



Study of Malachite Green Adsorption using Tannin-Based Adsorbent (TBA) from Mangrove Bark (*Rhizophora mucronata*)

Theodorus Sandy Fangidae, Thomas Morus Papo Bage, Adriana Anteng Anggorowati, dan Yohanes Sudaryanto*

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Katolik Widya Mandala Surabaya, Jl. Kalijudan 37, Surabaya 60114

*E-mail : nesto@ukwms.ac.id

Abstract

The growing of industrial activity causes side effects in the form of environmental pollution. One of the causes of environmental pollution is the content of Malachite Green (MG) in wastewater. When consumed, water consists of high MG levels can cause health problems, such as immune system disorders, cancer triggers, and DNA damage, so it is necessary to reduce MG levels before being discharged into the environment. Adsorption is one method to reduce MG levels. One of the raw materials for making adsorbents is mangrove bark, because it contains 20-30% crude tannin, by changing it to Tannin Based Adsorbent (TBA). This study aimed to study the MG waste adsorption using TBA from mangrove bark. In this research, tannin was obtained by extraction using Microwave Assisted Extraction (MAE) method, then it was modified to TBA through a polymerization process using formaldehyde. Analysis using FTIR Spectrophotometer was conducted to confirm the functional groups of TBA and standard tannin. After that the adsorption process is carried out by varying the ratio of the adsorbent mass : waste volume, temperature and adsorption time. MG content analysis was performed using a UV-VIS Spectrophotometer. SEM analysis was done to observe the surface of TBA before and after the adsorption process. The results showed that the highest percent MG removal was achieved at an adsorbent mass ratio: MG volume of 1: 100 gram / mL, adsorption temperature of 60°C, and adsorption time of 120 minutes.

Keywords: *adsorption, malachite green, tannin-based adsorbent, mangrove bark*

Pendahuluan

Aktivitas industri yang semakin berkembang pesat menyebabkan efek samping berupa pencemaran lingkungan. Hal ini disebabkan karena limbah hasil aktivitas industri yang dibuang ke lingkungan memiliki kadar polutan diatas ambang batas yang diijinkan. Salah satu penyebab terjadinya pencemaran lingkungan adalah kandungan zat warna di dalam air limbah yang dibuang ke lingkungan, diantaranya zat warna *Malachite Green* (MG). MG adalah salah satu jenis zat warna yang banyak digunakan dalam industri tekstil. Kadar MG yang diijinkan di perairan adalah 0,01 ppm (Sirvastava dkk., 2004). Air dengan kadar MG yang tinggi jika dikonsumsi dalam jumlah yang besar dapat berdampak pada masalah kesehatan seperti gangguan sistem kekebalan tubuh, sistem reproduksi, memicu penyakit kanker, dan kerusakan DNA.

Untuk mengurangi kadar zar warna yang berbahaya tersebut maka perlu dilakukan pengolahan limbah industri sebelum dibuang ke lingkungan. Adsorpsi dengan menggunakan *Tannin Based Adsorbent* (TBA) dengan memanfaatkan biomaterial merupakan salah satu metode yang dapat digunakan untuk mengurangi kadar MG yang terdapat dalam limbah cair industri. Salah satu biomaterial yang dapat digunakan sebagai TBA adalah kulit kayu bakau (*Rhizophora mucronata Lamck*) karena memiliki kadar tanin yang cukup tinggi, yaitu sebesar 20-30 % (Sukardjo, 1978). Di beberapa daerah yang populasi penduduknya sedikit, misalnya Kalimantan dan kepulauan Nusa Tenggara Timur, kayu bakau mudah dijumpai dan harganya murah.

Seperti jenis tumbuhan lainnya, tanaman bakau perlu dipangkas secara rutin dengan tujuan untuk merangsang pertumbuhannya. Limbah hasil pemangkasan tanaman bakau belum banyak dimanfaatkan, kecuali hanya untuk digunakan sebagai kayu bakar. Untuk meningkatkan pemanfaatan dan nilai ekonomi dari kayu bakau, maka perlu dilakukan diversifikasi dengan memanfaatkannya sebagai bahan baku TBA (Hamidah, 2006).



Metode Penelitian

Bahan

Tanin dari hasil ekstraksi kulit kayu bakau yang diperoleh dari Flores, NTT. Zat warna yang digunakan adalah *malachite green* dalam bentuk bubuk.

Persiapan Bahan Baku dan Ekstraksi

Kulit kayu bakau dikeringkan di bawah sinar matahari agar kadar airnya turun hingga kurang dari 10%. Setelah kering, kulit kayu bakau dihancurkan, kemudian diekstraksi dengan metode *Microwave Assisted Extraction* (MAE) menggunakan pelarut etanol 80% dengan rasio bubuk kayu bakau: pelarut 1:10 (m/v) selama 45 menit pada suhu 50°C di dalam alat *open system microwave*. Setelah dilakukan penguapan pelarut, ekstrak tanin dikeringkan pada suhu 60°C selama 24 jam, lalu disimpan dalam wadah tertutup dan dimasukkan ke dalam desikator.

Pembuatan TBA

Crude tanin dilarutkan dalam 32 mL NaOH 0,125 M dan ditambahkan aquades sebanyak 30 mL pada suhu 80°C. Kemudian larutan tersebut ditambahkan formaldehid sebanyak 5 mL dan reaksi dijaga pada suhu 80°C selama 8 jam hingga proses polimerisasi selesai. Tanin yang sudah berbentuk gummy dikeringkan pada suhu 65°C dan dicuci dengan menggunakan aquades dan HNO₃ 0,01 M. Setelah itu, tanin dikeringkan kembali pada suhu 65°C hingga kadar airnya kurang dari 10% hingga diperoleh TBA. TBA tersebut dihancurkan dan diayak dengan ukuran diameter partikel 70 - 100 mesh.

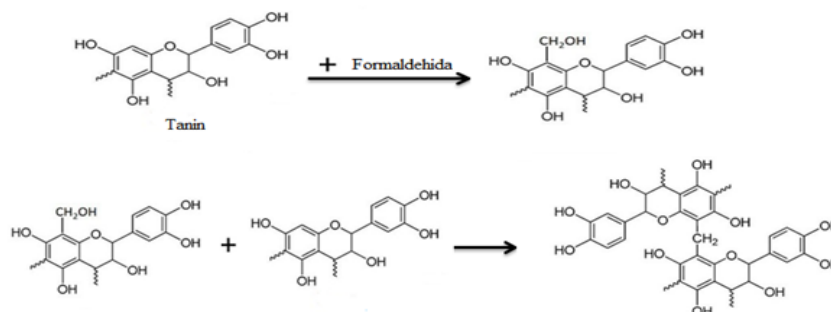
Adsorpsi MG

TBA dimasukkan ke dalam 100 mL larutan limbah zat warna MG sintesis yang telah diukur pHnya dengan rasio *adsorbent:volume* limbah MG yang divariasikan, yaitu 0,2:100; 0,4:100; 0,6:100; 0,8:100; dan 1:100. Campuran tersebut kemudian dikocok dengan shaking waterbath selama 20, 40, 60, 80, 100 menit sampai dicapai kesetimbangan menit pada setiap variasi suhu, yaitu 30, 45, dan 60°C. Setelah proses adsorpsi selesai, campuran tersebut dipisahkan menggunakan corong dan kertas saring. Konsentrasi larutan zat warna MG sebelum dan sesudah proses adsorpsi diukur dengan Spektrofotometer UV-Vis.

Hasil dan Pembahasan

Pembuatan TBA

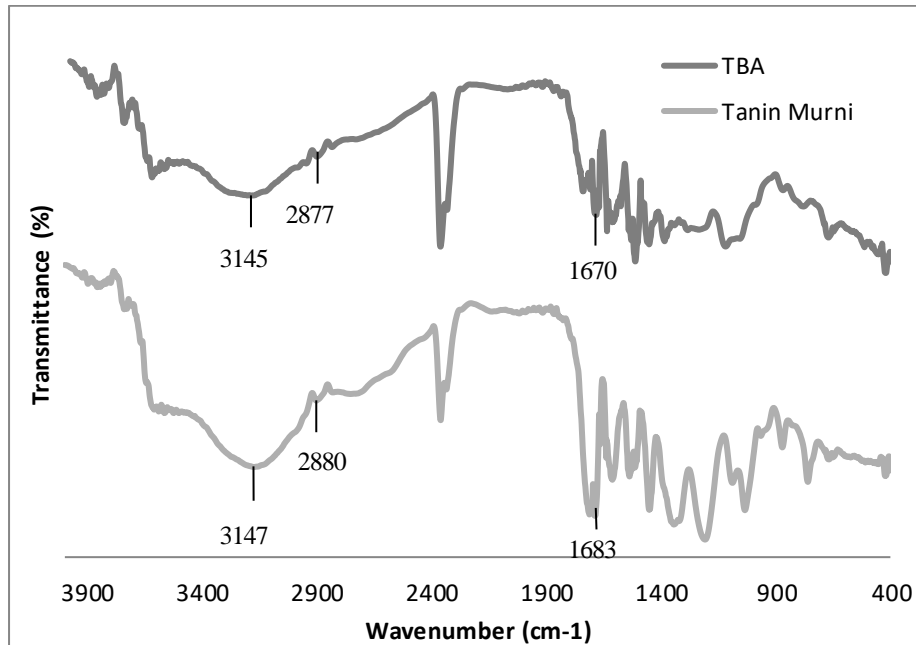
Dalam penelitian ini TBA diperoleh dengan mengekstrak tanin dari kulit kayu bakau. Hasil ekstraksi berupa *crude tannin* yang bersifat larut di dalam air dengan kadar tanin sebesar 9,18%. Agar dapat digunakan sebagai *adsorbent*, maka tanin tersebut diubah terlebih dahulu menjadi TBA yang bersifat tidak larut dalam air dengan cara dimodifikasi melalui reaksi polimerisasi menggunakan formaldehida. Mekanisme reaksi polimerisasi dapat dilihat pada Gambar 1 berikut ini:



Gambar 1. Mekanisme reaksi polimerisasi tanin menggunakan formaldehida

Dari Gambar 1 tersebut terlihat bahwa mula-mula 1 monomer tanin bereaksi dengan 1 molekul formaldehida. Molekul hasil reaksi tersebut akan mengalami reaksi berkelanjutan dengan monomer-monomer tanin lainnya menghasilkan suatu polimer yang bersifat tidak larut di dalam air. Selanjutnya polimer tersebut digunakan sebagai *adsorbent*, sehingga disebut *Tannin Based Adsorbent* (TBA).

Untuk membuktikan bahwa hasil polimerisasi tersebut masih mengandung tanin, dilakukan analisa gugus fungsi menggunakan FTIR *Spectrophotometer* terhadap TBA hasil penelitian untuk dibandingkan dengan tanin murni. Hasil analisa dapat dilihat pada Gambar 2.

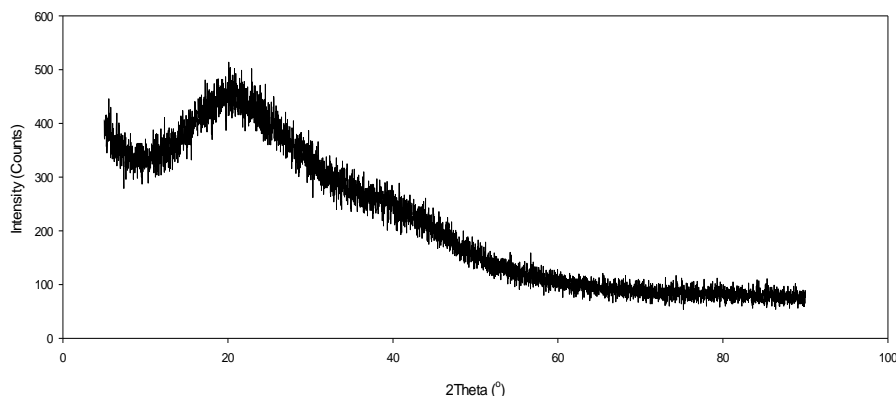


Gambar 2. Hasil analisa gugus fungsi TBA dan tanin murni

Tanin memiliki 3 gugus fungsi utama, yaitu fenol (-OH) dengan rentang *wavenumber* 3000-3500, aromatik (C-H) dengan rentang *wavenumber* 2800-3030 dan karbonil (C=O) dengan rentang *wavenumber* 1650-1690. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa gugus fungsi TBA hasil penelitian ini memiliki *wavenumber* yang identik dengan gugus fungsi tanin murni. Demikian pula jika dibandingkan dengan penelitian yang dilakukan sebelumnya oleh Mayra dkk. (2012), gugus fungsi TBA hasil penelitian ini identik dengan gugus fungsi dari tanin pada penelitian tersebut. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa *adsorbent* TBA dari kulit kayu bakau masih mengandung tanin.

Analisa XRD

Untuk mengamati struktur kristal TBA, dilakukan analisa X-Ray Diffraction (XRD). Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 3 sebagai berikut:

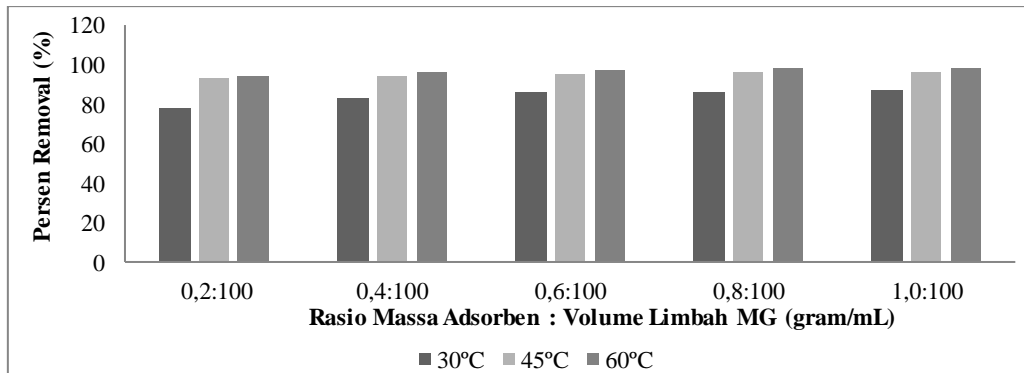


Gambar 3 Hasil analisa XRD TBA

Pada Gambar 3 terlihat bahwa tidak terbentuk puncak (peak) yang runcing dengan intensitas 100% pada $2\theta = 20,7437$. Hal tersebut menandakan bahwa TBA yang dibuat dari *crude tannin* berbahan baku kulit kayu bakau lebih bersifat amorf. Sifat amorf tersebut dikarenakan bahan baku yang digunakan merupakan bahan alam yang pada umumnya bersifat heterogen dan tidak stabil. Heterogenitas tersebut juga disebabkan karena tidak dilakukan pemurnian tanin sebelum dimodifikasi menjadi TBA. Kecenderungan tanin yang bersifat amorf tersebut juga ditemui pada penelitian yang telah dilakukan sebelumnya (Li dkk., 2016).

Pengaruh Rasio Massa Adsorbent:Volume Limbah

Untuk mempelajari pengaruh rasio massa *adsorbent:volume* limbah, dilakukan adsorpsi dengan variasi rasio sebesar 0,2:100; 0,4:100; 0,6:100; 0,8:100; dan 1:100 gram/mL pada suhu 30, 45 dan 60°C pada waktu kesetimbangan 140 menit. Hasil percobaan dapat dilihat pada Gambar 4.

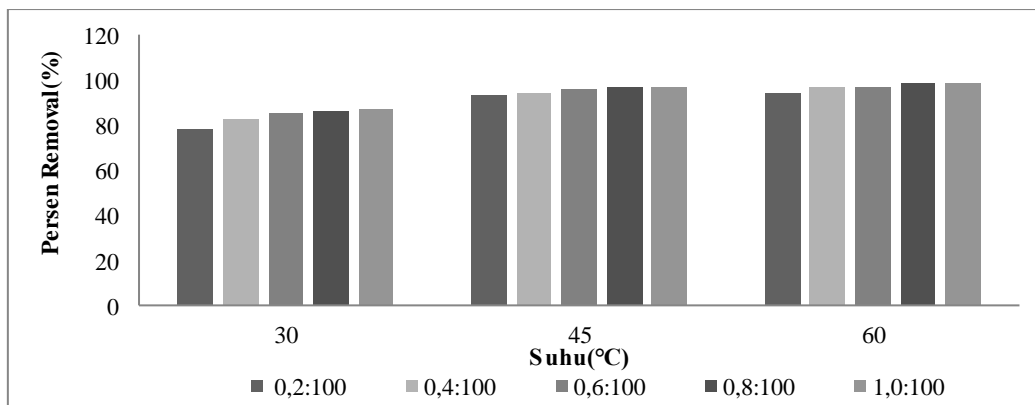


Gambar 4. Pengaruh rasio massa *adsorbent : volume* MG terhadap persen *removal* MG pada waktu kesetimbangan 140 menit

Pada Gambar 4 dapat dilihat bahwa pada waktu kesetimbangan yang sama, semakin besar rasio massa TBA:volume MG, maka semakin besar persen removal MG untuk tiap variasi suhu. Peningkatan rasio massa *adsorbent:volume* MG dilakukan dengan meningkatkannya massa *adsorbent* untuk *volume* MG yang tetap. Kenaikan massa *adsorbent* tersebut mengakibatkan jumlah permukaan aktif akan semakin banyak sehingga jumlah adsorbat yang teradsorpsi semakin banyak. Akibatnya akan terjadi peningkatan persen removal.

Pengaruh Suhu

Dengan data percobaan yang sama seperti pada Gambar 4, dibuat grafik hubungan antara suhu adsorpsi dengan persen removal seperti terlihat pada Gambar 5.

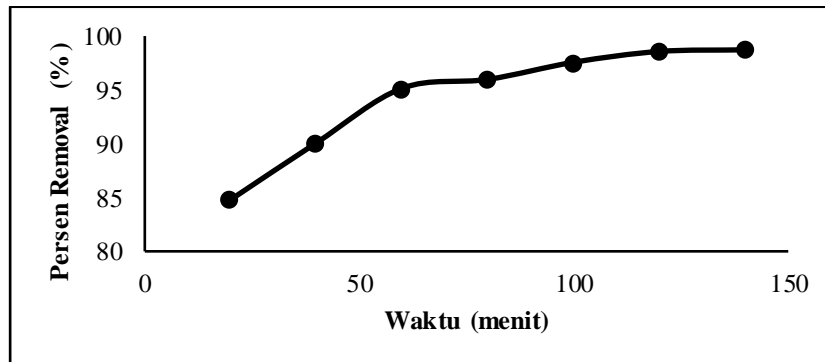


Gambar 5. Pengaruh suhu terhadap persen *removal* MG pada waktu kesetimbangan 140 menit

Pada Gambar 5 dapat dilihat bahwa untuk setiap variasi rasio massa *adsorbent:volume* MG, semakin tinggi suhu maka semakin banyak MG yang terserap sehingga persen removal semakin tinggi. Kenaikan persen removal MG dari suhu 30°C ke 45°C mengalami peningkatan yang cukup signifikan dibandingkan kenaikan persen removal dari suhu 45°C ke 60°C. Kenaikan persen removal dari suhu 30°C ke 45°C untuk rasio 0,2:100; 0,4:100; 0,6:100; 0,8:100 dan 1:100 gram/mL berturut-turut sebesar 15,19, 11,78, 10,04, 10,27 dan 9,68%. Sedangkan kenaikan persen removal dari suhu 45°C ke 60°C untuk rasio yang sama berturut-turut hanya sebesar 1,04, 2,17, 1,48, 2,1 dan 2,01%. Kenaikan persen removal yang disebabkan oleh kenaikan suhu mengindikasikan bahwa adsorpsi MG menggunakan *adsorbent* TBA bersifat endotermik. Sifat endotermik tersebut merupakan ciri dari adsorpsi kimia (*chemisorption*) antara gugus -OH dari TBA dengan N⁺ dari MG. Beberapa penelitian lain yang mempelajari pengaruh suhu terhadap persen removal juga menghasilkan *tren* yang sama, yaitu terjadi peningkatan persen removal seiring dengan kenaikan suhu (Martín dkk., 2010).

Pengaruh Waktu dan Kinetika Adsorpsi

Pengaruh waktu adsorpsi terhadap persen removal hanya dilakukan pada rasio massa *adsorbent* : *volume* limbah dan suhu yang menghasilkan persen removal tertinggi, yaitu pada rasio 1:100 gram/mL dan suhu 60°C. Hasil percobaan dapat dilihat pada Gambar 6.

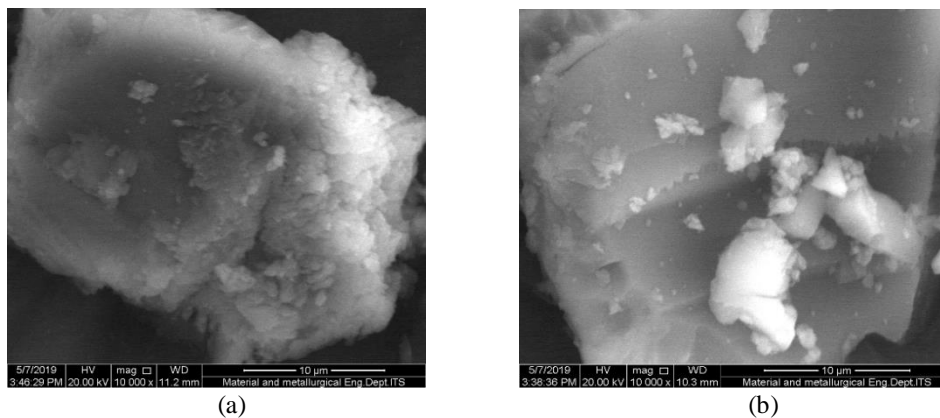


Gambar 6. Pengaruh waktu terhadap Persen Removal pada $T=60^{\circ}\text{C}$ dan Rasio Massa Adsorbent : Volume Limbah = 1:100 gram/mL

Gambar 6. menunjukkan bahwa semakin lama waktu adsorpsi maka semakin banyak MG yang diserap oleh TBA, sehingga persen removal yang dihasilkan semakin meningkat. Pada saat 20 menit persen removal yang dapat tercapai cukup besar, yaitu 84,79%. Kenaikan drastis pada saat awal tersebut disebabkan karena permukaan aktif *adsorbent* masih banyak, sehingga kemampuan *adsorbent* untuk menyerap masih tinggi. Selanjutnya, persen removal MG terus meningkat, tetapi peningkatan tersebut semakin lama semakin kecil. Hal ini disebabkan karena semakin lama waktu adsorpsi, maka permukaan aktif adsorbent yang tersisa semakin berkurang, sehingga peningkatan persen removal semakin kecil. Pada waktu 120 sampai 140 menit kadar MG yang terserap relatif konstan karena telah tercapai kesetimbangan.

Analisa SEM

Untuk mengamati morfologi adsorbent TBA sebelum dan sesudah adsorpsi, dilakukan analisa *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dengan pembesaran 10.000 kali. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 10.



Gambar 10. Hasil analisa SEM TBA (a) Sebelum adsorpsi (b) Setelah adsorpsi

Gambar 10 menunjukkan bahwa permukaan *adsorbent* TBA setelah adsorpsi relatif homogen. Hal ini selaras dengan model isoterm adsorpsinya, yaitu isoterm adsorpsi Langmuir.

Kesimpulan

1. Rasio massa *adsorbent*:*volume* limbah cair sintesis MG yang menghasilkan persen removal tertinggi adalah 1:100 gram/mL.
2. Suhu adsorpsi yang menghasilkan persen removal tertinggi adalah 60°C.
3. Pada saat awal (0-20 menit) persen removal MG mengalami kenaikan secara drastis, selanjutnya kenaikan tersebut semakin lama semakin kecil hingga konstan pada saat kesetimbangan (120 menit).



Daftar Notasi

- q_t = jumlah adsorbat yang terserap tiap gram adsorbent pada waktu tertentu [mg/g]
 q_e = jumlah adsorbat yang terserap tiap gram adsorbent pada waktu kesetimbangan [mg/g]
 V = volume limbah [L]
 W = massa adsorbent [gram]
 k_1 = konstanta laju adsorpsi orde 1 semu
 k_2 = konstanta laju adsorpsi orde 2 semu
 n = faktor heterogenitas
 q_{max} = kapasitas adsorpsi [mg/g]
 C_e = konsentrasi adsorbat pada waktu kesetimbangan [ppm]
 C_o = konsentrasi awal adsorbat [ppm]
 K_F = konstanta Freundlich.
 K_L = konstanta kesetimbangan Langmuir.

Daftar Pustaka

- Hamidah S. Rendemen dan kadar tanin kulit kayu bakau (*Rhizophora mucronata* Lamck) dari daerah Takisung. *Jurnal Hutan Tropis Borneo*. 2006; 18: 15-23.
- Ismadji S, Sunarso J, Febrianto J, Kosasih AN, Yi-Hsu J dan Indraswati N. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2009; 162: 616-645.
- Martín JS, Velasco MG, Heredia JB, Carvajal JG dan Fernández JS. Novel tannin-based adsorbent in removing cationic dye (Methylene blue) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2010; 174: 9-16.
- Mayra PCA dan Horacio GR. Study by infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis of tannins and tannic acid. *Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo*. 2012; 109–110.
- Sirvastava S, Ranggana S dan Roy D. Toxicological effect of Malachite Green Aquat, *toxicol*. 2004; 15: 219-238.
- Sukardjo S. Some aspect of mangrove ecology. Training Materials for Forestry Officer, Integrated Development of the Sundarbans Reserved Forest. Rome. FAO. 1978.
- Li YM, Miao X, Wei ZG, Cui J, Li SY, Han RM, Zhang Y dan Wei W. Iron-tannic acid nanocomplexes: Facile synthesis and application for removal of Methylene Blue from aqueous solution. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2016; 11(4): 1045-1061.
- Pawlak Z. Surface tribochemistry and activated processes. *Tribology and Interface Engineering Series*. 2003; 45: 161-215.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Retno Ringgani (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Notulen : Perwitasari (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Retno Ringgani (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan :
 - a. Apa fungsi formaldehid di reaksi polimerisasi dalam penelitian?
 - b. Apakah *microwave assisted extraction* memakai *solvent* dalam prosesnya?
 - c. Berapakah kandungan tannin dalam sampel *crude* karena kadar tanin hasil ekstraksi rendah?Jawaban :
 - a. Formaldehid dicampurkan dalam proses sintesa, tetapi tidak ditemukan adanya pelepasan formaldehid di hasil akhir. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa formaldehid terikat di dalam proses sintesa. Akan tetapi belum diketahui bentuk ikatan formaldehid di dalam proses sintesa, apakah sebagai *crosslinker* ataukah dalam bentuk ikatan lainnya.
 - b. *Microwave Assisted Extraction* (MAE) menggunakan *solvent* dalam prosesnya dimana *solvent* yang digunakan di penelitian ini adalah etanol. Pertimbangan menggunakan metode MAE adalah jumlah *solvent* yang digunakan lebih sedikit dan waktu ekstraksi lebih pendek meskipun kita harus merangkai sendiri alat untuk MAE.
 - c. Tanin yang ada pada hasil ekstraksi lebih rendah dibandingkan kadar tanin pada *crude*. Hal ini kemungkinan bisa diperbaiki dengan cara mengisolasi *crude tannin* sebelum dibuat menjadi TBA.