsi logam oleh <i>Spirulina sp.</i> tergantung pada konsentrasi ion logam awal dan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi logam. Spektrum FTIR dari <i>Spirulina</i> menunjukkan adanya gugus hidroksil, amino, karboksilat dan karbonil	Dijadikan kajian untuk proses preparasi biomassa menjadi biosorben <i>Spirulina sp.</i> , serta dijadikan kajian dalam menentukan gugus aktif yang terkandung dalam biosorben <i>Spirulina sp.</i>	Peneliti terdahulu menggunakan biosorben <i>Spirulina sp.</i> namun biosorben tersebut kurang stabil dalam larutan khususnya pada pH rendah, sehingga penulis menggunakan biomassa <i>Spirulina sp.</i> yang terimobilisasi.
3.	Buhani, Suharso, Z. Sembiring	Oriental journal of Chemistry, 2012, "Immobilization of <i>Chetoceros sp.</i> microalgae through encapsulation technique as adsorbent of Pb metal from solution"	Adsorben yang terimobilisasi silica gel mempunyai kapasitas serap hampir sama dengan biomassa <i>Chetoceros sp.</i> , namun biomassa yang terimobilisasi lebih stabil sebagai adsorbent dalam larutan.	Dijadikan kajian dalam proses imobilisasi biomassa <i>Spirulina sp.</i>	Peneliti terdahulu menggunakan teknik imobilisasi enkapsulasi sedangkan penulis melakukan imobilisasi biomassa dengan menggunakan silika gel.

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Materi Penelitian

Materi dalam penelitian ini adalah analisis penurunan kadar Cr (VI) dalam limbah cair penyamakan kulit menggunakan biomassa *Spirulina sp.* dan biomassa *Spirulina sp.* terimobilisasi silika gel. Adapun bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu: Biomassa *Spirulina platensis* yang diperoleh dari CV. Neoalgae (Sukoharjo, Indonesia), sampel limbah proses *tanning* krom dari salah satu industri penyamakan kulit di Magetan, larutan standar krom murni 1000 mg/L dari $K_2Cr_2O_7$, Na_2SiO_3 , HCl, HNO_3 0,1 M, NH_4OH 0,1 M, kertas saring *whatman* 41, kertas saring teknis, dan aquadest. Alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu: Timbangan (*analytic balance*), pH meter, oven, alat gelas (labu ukur, beaker glass, gelas ukur, erlenmeyer, kaca arloji, dan corong gelas), ayakan 40 mesh, pipet tetes, pipet volumetrik, spatula, *magnetic stirrer*, *stirrer bar*, cawan porselen dan mortar.

3.2 Metode Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan dalam tiga tahap. Pertama adalah preparasi biomassa dan imobilisasi biomassa pada silika gel. Kedua adalah penentuan kondisi optimum penyerapan ion logam Cr oleh biosorben dengan variasi pH larutan logam, waktu kontak dan konsentrasi larutan logam. Ketiga, setelah diketahui kondisi optimum, kemudian penggunaan biomassa tersebut diaplikasikan ke dalam limbah penyamakan kulit. Bagan alir penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 3.1.

3.2.1 Preparasi Biomassa dan Imobilisasi Biomassa pada Silika Gel

Biomassa *Spirulina sp.* dicuci dengan aquadest lalu disaring dengan kertas saring Whatman 41. Biomassa dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam hingga kering, kemudian dihaluskan dengan mortar dan diayak dengan ukuran 40 mesh (Rezaei, 2016).

Proses imobilisasi dilakukan dengan mengambil sebanyak 100 mL larutan natrium silikat Na_2SiO_3 dan ditetesi dengan HCl pekat hingga pH = 7. Campuran diaduk sampai diperoleh aqua-gel (hidrogel), dan ditambahkan biomassa mikroalga sebanyak 3 gram. Kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 80°C hingga

terbentuk silika kering (Rangsayatorn et al., 2004). Karakterisasi gugus fungsi dilakukan terhadap biomassa sebelum dan sesudah proses biosorpsi dengan FTIR.

3.2.2 Pembuatan Larutan Induk Logam

Larutan induk logam 1000 mg/L, dibuat dengan cara melarutkan 2,8288 g serbuk Kalium Dikromat ($K_2Cr_2O_7$) dengan aquades sampai volume 1000 ml.

3.2.3 Penentuan Pengaruh Varibel

Biomassa dicampurkan dengan larutan ion logam yang mempunyai konsentrasi tertentu, pH tertentu dalam erlenmeyer 100 mL, pengaturan pH menggunakan larutan asam nitrat (HNO_3) 0,1 M dan amoniak (NH_4OH) 0,1 M.

1. Pengaruh Variasi pH Larutan Logam

Masing-masing 100 mL larutan ion logam dengan konsentrasi 20 mg/L yang dibuat dari masing-masing larutan induk dan pHnya diatur, yaitu: 2, 3, 4 dan 5. Masing-masing larutan dicampur dengan 400 mg biomassa dalam tabung erlenmeyer 100 mL selama 60 menit dan diaduk dengan *stirrer magnetic* pada suhu kamar. Lalu disaring dengan kertas saring Whatman 41. Konsentrasi ion Cr (VI) setelah adsorpsi ditentukan menggunakan spektrofotometri.

2. Pengaruh Variasi Waktu Kontak

Masing-masing 100 mL larutan logam dengan konsentrasi 20 mg/L pada pH optimum dicampurkan dengan 400 mg biomassa dalam erlenmeyer 100 ml dan diaduk dengan *stirrer magnetic* pada suhu kamar, waktu kontak divariasikan menjadi 30, 60, 90, 120 dan 150 menit. Lalu disaring dengan kertas saring Whatman 41. Konsentrasi ion Cr (VI) setelah adsorpsi ditentukan menggunakan spektrofotometri.

3. Pengaruh Konsentrasi Larutan Logam

Mencampurkan 100 mL larutan logam yang konsentrasinya diatur menjadi 10, 20, 30 dan 40 mg/L pada pH optimum, dengan 400 mg biomassa dalam erlenmeyer 100 ml pada suhu kamar selama waktu optimum. Lalu disaring dengan kertas saring Whatman 41. Konsentrasi larutan logam yang divariasikan dibuat dengan cara mengencerkan larutan induk logam 1000

mg/L. Konsentrasi ion Cr (VI) setelah adsorpsi ditentukan menggunakan spektrofotometri.

3.2.3 Penentuan Kondisi Optimum dengan metode RSM

Hasil pH larutan, waktu adsorpsi dan konsentrasi larutan logam yang terbaik digunakan untuk penentuan titik-titik pusat variabel. Metode *response surface* digunakan untuk melihat pengaruh perlakuan pH, waktu adsorpsi dan konsentrasi larutan logam terhadap variabel respon yaitu efisiensi adsorpsi ion logam Cr (VI). CCD adalah rancangan percobaan yang digunakan dalam metode *surface response*. Penentuan kondisi optimum dilakukan dengan menganalisis respon permukaan menggunakan software *Statistica ver. 10*.

Table 3.1 Faktor Formula Optimasi

Faktor	Satuan	Star Point (Low)	Low Level (-1)	Center point (0)	High Level (+1)	Star Point (High)
pH (x_1)		1,24	2,00	3,00	4,00	4,76
Waktu kontak (x_2)	menit	7,08	30,00	60,00	90,00	112,91
Konsentrasi awal Cr (VI) (x_3)	mg/L	2,36	10,00	20,00	30,00	37,64

Tabel 3.2 Tabel Optimasi *Central Composite Design*

Run	x_1	x_2 (%w/v)	x_3 (menit)
1	2,00	30,00	10,00
2	2,00	30,00	30,00
3	2,00	90,00	10,00
4	2,00	90,00	30,00
5	4,00	30,00	10,00
6	4,00	30,00	30,00
7	4,00	90,00	10,00
8	4,00	90,00	30,00
9	3,00	60,00	20,00
10	1,24	60,00	20,00
11	4,76	60,00	20,00
12	3,00	7,08	20,00
13	3,00	112,91	20,00
14	3,00	60,00	2,36
15	3,00	60,00	37,64
16	3,00	60,00	20,00

CCD digunakan untuk membangun model (polinomial) suatu fungsi matematis dari variabel bebas terhadap respon (y). *Software* akan menganalisis

model yang paling sesuai dengan kondisi respon sehingga akan memunculkan titik optimal dari respon yang diberikan. *Lower*, *upper*, dan *center point* dari desain dikodekan sebagai -1, 1, 0, dan α dimana +1 menunjukkan *high level*, -1 *low level*, $\alpha = 2^{n/4}$ (n=jumlah variabel atau faktor) merupakan *star point*, dan 0 merupakan *center point*. *Star point* ditambahkan ke dalam desain untuk menghasilkan taksiran lengkungan pada model. Berdasarkan pada tipe desain percobaan yang digunakan, dibutuhkan 16 kali percobaan. Rancangan percobaan CCD ditabulasi dengan menggunakan software *Statistica 10* yang dirangkum dalam Tabel 3.1 dan 3.2.

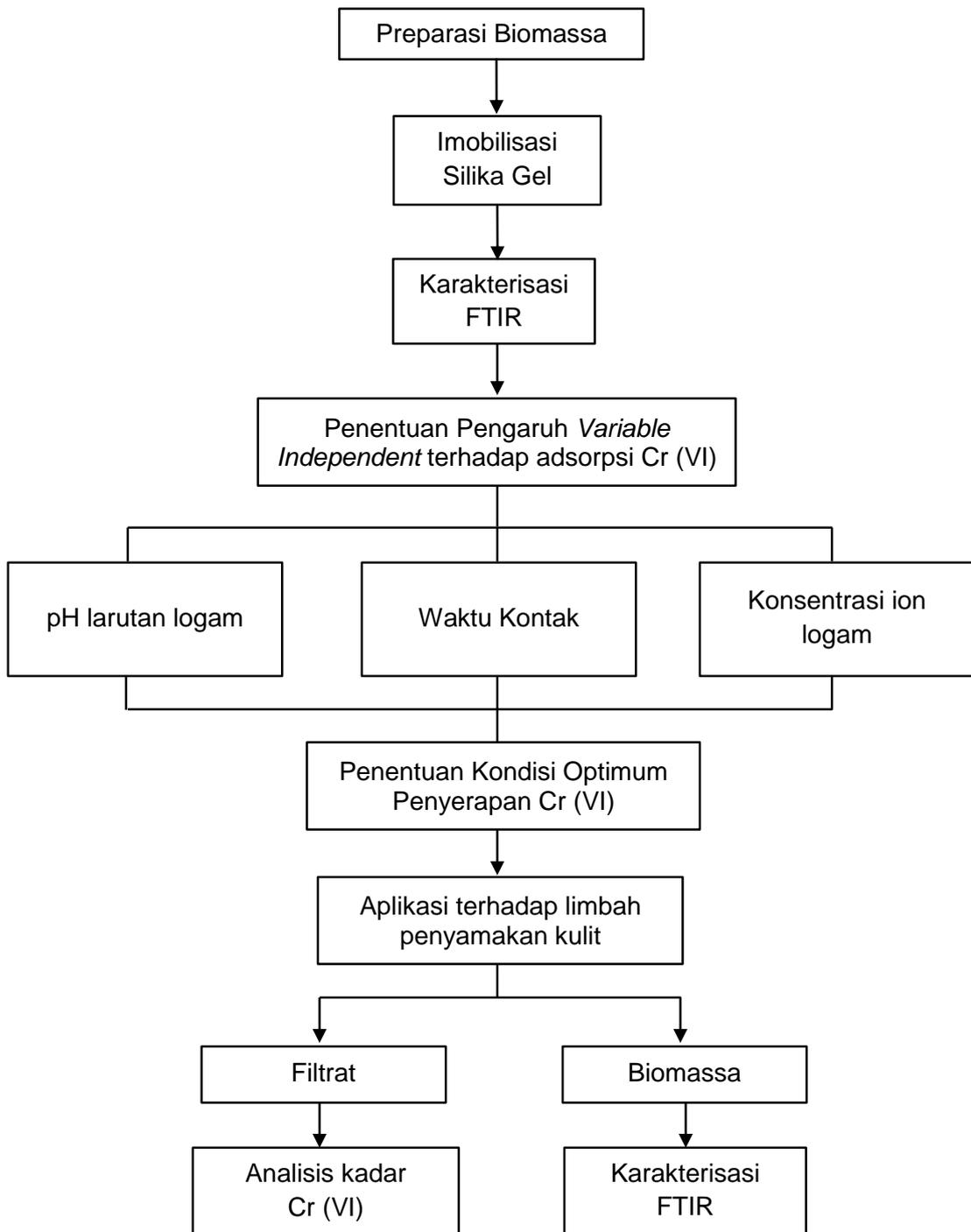
3.2.4 Aplikasi Adsorpsi pada Limbah Penyamakan Kulit

Limbah tanning krom disaring menggunakan kertas saring teknis untuk menghilangkan kotoran. Filtrat kemudian dimasukkan ke dalam jerigen dan digunakan sebagai sampel limbah cair. Sebagai tahapan karakterisasi, sampel dianalisis untuk mengetahui kadar Cr (VI) dan hasil analisis merupakan konsentrasi awal keberadaan krom dalam limbah cair.

Penentuan konsentrasi akhir Cr dalam limbah dilakukan dengan cara menambahkan 1 gram adsorben biomassa *Spirulina* sp. ke dalam 100 mL limbah cair dengan pH optimum dan diaduk dengan *stirrer magnetic* pada suhu kamar selama waktu optimum. Lalu disaring dengan kertas saring Whatman 41. Filtrat yang dihasilkan dianalisis kadar Cr (VI) sebagai kadar akhir Cr (VI) dalam limbah, sedangkan biomassa dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR.

3.2.5 Analisis Data

Data hasil analisis konsentrasi ion Cr (VI) setelah adsorpsi dioptimasi dengan metode RSM menggunakan software *Statistica10* untuk mendapatkan kondisi optimal. Selain itu, data yang diperoleh dianalisis secara deskriptif yang dilaporkan dalam bentuk tabel dan grafik dengan menggunakan program Microsoft Office Excel. Sampel filtrat dianalisis kadar Cr (VI) menggunakan spektrofotometri (SNI 6989.71:2009). Selain itu, dilakukan juga uji FTIR untuk karakterisasi gugus fungsi dalam biomassa.

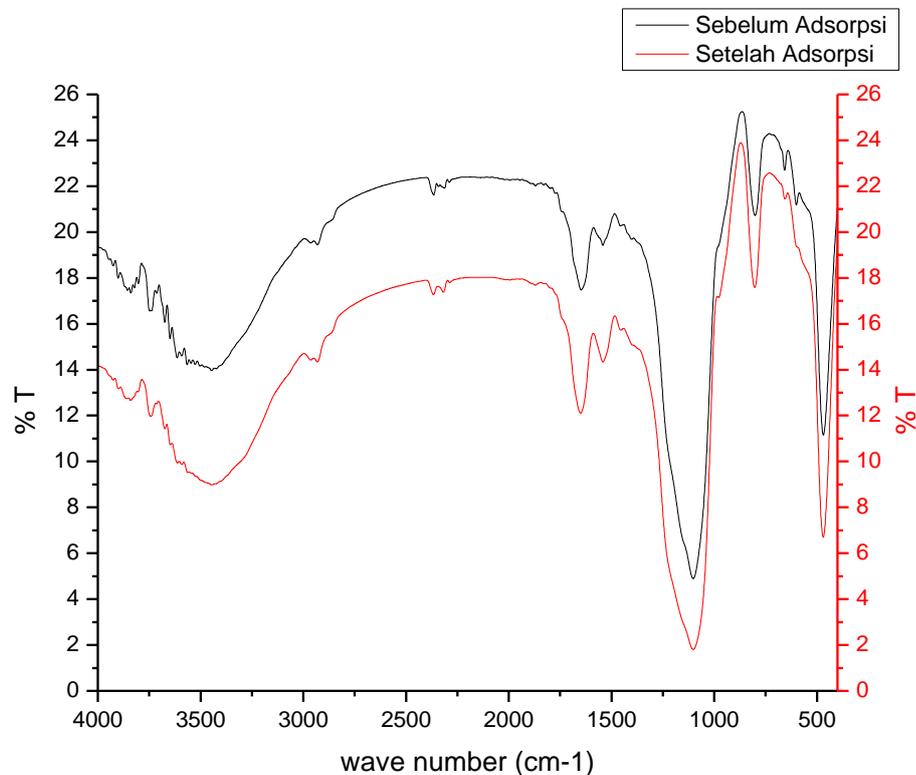


Gambar 3.1 Bagan Alir Penelitian

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakteristik FTIR Biomassa *Spirulina sp.* Terimobilisasi Silika Gel

Karakterisasi biomassa *Spirulina sp.* terimobilisasi dilakukan dengan teknik analisis menggunakan instrumen, yaitu menggunakan FTIR. Hasil FTIR diharapkan dapat mengidentifikasi gugus fungsional apa saja yang terdapat pada biomassa *Spirulina sp.* terimobilisasi. Hasil identifikasi gugus fungsional biomassa *Spirulina sp.* terimobilisasi sebelum dan setelah interaksi dengan ion logam Cr (VI) ditunjukkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Spektrum FTIR biomassa *Spirulina sp.* terimobilisasi sebelum dan setelah menyerap ion logam Cr (VI)

Spektrum berwarna hitam menunjukkan spektrum FTIR biomassa *Spirulina sp.* sebelum mengikat logam Cr, sedangkan untuk spektrum yang berwarna merah menunjukkan spektrum biomassa *Spirulina sp.* terimobilisasi setelah mengikat logam Cr. Berdasarkan spektrum FTIR, biomassa *Spirulina sp.* sebelum interaksi dengan ion logam Cr (VI) tampak serapan medium di sekitar bilangan gelombang 3747,95 cm⁻¹ merupakan serapan dari vibrasi ulur OH-alkohol. Adanya serapan

lebar di sekitar bilangan gelombang 3445,95 cm^{-1} yang merupakan serapan vibrasi ulur dari gugus N - H primer dan serapan di sekitar bilangan gelombang 2365,19 cm^{-1} . Serapan ini menunjukkan adanya vibrasi ulur C-H. Pita serapan di sekitar bilangan gelombang 1648,05 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur C=O (karboksilat-ester). Adanya serapan disekitar bilangan gelombang 1102,24 cm^{-1} , menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O yang asimetris. Pita serapan di sekitar bilangan gelombang 468,84 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O dari Si-O-Si yang didapat dari proses imobilisasi biomassa dengan silica gel.

Berdasarkan spektrum FTIR biomassa *Spirulina sp.* terimobilisasi setelah interaksi dengan ion logam Cr (VI) tampak pita serapan medium di sekitar bilangan gelombang 3742,27 cm^{-1} yang merupakan serapan dari vibrasi ulur OH-alkohol. Adanya serapan tajam di sekitar bilangan gelombang 3445,81 cm^{-1} merupakan serapan lebar vibrasi ulur dari gugus N-H primer dan adanya serapan di sekitar bilangan gelombang 2366,95 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur C-H. Pita serapan di sekitar bilangan gelombang 1650,01 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur C=O (karboksilat, ester). Sedangkan pita serapan di sekitar bilangan gelombang 802,75 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O simetris. Adanya serapan kuat disekitar bilangan gelombang 469,46 cm^{-1} diidentifikasi sebagai vibrasi ulur Si-O dari Si-O-Si. Berdasarkan spektrum FTIR biomassa *Spirulina sp.* sebelum dan setelah interaksi dengan Cr(VI) tampak adanya pergeseran-pergeseran bilangan gelombang yang dapat disajikan pada Tabel 4.1.

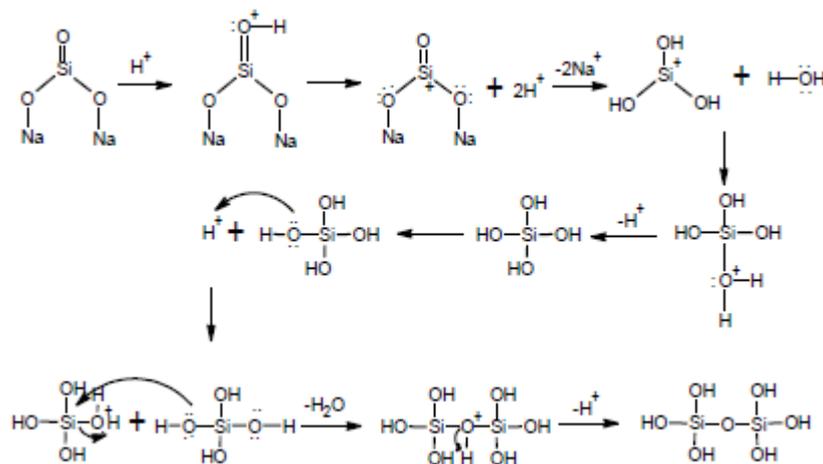
Tabel 4.1 Pergeseran bilangan gelombang biomassa *Spirulina* terimobilisasi sebelum dan setelah interaksi dengan Cr (VI)

Sebelum menyerap Cr (VI)	Setelah menyerap Cr (VI)	Pergeseran	Keterangan
3747,95	3742,27	5,68	Vibrasi ulur N-H, O-H
3445,95	3445,81	0,14	Vibrasi ulur N-H primer
2365,19	2366,95	1,76	Vibrasi ulur C-H
1648,05	1650,01	1,96	Vibrasi ulur C=O (karboksilat, ester)
801,15	802,75	1,6	Vibrasi ulur Si-O Simetris
468,84	469,46	0,62	Vibrasi ulur Si-O dari Si-O-Si

Gugus-gugus fungsi yang mengalami pergeseran bilangan gelombang tersebut diasumsikan sebagai gugus-gugus fungsi yang kemungkinan berperan

dalam proses adsorpsi. Dinding sel biomassa Spirulina terdiri dari polisakarida dan protein, beberapa diantaranya mengandung gugus karboksil, sulfat, amino. Oleh karena itu, berdasarkan spektrum FTIR di atas, diinterpretasikan bahwa gugus fungsional yang terdapat pada biomassa Spirulina adalah adanya gugus hidroksil (-OH) dari polisakarida, gugus C=O peptida (-CONH-) berasal dari protein dan guus amina (Susanti, 2009).

Proses imobilisasi mikroalga dengan larutan natrium silikat dilakukan dengan menggunakan metode sol gel yaitu penambahan HCl. Penambahan larutan HCl pekat bertujuan untuk proses pembentukkan asam silikat bebas, yang dapat berikatan membentuk dimer, trimer dan seterusnya melalui reaksi polikondensasi dan pelepasan molekul H₂O (Anggrenistia et al., 2015). Mekanismenya dapat dilihat pada Gambar 4.2.



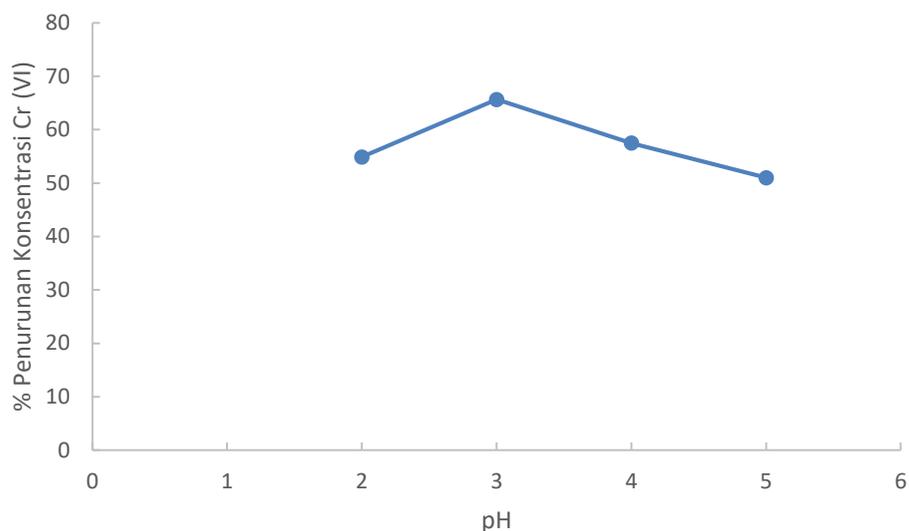
Gambar 4.2. Mekanisme reaksi substitusi Na⁺ dari larutan natrium silikat oleh H⁺ dari penambahan HCl membentuk asam silikat bebas dan gugus siloksan

4.2 Pengaruh Variabel Independen terhadap Adsorpsi Cr (VI)

4.2.1 Pengaruh pH Larutan Logam Cr (VI) terhadap Adsorpsi Cr (VI)

pH awal larutan penting untuk biosorpsi Cr (VI) karena protonasi biosorben mengkonfigurasi situs pertukaran ion aktif dan aktivitas permukaan (Sibi, 2016). pH juga mengatur muatan adsorbat. Sebagaimana dibahas dalam analisis FTIR, biomassa mengandung gugus yang mudah terhidrolisis seperti amina dan aldehida. Kedua kelompok ini mudah terprotonasi dan mengembangkan lebih banyak situs pengikatan pada pengasaman biomassa (Pradhan et al., 2019). Adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan variasi pH dilakukan dengan cara mengkontakkan biomassa

Spirulina sp. yang terimobilisasi dengan 100 mL larutan ion logam Cr (VI) dengan konsentrasi 20 mg/L dan waktu kontak adsorpsi 60 menit. pH larutan ion logam Cr (VI) divariasikan pada pH 2, 3, 4 dan 5. Hasil adsorpsi ion logam Cr (VI) dengan variasi pH ditampilkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Pengaruh pH larutan terhadap persentase penurunan kadar Cr (VI)

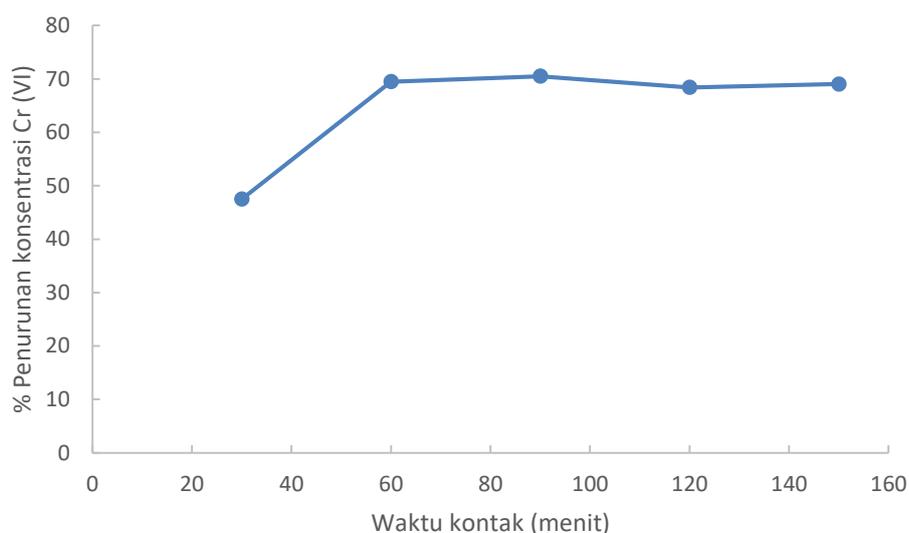
Berdasarkan Gambar 4.3, persen adsorpsi ion logam Cr (VI) oleh biomassa *Spirulina sp.* yang terimobilisasi dengan silika gel menurun seiring dengan meningkatnya pH. Dari 4 titik variasi pH yang diberikan, persen adsorpsi ion logam Cr (VI) tertinggi dicapai saat pH awal larutan berada pada pH 3. Hasil penelitian ini mendekati hasil penelitian dari Pradhan (2019) yang mendapatkan pH maksimum pada penyerapan ion logam Cr (VI) oleh *Scenedesmus sp.* pada pH 2,65. Pada pH rendah, permukaan biomassa yang mengandung gugus anionik seperti amina, karboksil dan hidroksil terprotonasi dan menjadi bermuatan positif (Sathvika et al., 2016). Pada saat yang sama, melalui pasangan elektron bebasnya, ion logam Cr (VI) yang dalam larutan asam terdapat dalam bentuk spesies anionik, seperti tetraoxohydrochromate (HCrO_4^-), kromat (CrO_4^{2-}) dan dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), relatif akan mudah berinteraksi dengan adsorben, sehingga ion logam yang teradsorpsi relatif besar. Permukaan biomassa yang bermuatan positif menarik spesies anionik Cr (VI) secara elektrostatis, menghasilkan fisisorpsi Cr (VI) yang kuat ke biomassa pada rentang pH yang lebih rendah (Sathvika et al., 2016).

Ketika pH larutan meningkat secara bertahap, permukaan biomassa menjadi bermuatan negatif karena penurunan konsentrasi proton. Biomassa bermuatan negatif bersaing dengan ion kromat anionik karena tolakan elektrostatis, yang mengakibatkan penurunan efisiensi biosorpsi pada kisaran pH yang lebih tinggi (Pradhan et al., 2019).

Berdasarkan hasil penelitian Rezaei (2016), diketahui bahwa persen adsorpsi Cr (VI) oleh biomassa *Spirulina sp.* terimobilisasi pada penelitian ini lebih rendah dari serapan ion logam Cr (VI) oleh biomassa *Spirulina sp.* yang tidak diimobilisasi. Hal ini disebabkan karena adanya silika yang berikatan secara kovalen dengan gugus fungsional yang terdapat pada biomassa sehingga menyebabkan berkurangnya situs aktif pada biomassa *Spirulina sp.* yang terimobilisasi, jadi dengan waktu kontak 60 menit, biomassa *Spirulina sp.* akan lebih banyak menyerap ion logam Cr (VI) dibandingkan dengan biomassa *Spirulina* yang terimobilisasi pada silika gel. Walaupun kapasitas adsorpsi biomassa yang terimobilisasi lebih rendah, upaya imobilisasi biomassa tetap disarankan karena selain dihasilkan adsorben yang memiliki kekuatan partikel yang baik, porositas dan ketahanan kimia yang tinggi, juga tahan terhadap dekomposisi mikroorganisme lain serta adsorben dapat dicuci untuk digunakan kembali (Jasmidi et al., 2017).

4.2.2 Pengaruh Waktu Kontak terhadap Adsorpsi Cr (VI)

Setelah mendapatkan pH larutan ion logam terbaik, selanjutnya dilakukan pengukuran waktu kontak terbaik. Hasil pengukuran waktu kontak terbaik dilakukan pada waktu 30, 60, 90, 120 dan 150 menit dengan konsentrasi ion logam Cr (VI) yaitu 20 mg/L dan pH yang digunakan yaitu pH pada kondisi penyerapan maksimum yaitu pH 3. Dari Gambar 4.4 terlihat bahwa pada 60 menit pertama waktu kontak, terjadi penyerapan logam Cr (VI) oleh biomassa *Spirulina sp.* yang terimobilisasi yang cukup tinggi, yaitu 69,5%. Sesuai dengan teori bahwa proses biosorpsi yang tidak bergantung pada proses metabolisme atau dengan kata lain proses penyerapan ion logam yang hanya terjadi pada permukaan dinding sel, berlangsung relatif cepat karena tidak melibatkan proses akumulasi logam dalam sel (Sibi, 2016).

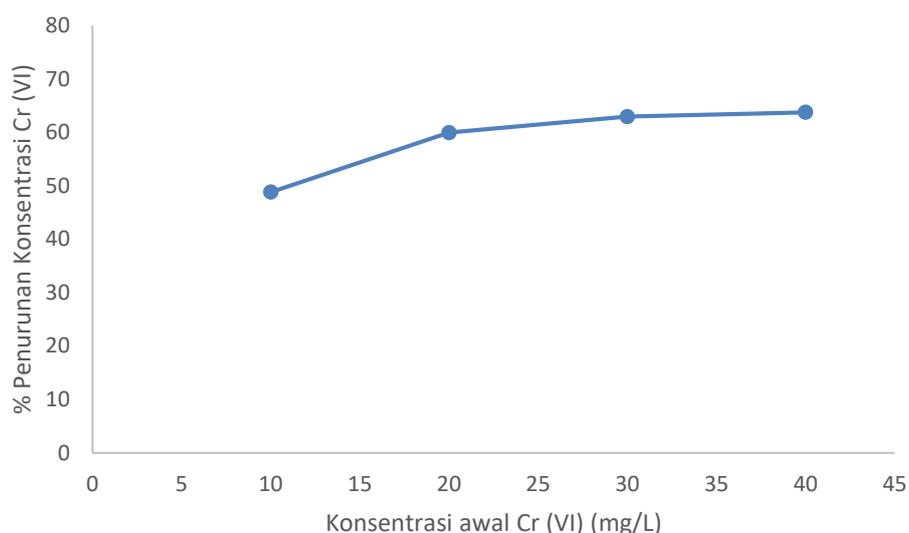


Gambar 4.4 Pengaruh waktu kontak terhadap persentase penurunan kadar Cr (VI)

Hasil penelitian seperti pada gambar di atas menunjukkan bahwa adsorpsi Cr VI berlangsung sangat cepat pada menit-menit awal interaksi dan cenderung meningkat dengan semakin bertambahnya waktu interaksi. Pada menit awal interaksi, adsorpsi berlangsung semakin cepat karena jumlah situs aktif dalam adsorben masih cukup banyak, setelah proses adsorpsi berlangsung selama 60 menit, adsorpsi Cr (VI) pada adsorben *Spirulina sp.* yang terimmobilisasi relatif konstan. Penambahan waktu sampai 150 menit tidak lagi menambah jumlah Cr (VI) yang terserap secara signifikan. Pada keadaan ini dapat dianggap telah tercapai keseimbangan dimana semua situs aktif pada adsorben *Spirulina sp.* yang terimmobilisasi pada silika gel telah jenuh atau semua situs aktif sudah terisi dengan ion Cr (VI). Setelah kesetimbangan tercapai, jumlah ion logam yang terserap secara signifikan tidak berubah dengan penambahan waktu kontak antara ion logam Cr (VI) dengan biosorben (Sathvika et al., 2016).

4.2.3 Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan Logam terhadap Adsorpsi Cr (VI)

Variasi konsentrasi yang diberikan yaitu 10, 20, 30, dan 40 mg/L. Hasil serapan ion logam Cr (VI) dengan variasi konsentrasi tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.5. Pada konsentrasi awal larutan Cr (VI) 10 hingga 40 mg/L jumlah Cr (VI) yang terserap meningkat dari 1,220 mg sampai 6,375 mg Cr (VI) per gram biomassa.



Gambar 4.5 Pengaruh konsentrasi awal Cr (VI) terhadap persentase penurunan kadar Cr (VI)

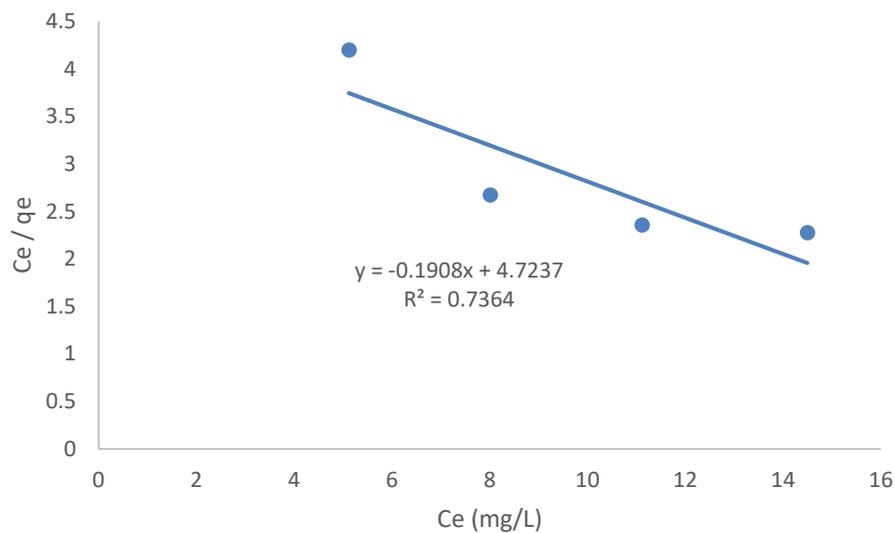
Selanjutnya, dari Gambar 4.5 terlihat bahwa jumlah chromium yang terserap oleh biomassa *Spirulina sp.* terimmobilisasi dipengaruhi oleh variasi konsentrasi larutan yang digunakan. Semakin besar konsentrasi larutan yang diinteraksikan dengan jumlah biosorben yang tetap maka semakin besar pula jumlah Cr (VI) yang terserap oleh biosorben. Sesuai dengan teori Langmuir yang mengatakan bahwa pada permukaan penyerap dalam hal ini biosorben *Spirulina sp.* terdapat sejumlah tertentu situs aktif yang sebanding dengan luas permukaan penyerap. Sehingga selama situs aktif belum jenuh atau berada pada keadaan seimbang, maka dengan bertambahnya konsentrasi ion logam yang dikontakkan akan bertambah pula jumlah ion logam yang terserap. Namun, permukaan biomassa memiliki tempat pengikatan yang terbatas, setelah menyelesaikan adsorpsi di situs tersebut, pemuatan Cr lebih lanjut tidak mungkin dilakukan (Rezaei, 2016). Selanjutnya, data variasi konsentrasi ion logam Cr (VI) ini dapat dipergunakan untuk mencari isoterm adsorpsi ion logam Cr (VI) oleh biomassa *Spirulina sp.* yang terimmobilisasi.

4.3 Model Isoterm Adsorpsi

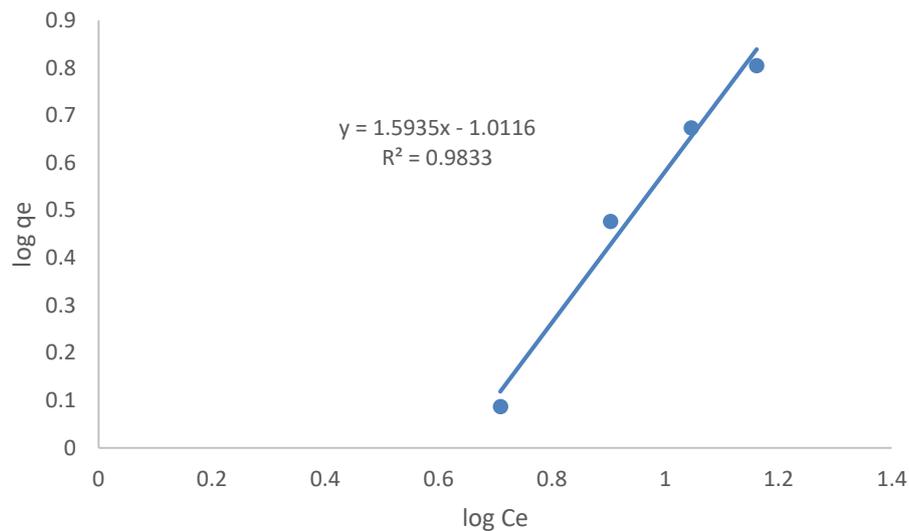
Isoterm adsorpsi digunakan untuk mengetahui hubungan antara jumlah zat yang terserap (adsorbat) dengan jumlah zat penyerap (adsorben), serta kemungkinan sifat dari permukaan adsorben. Pada penelitian ini digunakan dua bentuk persamaan isoterm adsorpsi, yaitu isoterm adsorpsi Langmuir dan

Freundlich. Data yang digunakan untuk mencari isoterm adsorpsi adalah data penyerapan pada variasi konsentrasi ion logam Cr (VI) yang digunakan oleh biomassa *Spirulina sp.* yang terimobilisasi pada silika gel.

Isoterm Langmuir menjelaskan bahwa pada permukaan penyerap dalam hal ini biomassa *Spirulina sp.* terdapat sejumlah tertentu situs aktif yang sebanding dengan luas permukaan penyerap. Pada setiap situs aktif memiliki energi yang sama sehingga dapat dikatakan bahwa permukaan adsorben bersifat homogen. Sedangkan Isoterm adsorpsi Freundlich menyatakan bahwa permukaan adsorben bersifat heterogen, hal tersebut berarti afinitas dari masing-masing pusat aktif tidak sama, sehingga adsorpsi pada situs yang paling aktif lebih disukai (Pradhan et al., 2019). Hasil pengolahan data variasi konsentrasi ion logam Cr (VI) yang digunakan untuk mencari isoterm adsorpsi Langmuir dan isotherm Friendlich disajikan pada Gambar 4.6 dan 4.7.



Gambar 4.6 Kurva Adsorpsi Isotherm Langmuir



Gambar 4.7 Kurva Adsorpsi Isotherm Freundlich

Berdasarkan Gambar 4.6 dan 4.7, dilihat dari nilai R^2 , dapat diasumsikan isotherm Freundlich ($R^2=0,9833$) mampu menginterpretasikan data adsorpsi lebih baik daripada isotherm Langmuir ($R^2=0,7364$). Hal tersebut menginformasikan bahwa kemungkinan permukaan dari biomassa *Spirulina sp.* yang digunakan bersifat heterogen, artinya setiap situs aktif pada matriks alga yang kompleks memiliki energi atau afinitas yang berbeda-beda (Rezaei, 2016). Selain itu, data tersebut menunjukkan bahwa mekanisme adsorpsi terjadi secara fisorpsi sehingga ikatan antara adsorben biomassa *Spirulina sp.* dengan adsorbat bersifat lemah dan membentuk lapisan multilayer. Ikatan yang bersifat lemah ini diharapkan mudah mengalami desorpsi sehingga adsorben dapat digunakan kembali (Sathvika et al., 2016).

Tabel 4.2. Parameter isotherm Langmuir dan Freundlich adsorpsi

Adsorben	Isotherm Freundlich		R^2	Isotherm Langmuir		R^2
	k_f (mg/g)	$1/n$		Q_0 (mg/g)	k_L (L/mg)	
Biomassa <i>Spirulina sp.</i> terimobilisasi	0,3895	1,5935	0,9833	5,2411	0,9013	0,7364

Tabel 4.2 menunjukkan nilai parameter dalam isotherm adsorpsi. Nilai k_F dan $1/n$ masing-masing menunjukkan kapasitas adsorpsi dan intensitas adsorpsi (Pradhan et al., 2019). Nilai k_F dan Q_0 merupakan jumlah maksimum adsorbat yang dapat diserap oleh adsorben dalam mg. Semakin besar nilai k_F dan Q_0 maka

kapasitas adsorpsinya semakin besar. Berdasarkan data tersebut dapat diketahui bahwa adsorben biomassa *Spirulina sp.* terimobilisasi memiliki kapasitas adsorpsi maksimum sebesar 0,389 mg/g. Kumar et al., (2018) menyatakan besarnya $1/n$ memberikan ukuran *favorability* adsorpsi. Nilai $1/n$ antara 1 dan 10 menunjukkan serapan yang menguntungkan. Untuk penelitian ini, nilai $1/n$ juga menyajikan hasil yang sama, yaitu mewakili serapan yang menguntungkan.

4.4 Model Kinetika Adsorpsi

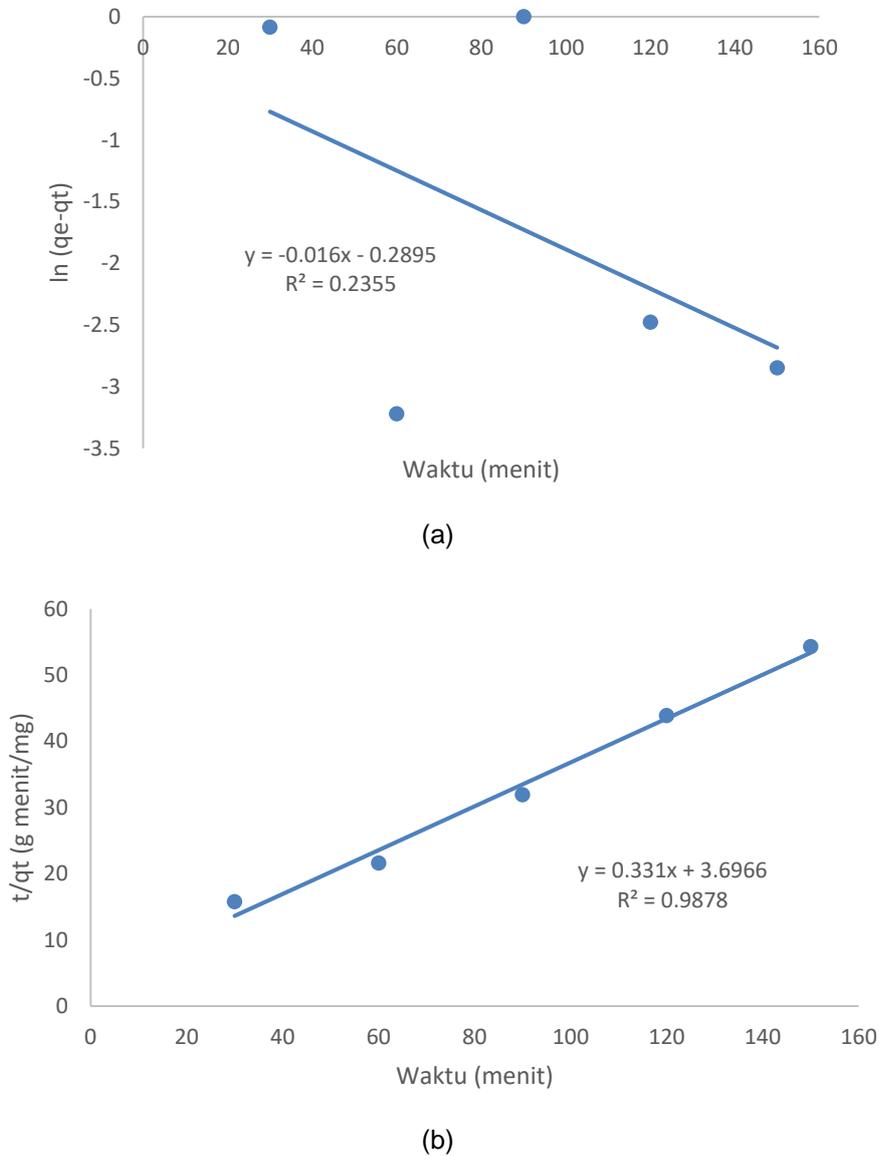
Penentuan laju adsorpsi dapat dilakukan melalui pendekatan dengan model kinetika. Hasil tersebut dapat diinterpretasikan melalui kinetika adsorpsi menggunakan dua model kinetika, yaitu model kinetika orde satu semu dan orde dua semu. Banyak model telah dikembangkan untuk mengetahui kinetika biosorpsi logam berat. Terlepas dari banyak model alternatif, pseudo orde satu dan pseudo orde kedua tetap menjadi model yang paling umum untuk proses batch untuk mengevaluasi mekanisme pengendalian dalam sistem bioadsorpsi (Kumar et al., 2020). Penentuan model kinetika adsorpsi dalam penelitian ini dilakukan dengan memvariasikan waktu penyerapan dari 30, 60, 90, 120, 150 menit. Proses adsorpsi dilakukan pada pH 3 dengan konsentrasi Cr (VI) 20 mg/L.

Tabel 4.3 Nilai parameter kinetika berdasarkan dua jenis model laju adsorpsi

Orde satu semu				Orde dua semu			
q_e percobaan (mg/g)	q_e hitung (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2	q_e percobaan (mg/g)	q_e hitung (mg/g)	K_2 (g/mg min)	R^2
2,820	0,9841	0,2895	0,2355	2,820	3,0211	0,0296	0,9878

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kinetika orde dua semu mewakili kinetika laju adsorpsi pada percobaan kali ini. Hal tersebut dapat terlihat dari nilai koefisien determinasinya dan nilai q_e . Hasil perhitungan menunjukkan nilai R^2 orde dua semu mendekati 1 ($R^2 = 0,9878$) dan lebih tinggi dibandingkan R^2 milik orde satu semu ($R^2 = 0,2355$). Selain itu, nilai q_e hitung untuk kinetika orde dua semu yaitu sebesar 3,0211 g/mg lebih mendekati q_e percobaan (2,820 mg/g). Hasil q_e percobaan orde satu semu dan orde dua semu bernilai sama, diperoleh dari nilai q_e pada waktu terbaik. Hasil penelitian dari Rezaei (2016) juga menunjukkan hasil yang serupa dimana kurva model pseudo orde dua lebih cocok dibandingkan model pseudo orde

satu untuk proses adsorpsi Cr (VI) oleh mikroalga. Penjelasan secara rinci orde satu semu dan orde dua semu kinetika adsorpsi Cr VI dengan biosorben *Spirulina sp.* dapat dilihat pada Tabel 4.3 dan Gambar 4.8.



Gambar 4.8. (a) Orde satu semu dan (b) orde dua semu adsorpsi Cr (VI) oleh adsorben *Spirulina sp.* terimobilisasi silika gel

4.5 Optimasi Kombinasi Faktor terhadap Adsorpsi Ion Cr (VI)

Hasil pH larutan, waktu adsorpsi dan konsentrasi larutan logam yang terbaik digunakan untuk penentuan titik-titik pusat variabel. Optimasi biosorpsi *Spirulina sp.* pada penelitian ini menggunakan tiga variabel faktor yaitu pH, waktu adsorpsi dan konsentrasi larutan logam serta satu variabel respon yaitu presentase adsorpsi ion

logam Cr (VI). Penentuan kondisi optimum dilakukan dengan menganalisis respon permukaan menggunakan software *Statistica 10* untuk menghasilkan persamaan matematis dan model polinomial yang sesuai dengan hasil penelitian.

Penentuan tipe model yang disarankan oleh program ditunjukkan oleh koefisien determinasi R^2 dan signifikansi dari nilai F_{hitung} masing-masing variabel faktor. Penentuan tipe model polinomial juga dapat dilihat dari jumlah kuadrat dari urutan model (*Sequential Model Sum of Squares*), uji ketidaktepatan model (*lack of fit*), R^2 , dan *adjusted-R²*. Model yang baik adalah model yang memiliki nilai yang signifikan terhadap respon dan nilai yang tidak signifikan terhadap nilai uji ketidaktepatan model. Nilai uji ketidaktepatan model yang tidak signifikan menunjukkan model sesuai atau model sudah cukup menggambarkan data (Kusworo et al., 2018).

Hasil penelitian sebanyak 16 tempuhan disajikan pada Tabel 4.4. Kemudian untuk mencari nilai efisiensi adsorpsi prediksi, dihitung dari persamaan model yang ditentukan berdasarkan rekomendasi yang diberikan oleh software *STATISTICA 10* dengan menerapkan rancangan percobaan *Central Composite Design (CCD)*. Secara praktis, CCD diterapkan melalui percobaan sekuensial. Percobaan tersebut tidak lain merupakan factorial 2^k yang telah melalui model orde pertama namun memperlihatkan ketidaksesuaian model (*lack of fit*), kemudian titik-titik aksial ditambahkan ke dalam percobaan untuk memenuhi titik-titik kuadratik dalam model (Iqbal et al., 2016). Model disajikan pada persamaan matematis 4.1 dan nilai fluks prediksinya disajikan di dalam Tabel 4.4.

$$Y_{pred} = 39,7290 + 18,1896x_1 + 0,9438x_2 + 4,1046x_3 - 2,2516x_1^2 - 0,0059x_2^2 - 0,0673x_3^2 - 0,1719x_1x_3 - 0,0072x_2x_3 \quad (4.1)$$

Keterangan: x_1 = pH larutan ion logam Cr (VI)

x_2 = waktu kontak (menit)

x_3 = konsentrasi awal Cr (VI) (mg/L)

Tabel 4.4 Efisiensi adsorpsi Cr (VI) pada 16 tempuhan

Run	pH	Waktu (menit)	Konsentrasi Cr VI (mg/L)	Efisiensi Adsorpsi Cr VI (%)		
	X ₁	X ₂	X ₃	Y _{obsrv}	Y _{pred}	% error
1	2,00	30,00	10,00	40,78	39,41	3,33
2	2,00	30,00	30,00	56,31	56,49	0,32
3	2,00	90,00	10,00	48,78	49,60	1,66
4	2,00	90,00	30,00	56,03	58,06	3,62
5	4,00	30,00	10,00	47,72	45,34	4,99
6	4,00	30,00	30,00	56,71	55,54	2,04
7	4,00	90,00	10,00	56,06	55,52	0,94
8	4,00	90,00	30,00	56,10	57,11	1,80
9	3,00	60,00	20,00	68,67	66,38	3,32
10	1,24	60,00	20,00	58,30	57,18	1,92
11	4,76	60,00	20,00	60,01	61,58	2,62
12	3,00	7,08	20,00	42,31	44,81	5,91
13	3,00	112,91	20,00	57,23	55,17	3,58
14	3,00	60,00	2,36	35,43	37,22	5,05
15	3,00	60,00	37,64	55,02	53,68	2,43
16	3,00	60,00	20,00	64,05	66,38	3,64

Dari Tabel 4.4 ditemukan adanya selisih hasil antara nilai observasi dan prediksi yang ditunjukkan pada kolom galat (%error). Untuk itu diperlukan analisa varian yang digunakan untuk mengevaluasi kesesuaian dan keakuratan hasil percobaan yang diperoleh melalui *F-test*. Uji keakuratan dari model regresi dilakukan dengan membagi *mean of squares of regression* (MS_{reg}) dan *mean of squares of residuals* (MS_{res}) yang kemudian dibandingkan dengan nilai Fisher (F) tabel, dimana MS_{reg} ataupun MS_{res} adalah *Sum of Squares* yang dibagi dengan *Degree of Freedom*. Hasil analisa varian selanjutnya akan mengikuti hipotesa yang diusulkan, yakni:

H_0 = seluruh β_i bernilai nol

H_1 = paling tidak terdapat satu β_i tidak bernilai nol

Hipotesa awal (H_0) dinyatakan benar apabila $F_{hitung} < F_{tabel}$

Selain itu dilakukan uji lain untuk memperkuat dugaan kesesuaian model melalui uji ketidaksesuaian model atau *lack of fit*. Uji *lack of fit* dimulai dengan membuat hipotesa awal yaitu,

H_0 = tidak ada *lack of fit*, model yang dibuat telah sesuai dengan data

H_1 = ada *lack of fit*, model yang dibuat belum mewakili data

Hipotesa awal atau H_0 akan diterima apabila p -value lebih dari derajat signifikansi, $\alpha = 0.05$ (Kusworo et al., 2018).

Keakuratan model ini juga dapat diketahui dari harga koefisien determinasi R^2 . Model dapat dinyatakan akurat apabila harga R^2 melebihi 70% sehingga dapat dikatakan bahwa nilai yang diperkirakan dengan model mendekati nilai yang diperoleh dari hasil percobaan. Perhitungan ANOVA diperoleh dengan bantuan *Software STATISTICA Ver. 10* yang ditunjukkan pada Tabel 4.5.

Tabel 4.5 ANOVA Adsorpsi Cr (VI)

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	F value	$F_{0,05}$ Value (Tabel*)	p	R^2
SS regression	1330,368	9,00	147,8186	7,4775	3,34		0,9602
S.S. error	44,865	6,00	7,4775				
Lack of fit	34,193	5,00	6,8386			0,733	
S.S. total	1129,449						

* F_{Tabel} dari persentase distribusi F untuk probabilitas 0,05%

Berdasarkan Tabel 4.5 dapat diketahui bahwa nilai $F_{Hitung} = 7,4775$, sedangkan $F_{Tabel} = F_{0,05; 3,14} = 3,34$. Karena $F_{Hitung} > F_{Tabel}$ maka diambil keputusan untuk menolak H_0 dan menerima hipotesa alternatif H_1 atau dengan kata lain variabel-variabel independen x_i memberikan pengaruh yang signifikan terhadap model. Tabel 4.5 juga menunjukkan bahwa p -value pada uji *lack of fit* bernilai 0,733 atau lebih besar dari nilai α . Maka diambil keputusan untuk menerima H_0 yang artinya model dikatakan telah sesuai. Sedangkan koefisien determinasi, R^2 , mencapai 0,96. Hal ini menandakan bahwa 96% dari total variasi pada hasil yang diperoleh terwakili dalam model. Dengan demikian secara umum model dikatakan sesuai karena telah memenuhi tiga parameter pengujian.

Selain itu perlu dianalisa efek dari tiap faktor yang membentuk persamaan berdasarkan hasil uji ANOVA. Dari persamaan 4.1, dapat dilihat bahwa terdapat tiga efek yang mempengaruhi nilai Y (Efisiensi adsorpsi Cr VI) antara lain efek linier, efek kuadratik dan efek interaksi. Efek dianggap berpengaruh apabila $p \leq 0,05$. Pengaruh ketiga efek diketahui dari nilai koefisien dan nilai p -nya yang tersaji pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6. Signifikansi Masing-Masing Faktor Model Empiris

Faktor	p
x_1	0,020349
x_1^2	0,037510
x_2	0,001191
x_2^2	0,000795
x_3	0,000160
x_3^2	0,000211
$x_1 \cdot x_2$	0,999010
$x_1 \cdot x_3$	0,125761
$x_2 \cdot x_3$	0,067476

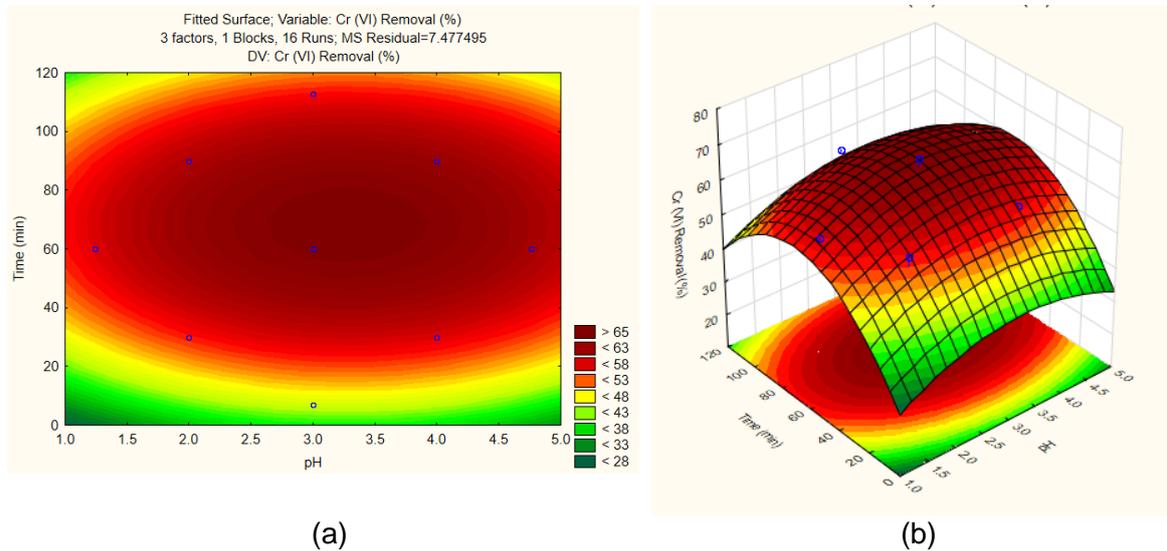
Berdasarkan Tabel 4.6 dan Persamaan 4.1 maka dapat diketahui bahwa variable pH, waktu dan konsentrasi ion logam Cr (VI) dan efek kuadratnya berpengaruh signifikan. Ketiga variabel memiliki pengaruh yang signifikan baik efek linier maupun efek kuadrat. Faktor kuadrat dari pH (x_1^2), waktu adsorpsi (x_2^2) dan konsentrasi larutan logam (x_3^2) ternyata memberikan pengaruh yang negatif terhadap respon efisiensi adsorpsi, sedangkan interaksi faktor-faktor tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap efisiensi adsorpsi Cr (VI) karena nilai p-nya masih lebih dari 0,05 (Iqbal et al., 2016). Dengan demikian, persamaan 4.1 akan diperbaiki menjadi:

$$Y_{\text{pred}} = 39,7290 + 18,1896x_1 + 0,9438x_2 + 4,1046x_3 - 2,2516x_1^2 - 0,0059x_2^2 - 0,0673x_3^2 \quad (4.2)$$

Kusworo et al. (2018) mengatakan bahwa optimasi bertujuan untuk mengembangkan sebuah model empiris guna mencari sebuah parameter optimum berupa nilai terbaik dari masing-masing faktor yang diuji sehingga menghasilkan respon yang maksimum atau minimum. Bayuo et al. (2020) juga mengatakan optimasi dapat dilakukan menggunakan metode RSM. Kondisi optimum akan ditetapkan berdasarkan nilai stasioner tiap model. Nilai stasioner merupakan representasi dari nilai respon tertinggi yang juga menjadi parameter terbaik kinerja adsorpsi ion logam Cr (VI). Posisi titik stasioner akan diidentifikasi secara matematis dengan metode matriks yang dibantu dengan *software STATISTICA Ver. 10*.

Optimalisasi menunjukkan variabel-variabel yang menghasilkan respon optimum efisiensi adsorpsi Cr (VI) sebesar 67,48%, yakni $x_1 = 3,165$, $x_2 = 66,58$ menit dan $x_3 = 22,90$ mg/L. Hasil pemodelan RSM untuk efisiensi adsorpsi Cr (VI)

dapat dilihat pada Gambar 4.9 dalam bentuk *surface plot* dan *contour plot*. Pada interaksi ini, konsentrasi awal Cr VI (x_2) ditetapkan pada 20 mg/l yang merupakan konsentrasi awal Cr (VI) optimal dalam proses adsorpsi.



Gambar 4.9. Interaksi pH (x_1) dengan waktu adsorpsi (x_2) dan Konsentrasi awal Cr VI 20 mg/L (x_3) terhadap persen adsorpsi Cr (VI), (a) *Contour plot* 2D; (b) *Surface plot* 3D

Gambar 9 (a) terlihat garis-garis kontur melingkar dengan titik biru berada di tengah lingkaran. Garis kontur melingkar bagian tengah menunjukkan nilai respon terbaik, efisiensi adsorpsi ion Cr (VI) semakin meningkat. Daerah berwarna merah menunjukkan efisiensi adsorpsi yang paling tinggi. Empat titik pusat pada kontur berada di area pusat lingkaran. Kondisi tersebut menunjukkan bahwa nilai respon terbaik akan diperoleh dengan mengkondisikan faktor-faktor pada titik pusat. Gambar 9 (b) merupakan grafik 3 dimensi respon efisiensi adsorpsi yang menunjukkan pH dan waktu adsorpsi berpengaruh signifikan terhadap persen penghilangan Cr (VI) dan memiliki daerah stasioner yang maksimum. Pemilihan data yang terkode 0, yaitu kode yang mewakili data yang mendekati titik optimum menjadi sangat penting karena pergeseran yang besar dalam memprediksi data ini dapat mengakibatkan tidak ditemukannya titik optimum (Kusworo et al., 2018).

4.6 Aplikasi adsorpsi ion Cr (VI) terhadap limbah tanning penyamakan kulit

Adsorben *Spirulina sp.* terimobilisasi yang telah diketahui kondisi optimumnya digunakan untuk menurunkan kadar ion logam kromium dalam limbah tanning penyamakan kulit. Sampel limbah tanning ini didapatkan dari industri penyamakan kulit di daerah Magetan, Jawa Timur. Berikut adalah tabel hasil adsorpsi kromium dalam sampel limbah oleh biomassa *Spirulina sp.* terimobilisasi silika gel.

Tabel 4.7 Jumlah ion Cr (VI) yang teradsorpsi dari limbah tanning dengan menggunakan biomassa *Spirulina sp.* terimobilisasi silika gel

Konsentrasi awal	Konsentrasi akhir
3,6 µg/L	ttd*

*ttd : tidak terdeteksi (<0,0014 mg/L)

Berdasarkan Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 5 Tahun 2014 kadar krom (Cr) total paling tinggi dalam limbah proses penyamakan yang menggunakan krom adalah sebesar 0,60 mg/liter air limbah. Kadar logam Cr (VI) dalam sampel limbah sebelum dilakukan proses adsorpsi adalah sebesar 3,6 µg/L. Pada penyerapan sampel limbah ini digunakan 1 gr adsorben biomassa *Spirulina sp.* untuk mengadsorpsi logam kromium yang ada dalam sampel limbah. Sampel kemudian diaduk dengan stirer selama waktu optimum. Setelah diaduk, sampel disaring dan filtratnya dianalisis kadar Cr (VI)-nya. Dari hasil analisis menunjukkan bahwa logam kromium yang terdapat pada sampel limbah sudah tidak dapat terdeteksi (<0,0014 mg/L).

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan mengenai adsorpsi ion logam Cr (VI) dari limbah tanning penyamakan kulit oleh biomassa *Spirulina sp.* yang terimobilisasi silika gel, maka dapat disimpulkan bahwa biomassa *Spirulina sp.* terimobilisasi silika gel ditemukan layak dalam biosorpsi Cr (VI) dari larutan. Spektrum FTIR makromolekul penyusun biomassa *Spirulina sp.* yang terimobilisasi mengandung gugus-gugus amino, karboksilat dan hidroksil. Kombinasi variabel faktor yang menghasilkan respon optimum dengan metode RSM berada pada pH 3, waktu kontak 60 menit, konsentrasi larutan ion logam Cr (VI) 20 mg/L dan menghasilkan respon efisiensi adsorpsi Cr (VI) sebesar 67,48%. Pola adsorpsi pada penelitian ini termasuk dalam kinetika adsorpsi orde dua semu dan isotherm adsorpsi Freundlich. Konsentrasi awal Cr (VI) dalam limbah tanning sebesar 3,6 µg/L turun menjadi tidak terdeteksi (<0,0014 mg/L) setelah dilakukan proses adsorpsi menggunakan biomassa *Spirulina sp.* terimobilisasi silika gel.

5.2 Saran

Penelitian ini diharapkan mampu memberikan kontribusi untuk penelitian lebih lanjut terkait biosorpsi ion logam Cr dari limbah cair penyamakan kulit. Penelitian lebih lanjut dapat dilakukan dengan menggunakan sistem kontinyu saat proses kontak antara mikroalga dengan larutan logam dan perlu dipelajari lebih lanjut pula terkait proses *recovery* adsorben biomassa tersebut dan parameter termodinamika adsorpsi. Selain itu, perlu dilakukan karakterisasi menggunakan SEM EDX untuk mengetahui lebih lanjut terkait struktur morfologi dan komponen senyawa yang berperan dalam proses adsorpsi.

DAFTAR PUSTAKA

- Abebaw, & Abate. (2018). *Chrome Tanned Leather Waste Dechroming Optimization for Potential Poultry Feed Additive Source : A Waste to Resources Approach of Feed for Future*. 1(1), 16–18.
- Anggrenistia, F., Wahyuni, N., & Zaharah, T. A. (2015). Adsorpsi Ion Logam Zn (II) Menggunakan Biomassa Chlorella sp. yang Diimobilisasi pada Silika Gel. *JKK*, 4(3), 94–99.
- Bayuo, J., Abukari, M. A., & Pelig-Ba, K. B. (2020). Optimization using central composite design (CCD) of response surface methodology (RSM) for biosorption of hexavalent chromium from aqueous media. *Applied Water Science*, 10(6), 1–12. <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01213-3>
- Gunasundari, & Kumar, S. (2017). Adsorption isotherm, kinetics and thermodynamic analysis of Cu(II) ions onto the dried algal biomass (*Spirulina platensis*). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 56(li), 129–144. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.07.005>
- Hadiyanto, H., & Adetya, N. P. (2018). Response surface optimization of lipid and protein extractions from *Spirulina platensis* using ultrasound assisted osmotic shock method. *Food Science and Biotechnology*, 27(5), 1361–1368. <https://doi.org/10.1007/s10068-018-0389-y>
- Iqbal, M., Iqbal, N., Bhatti, I. A., Ahmad, N., & Zahid, M. (2016). Response surface methodology application in optimization of cadmium adsorption by shoe waste: A good option of waste mitigation by waste. *Ecological Engineering*, 88, 265–275. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.12.041>
- Ismail, I., & Moustafa, T. (2016). Biosorption of heavy metals. *Heavy Metals: Sources, Toxicity and Remediation Techniques*, 3(4), 74–102. <https://doi.org/10.1201/9781315364339-6>
- Jasmidi, Zubir, M., Selly, R., & Silalahi, A. (2017). Biosorption of Manganese Ions (II) by Immobilized Biomass on a Mixture of Silica Gel and Zeolite Biosorption of Manganese Ions (II) by Immobilized Biomass on a Mixture of Silica Gel and Zeolite. *IJSBAR, ISSN 2307-*.
- Kabinawa. (2006). *Spirulina; Ganggang Penggempur Aneka Penyakit*. In *Agromania*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

- Kimbrough, D. E., Cohen, Y., Winer, A. M., Creelman, L., & Mabuni, C. (1999). A critical assessment of chromium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(1), 1–46. <https://doi.org/10.1080/10643389991259164>
- Koru, E. (2012). Earth Food Spirulina (Arthrospira): Production and Quality Standarts. In Y. El-Samragy (Ed.), *Food Additive* (pp. 191–203). Intech. <https://doi.org/dx.doi.org/10.5772/31848>
- Kumar, M., Singh, A. K., & Sikandar, M. (2018). Study of sorption and desorption of Cd (II) from aqueous solution using isolated green algae Chlorella vulgaris. *Applied Water Science*, 8(8), 1–11. <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0871-y>
- Kumar, M., Singh, A. K., & Sikandar, M. (2020). Biosorption of Hg (II) from aqueous solution using algal biomass: kinetics and isotherm studies. *Heliyon*, 6(1). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03321>
- Kusworo, T. D., Puji Utomo, D., Rahmatya Gerhana, A., & Angga Putra, H. (2018). Process Parameters Optimization in Membrane Fabrication for Produced Water Treatment Using Response Surface Methodology (RSM) and Central Composite Design (CCD). *Reaktor*, 18(1), 7. <https://doi.org/10.14710/reaktor.18.1.7-15>
- Moghaddam, S. A. E., Harun, R., Mokhtar, M. N., & Zakaria, R. (2018). Potential of Zeolite and Algae in Biomass Immobilization. *BioMed Research International*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/6563196>
- Namasivayam, C., Radhika, R., & Suba, S. (2001). Uptake of dyes by a promising locally available agricultural solid waste: Coir pith. *Waste Management*, 21(4), 381–387. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00081-7](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00081-7)
- Nugroho, A. R., & Anggriyani, E. (2018). the Reduction of Bod, Cod and Chrome in the Tanning Wastewater. *MATTER: International Journal of Science and Technology*, 4(3), 25–33. <https://doi.org/10.20319/mijst.2018.43.2533>
- Oscik, J. (1982). Adsorption. In *John Willey & Sons, Inc. Newyork*.
- Pradhan, D., Sukla, L. B., Mishra, B. B., & Devi, N. (2019). Biosorption for removal of hexavalent chromium using microalgae Scenedesmus sp. *Journal of Cleaner Production*, 209, 617–629. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.288>
- Rangsayatorn, N., Pokethitiyook, P., Upatham, E. S., & Lanza, G. R. (2004). Cadmium biosorption by cells of Spirulina platensis TISTR 8217 immobilized in

- alginate and silica gel. *Environment International*, 30(1), 57–63.
[https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(03\)00146-6](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00146-6)
- Rezaei, H. (2016). Biosorption of chromium by using *Spirulina* sp. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(6), 846–853. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.11.008>
- Saranraj, P., & Sivasakthi, S. (2014). *Spirulina Platensis* – Food for Future: A Review. *Asian Journal of Pharmaceutical Science & Technology*, 4(1), 26–33.
- Sasia, A. A., Sang, P., & Onyuka, A. (2019). Recovery of collagen hydrolysate from chrome leather shaving tannery waste through two-step hydrolysis using magnesium oxide and bating enzyme. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 103(2), 80–84.
- Sathvika, T., Manasi, Rajesh, V., & Rajesh, N. (2016). Adsorption of chromium supported with various column modelling studies through the synergistic influence of *Aspergillus* and cellulose. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3), 3193–3204. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.027>
- Sibi, G. (2016). Biosorption of chromium from electroplating and galvanizing industrial effluents under extreme conditions using *Chlorella vulgaris*. *Green Energy and Environment*, 1(2), 172–177.
<https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.08.002>
- Sugihartono. (2016). Pemisahan krom pada limbah cair industri penyamakan kulit menggunakan gelatin dan flokulan anorganik. *Majalah Kulit, Karet, Dan Plastik*, 32(1), 21. <https://doi.org/10.20543/mkkp.v32i1.900>
- Susanti, T. (2009). *Studi Biosorpsi Ion Logam Cr (VI) oleh Biomassa Alga Hijau yang Diimobilisasi pada Kalsium Alginat* (Issue Vi). Universitas Indonesia.
- Vaskova, H., Kolomaznik, K., & Vasek, V. (2013). Hydrolysis process of collagen protein from tannery waste materials for production of biostimulator and its mathematical model. *International Journal of Mathematical Models and Methods in Applied Sciences*, 7(5), 568–575.
- Wu, C., Zhang, W., Liao, X., Zeng, Y., & Shi, B. (2014). Transposition of chrome tanning in leather making. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 109(6), 176–183.