

TANNIN BASED ADSORBENT (TBA) DARI DAUN JAMBU BIJI (*Psidium guajava* L.) UNTUK MENYERAP ION LOGAM Cr(VI) DALAM AIR LIMBAH

**Christina Natalia Dahemat, Denci Ana Sonik, Adriana Anteng Anggorowati,
Yohanes Sudaryanto***

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik
Universitas Katolik Widya Mandala Surabaya
Jl. Kalijudan 37, Surabaya – 60114
Telp. (031) 3893933, Fax. (031) 3891267,
E-mail: nesto@ukwms.ac.id

ABSTRAK

Kromium merupakan salah satu logam berat yang sering terdapat dalam limbah industri. Logam ini berbahaya bagi lingkungan dan kesehatan manusia, sehingga perlu dikurangi kadarnya dari limbah tersebut. Proses yang dapat dilakukan untuk mengurangi logam tersebut adalah adsorpsi dengan menggunakan biomaterial sebagai adsorben, salah satunya adalah daun jambu biji. Hingga saat ini, sebagian besar daun jambu biji digunakan sebagai obat tradisional. Selain mudah ditemukan dan harganya murah, daun jambu biji mengandung tanin sebesar 11-17 % yang dapat berperan untuk menyerap ion logam dalam limbah cair. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari ekstraksi daun jambu biji dan penggunaannya sebagai tanin based adsorbent untuk menyerap ion Cr(VI) dalam limbah cair. Proses ekstraksi daun jambu biji dilakukan dengan metode Microwave Assisted Extraction (MAE) dengan memvariasikan jenis pelarut dan rasio antara massa daun jambu biji dengan volume pelarut. Setelah proses ekstraksi, dilakukan analisa kuantitatif dan kualitatif terhadap tanin yang diperoleh, selain itu dilakukan analisa gugus fungsi menggunakan FTIR Spektrofotometer dan analisa struktur permukaan menggunakan SEM. Pada proses adsorpsi, limbah sintesis yang digunakan adalah larutan kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$). Variasi yang dipelajari adalah konsentrasi Cr(VI) mula-mula. Konsentrasi ion Cr(VI) awal dan akhir dalam limbah diukur menggunakan Spectrophotometer UV-VIS. Dalam penelitian ini juga dilakukan penentuan isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa pelarut yang menghasilkan tanin dengan kadar yang paling tinggi untuk semua rasio massa bahan baku:pelarut (m/v) adalah etanol 80%. Pada tahap adsorpsi, konsentrasi awal ion Cr(VI) dengan persen removal terbesar adalah 84,53 ppm dengan persen removal 97,37%. Isoterm adsorpsi mengikuti model persamaan isoterm Freundlich yang berbentuk $q_e = 34,18 \times (C_e)^{1/4,6}$.

Kata kunci : Daun jambu biji, Tanin, *Microwave Assisted Extraction*, Kromium, Adsorpsi, Isoterm Adsorpsi.

I. Pendahuluan

Kromium (Cr) merupakan salah satu logam berat beracun dan berbahaya, banyak ditemukan sebagai pencemar lingkungan dan cenderung mengganggu kelangsungan hidup organisme perairan. Kromium yang masuk ke dalam perairan dapat berasal dari limbah buangan industri penyamakan kulit, industri baja, industri tekstil dan *electroplating* (Udy, 1956). Konsentrasi ion Cr(VI) dalam air limbah industri berkisar antara 0,5 – 270 ppm (Khezami dan Capart, 2005) dimana konsentrasi ini merupakan konsentrasi yang sangat tinggi jika melihat standar kualitas air yang ditetapkan yaitu dengan konsentrasi ion Cr(VI) sebesar 0,05 ppm (Khezami dan Capart, 2005). Oleh karena itu, pengolahan limbah Cr(VI) dalam air limbah sangat penting dilakukan. Salah satu metode untuk menghilangkan logam berat dari limbah cair adalah adsorpsi dengan menggunakan daun jambu biji sebagai biosorben. Daun jambu biji

mudah ditemukan dan harganya sangat murah serta memiliki kandungan tanin sebesar 11-17% (Ticzon, 1997). Oleh karena itu, daun jambu biji dapat digunakan sebagai *tannin based adsorbent* untuk menyerap ion Cr(VI) dalam air limbah.

II. Metode Penelitian

II.1. Pelaksanaan Penelitian

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Kimia Organik dan Kimia Fisika, Jurusan Teknik Kimia, Universitas Katolik Widya Mandala Surabaya pada bulan Desember 2017 sampai dengan Mei 2018.

II.2. Bahan dan Alat Penelitian

Bahan utama pada penelitian ini adalah daun jambu biji yang diperoleh dari Jl. Kalijudan I, Surabaya, Jawa Timur. Bahan-bahan kimia yang digunakan pada penelitian ini adalah etanol, metanol, heksana, aquades, kalium dikromat, asam sulfat, asam oksalat, kalium permanganat, NaOH,

indikator indigo carmine, diphenylkarbazida, besi(III) klorida. Sedangkan alat-alat yang digunakan adalah *Microwave oven*, *rotary evaporator*, oven, desikator, neraca analitis, neraca kasar, pH meter, cawan porselen, furnace, alat gelas, *spectrophotometer* UV-VIS, alat-alat gelas.

II.3. Prosedur Penelitian

Proses penelitian dibagi menjadi dua tahap, yaitu tahap ekstraksi daun jambu biji dengan metode *Microwave Assisted Extraction* dan tahap adsorpsi. Tahap ekstraksi dilakukan dengan memvariasikan jenis pelarut serta rasio antara massa daun jambu biji dengan volume pelarut. Mula-mula daun jambu biji dikeringkan dan dihancurkan, lalu diayak. Hasil ayakan dengan fraksi terbanyak digunakan untuk proses ekstraksi. Setelah proses ekstraksi, ekstrak daun jambu biji dipisahkan dari pelarutnya menggunakan *rotary evaporator* dan dilanjutkan dengan menggunakan oven vakum, sehingga dihasilkan *Crude Tannin*. Kemudian dilakukan uji kualitatif dan kuantitatif terhadap kadar tanin yang diperoleh. Uji kualitatif dilakukan dengan uji FeCl_3 , sedangkan uji kuantitatif dilakukan dengan metode permanganometri. Langkah selanjutnya adalah pembuatan tanin gel. Tanin yang telah diperoleh dipolimerisasi dengan menggunakan formaldehyde, tanin yang telah dipolimerisasi inilah yang akan digunakan sebagai adsorben. Selanjutnya TBA yang diperoleh dilakukan analisa gugus fungsi menggunakan *Fourier Transform*

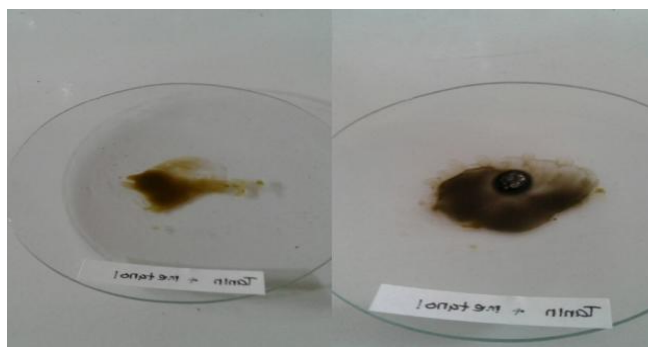
InfraRed Spectrofotometer (FTIR) dan analisa struktur permukaan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

Tahap berikutnya adalah adsorpsi dengan menggunakan limbah sintesis larutan kalium dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). TBA ditambahkan ke dalam larutan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ lalu diaduk dengan menggunakan *shaking water bath*. Proses ini dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi Cr(VI) mula-mula. Setelah proses adsorpsi selesai, dilakukan pemisahan antara adsorben dengan filtrat. Kemudian dilakukan analisa kadar Cr(VI) menggunakan *Spectrophotometer* UV-VIS

III. Hasil Penelitian dan Pembahasan

III.1. Identifikasi Tanin

Uji kualitatif tanin dilakukan dengan meneteskan larutan FeCl_3 pada *crude* tanin yang berwarna coklat. Jika warna akhirnya adalah biru maka jenis tanin tersebut adalah tanin terhidrolisis, sedangkan jika warnanya menjadi hijau kehitaman maka tanin tersebut merupakan tanin terkondensasi (Harborne, 1987). Hasil penelitian menunjukkan bahwa tanin dari daun jambu biji merupakan tanin terkondensasi dengan warna akhir yaitu hijau kehitaman. Perubahan warna ini terjadi karena adanya reaksi antara fenol dengan FeCl_3 yang membentuk senyawa kompleks.



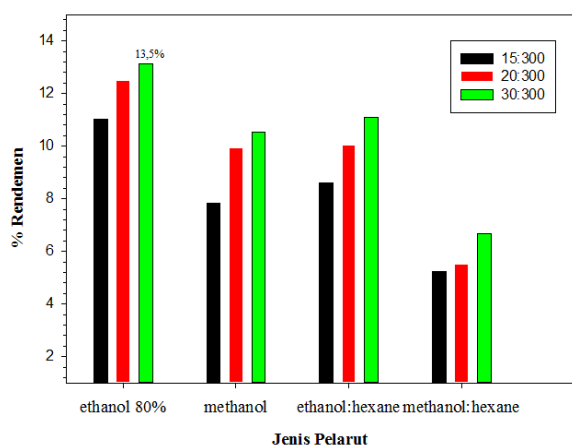
(a) (b)

Gambar 1.

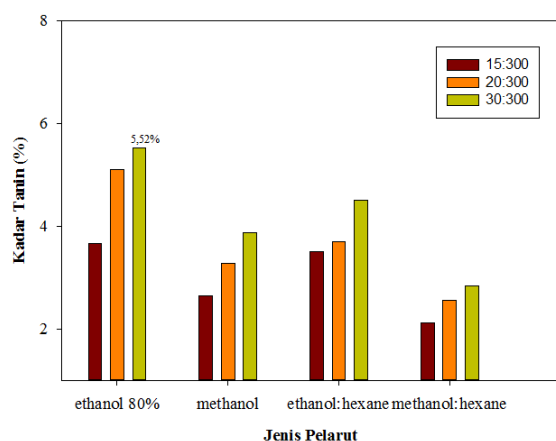
Uji Kualitatif Tanin (a) Sebelum ditetesi larutan FeCl_3 ; (b) Setelah ditetesi larutan FeCl_3

III.2. Tahap Microwave Assisted Extraction

Hasil penelitian pada tahap ekstraksi dengan metode MAE dapat dilihat pada gambar berikut :



Gambar 2. Pengaruh Jenis Pelarut dan Rasio Daun Jambu Biji: Pelarut (m/v) Terhadap Rendemen Tanin yang Diperoleh



Gambar 3. Pengaruh Jenis Pelarut dan Rasio Daun Jambu Biji: Pelarut (m/v) Terhadap Kadar Tanin dalam Ekstrak yang Diperoleh

Dari Gambar 2 dan 3 untuk semua rasio massa bahan baku: pelarut (m/v) terlihat bahwa pelarut yang menghasilkan tanin dengan kadar yang paling tinggi adalah etanol 80%. Mandak, (2007) dan Tatke, (2011) menyebutkan bahwa etanol merupakan pelarut yang sangat baik dalam menyerap gelombang mikro dan mampu mengubahnya menjadi panas. Untuk mempermudah difusi etanol ke dalam sel dari matriks bahan baku, sering dilakukan penambahan air, yang mengakibatkan terjadinya peningkatan pemanasan dan pada akhirnya mampu meningkatkan kecepatan transfer massa bahan yang diinginkan (Veggi, P.C., dkk., 2013).

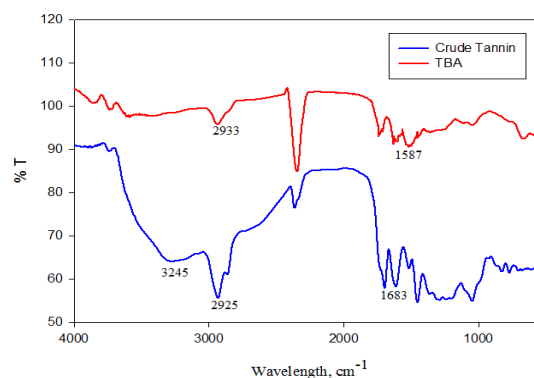
Selain etanol, pelarut polar lainnya yang banyak digunakan di dalam MAE adalah metanol

(Brachet, A., dkk., 2002). Hasil penelitian menunjukkan bahwa kadar tanin yang dihasilkan dengan menggunakan pelarut metanol lebih rendah dibandingkan pelarut etanol. Hal tersebut mengindikasikan bahwa selektivitas metanol dalam mengekstrak bahan yang diinginkan lebih rendah dibandingkan etanol. Untuk membuktikan bahwa etanol merupakan pelarut yang cocok dalam mengekstrak tanin, pada penelitian ini juga digunakan campuran pelarut etanol heksana dan pelarut metanol heksana. Hasilnya menunjukkan bahwa kedua jenis campuran tersebut menghasilkan kadar tanin yang lebih rendah dibandingkan dengan menggunakan etanol.

III.3. Karakterisasi Tanin

III.3.1. Analisa FTIR

Hasil analisa menggunakan FTIR Spektrofotometer terhadap *crude tannin* dan TBA terlihat pada gambar berikut.

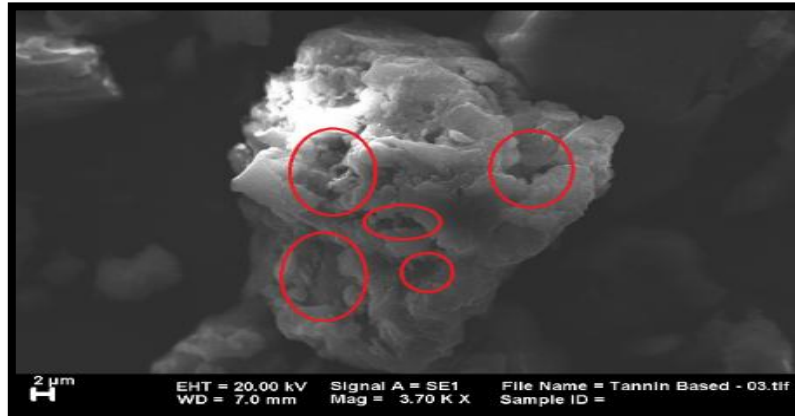


Gambar 4. FTIR Crude Tannin dan TBA

Dari Gambar 4, terlihat bahwa gugus fungsi yang terdapat dalam *crude tannin* dan TBA hasil penelitian ini berada pada panjang gelombang yang identik, yaitu berturut-turut : gugus Fenol (-OH) pada panjang gelombang 3245 dan 3272 cm^{-1} , gugus Aromatik (C-H) pada panjang gelombang 2925 dan 2933 cm^{-1} serta gugus Karbonil (C=O) pada panjang gelombang 1683 dan 1587 cm^{-1} . Tanin hasil penelitian tersebut merupakan tanin terkondensasi karena memiliki panjang gelombang yang identik dengan penelitian Pantoja, 2011.

III.3.2. Analisa SEM

Hasil analisa SEM dari TBA dengan pembesaran 3700 kali dapat dilihat pada gambar berikut:



Gambar 5. SEM Tannin Based Adsorbent (TBA)

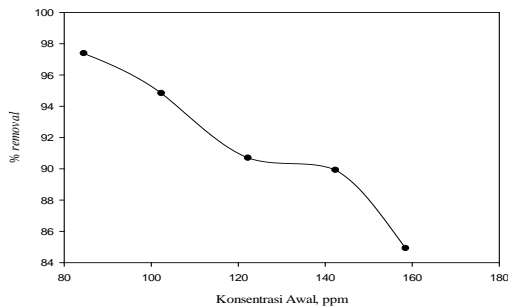
Gambar 5. menunjukkan morfologi dari TBA sebelum digunakan dalam proses adsorpsi. Pada gambar di atas, bagian yang dilingkari menunjukkan rongga dari TBA yang berpotensi menyerap ion Cr(VI).

III.4. Tahap Adsorpsi

Proses penyerapan ion logam kromium dipengaruhi oleh pH larutan sehingga proses adsorpsi dilakukan dalam kondisi asam, yaitu pH = 2. Kondisi asam tersebut mampu meningkatkan kapasitas adsorpsi. Pada pH rendah, kromium yang terserap ke adsorben dalam bentuk ion HCrO_4^{1-} , sehingga gaya elektrostatik terjadi antara permukaan adsorben yang bermuatan positif dengan ion kromium yang bermuatan negatif (Karthikeyan dkk, 2005). Pada proses adsorpsi, pH larutan kalium dikromat dijaga konstan dengan menambahkan larutan asam sulfat sebagai buffer. Pengecekan pH larutan dilakukan sebelum dan sesudah adsorpsi dengan menggunakan kertas pH universal.

III.4.1. Pengaruh Konsentrasi Awal Kromium Terhadap % Removal Cr(VI)

Pengaruh konsentrasi awal kromium terhadap % removal dapat dilihat pada grafik berikut :

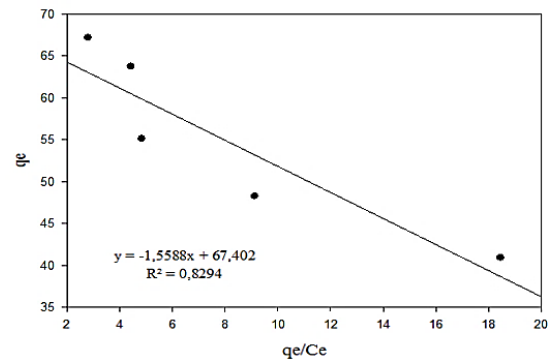


Gambar 6. Grafik Pengaruh Konsentrasi Awal Kromium Terhadap % Removal

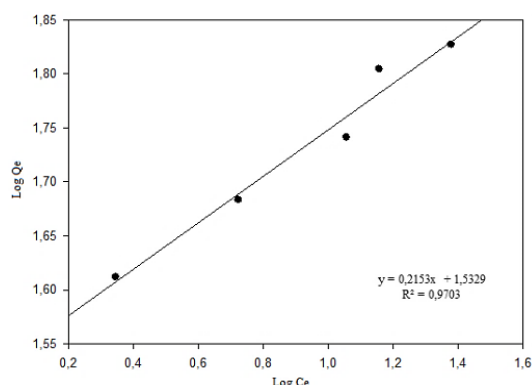
Pada Gambar 6. terlihat bahwa semakin besar konsentrasi awal kromium, maka persen removalnya semakin kecil. Konsentrasi awal Cr(VI) yang besar memerlukan jumlah sisi aktif TBA yang lebih banyak untuk menyerapnya. Akibatnya pada saat akhir adsorpsi yang merupakan waktu setimbang, jumlah sisi aktif yang tersisa tidak sebanding dengan jumlah ion Cr(VI) yang masih belum terserap. Maka persen removal untuk konsentrasi mula-mula Cr(VI) yang besar, relatif lebih kecil dibandingkan adsorpsi menggunakan konsentrasi mula-mula ion Cr(VI) yang kecil.

III.5.2. Isoterm Adsorpsi

Selain untuk mempelajari penurunan persen removal ion logam Cr(VI), variasi konsentrasi awal juga digunakan untuk mempelajari kapasitas TBA dalam menyerap ion logam Cr(VI) dengan menggunakan model persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dan Langmuir.



Gambar 7. Grafik Isoterm Adsorpsi Langmuir



Gambar 8. Grafik Isoterm Adsorpsi Freundlich

Persamaan linear hasil regresi pada penentuan isoterm adsorpsi Langmuir $y = -1,5588x + 67,402$ dengan nilai R^2 sebesar 0,8294, sedangkan persamaan linear hasil regresi pada penentuan isoterm adsorpsi Freundlich $y = 0,2153x + 1,5329$ dengan nilai R^2 sebesar 0,9703. Dari persamaan regresi linear tersebut diperoleh kapasitas adsorpsi (K_F) sebesar 34,11 (mg adsorbat/g adsorben). $(L/g)^{1/n}$ dan n sebesar 4,6. Nilai R^2 pada persamaan isoterm adsorpsi Freundlich lebih mendekati 1 dibandingkan isoterm adsorpsi Langmuir, sehingga adsorpsi ion logam Cr(VI) cenderung mengikuti persamaan isoterm adsorpsi Freundlich. Hal ini menunjukkan bahwa sisi-sisi aktif pada TBA bersifat heterogen, yaitu setiap molekul mempunyai kemampuan yang berbeda-beda dalam menyerap adsorbat, sehingga ion logam Cr(VI) yang teradsorpsi membentuk lapisan *multilayer* pada permukaan TBA.

Secara lengkap kedua persamaan yang ditemukan dari penelitian ini adalah sebagai berikut.

$$\text{Persamaan Langmuir } q_e = 67,402 \frac{0,64 \times C_e}{1 + 0,64 \times C_e}$$

$$\text{Persamaan Freundlich } q_e = 34,11 \times C_e^{1/4,6}$$

IV. Kesimpulan

1. Pelarut yang menghasilkan kadar tanin dalam ekstrak yang paling tinggi adalah etanol 80% dengan kadar tanin 5,52%.
2. Rasio massa daun jambu biji:pelarut (m/v) yang menghasilkan kadar tanin dalam ekstrak yang paling tinggi adalah 30:300 (m/v) dengan kadar tanin 5,52%.
3. Semakin besar konsentrasi awal ion Cr(VI), maka persen removal ion Cr(VI) semakin kecil. Konsentrasi awal ion Cr(VI) dengan persen removal terbesar adalah 84,53 ppm dengan persen removal 97,37%.
4. Persamaan yang cocok untuk isoterm ion Cr(VI) menggunakan TBA dari daun jambu biji adalah persamaan Freundlich sebagai berikut : dengan nilai R^2 sebesar 0,9703.

$$q_e = 34,11 \times C_e^{1/4,6} \text{ dengan } R^2 = 0,9703.$$

V. Daftar Pustaka

1. Brachet, A., Christen, P., Veuthey, J.L., *Focused Microwave assisted extraction of cocaine and benzoylecgonine from coca leaves*. *Phytochemistry Anal*, 2002. **13**: p. 162-169.
2. Harborne, J., *Metode Fitokimia*. II ed. 1987, Bandung: ITB- Press.
3. Karthikeyan, T., Rajgopal, S., Miranda, L.R., *Chromium(VI) Adsorption from Aqueous Solution by Hevea Brasilinesis sawdust Activated Carbon*. *J. Hazard. Mater*, 2005. **124**: p. 192-199.
4. Khezami, L. and R.R. Capart, *Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: Kinetic and equilibrium studies*. *J. Hazard. Mater*, 2005. **123**: p. 223-231.
5. Mandal, V., Mohan, Y., Hemalath, S., *Microwave Assisted Extraction-an innovative and Promising Extraction Tool for Medicinal Plant Research*, 2007. **1 (1)**: p. 7-18.
6. Pantoja-Castroa, M.A., González-Rodrígueza, H., *Study By Infrared Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis of Tannins and Tannic Acid*. *Latinoamer. Quím*, 2011. **39**: p. 107-112
7. Ticzon, R., *Ticzon herbal medicine encyclopaedia*. 1997: Romeo Ticzon Publishing.
8. Udy, M.J., *Chromium*. 1956, New York: Reinhold Publishing Corporation.
9. Veggi, P.C., Martinez, J., Angela, M., Melreles, M., *Microwave-Assisted Extraction for Bioactive Compounds Theory and Practice*. *Food Engineering*. 2013, New York: Springer. 240.
10. Verica, D.-U., Garofulic, I.E., Jukic, M., Penic, M., Dent, M., *The Influence of Microwave-Assisted Extraction on the Isolation of Sage (Salvia officinalis L.) Polyphenols*. *Food Technol*, 2012. **50 (3)**: p. 377-383