

PENGAMBILAN TANIN DARI KULIT KAYU BAKAU DAN PEMANFAATANNYA SEBAGAI ADSORBEN LOGAM BERAT CUPRUM (Cu) DAN TIMBAL (Pb)

Danis Kartikaningsih, Muhammad Arwan Azan Bachroni, Y.C. Danarto*
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret Surakarta
Jl. Ir. Sutami No. 36 A, Surakarta 57126

*Email: yc.danarto@gmail.com

Abstract: Mangrove bark contains tannins which can be modified into mangrove tannins based adsorbent (MTBA) for heavy metals removal. This research aims to study the performance of MTBA in removing lead (Pb) and copper (Cu). Mangrove barks was extracted using ethanol 70%w during a certain extraction time (1; 1.5; 2; 2.5; 3 hours) and temperature (50, 55, 60, 65, 70 °C). After removing the residue, the filtrate was then dried. The obtained dried tannins was dissolved in NaOH solution and formaldehyde 37% to form adsorbent structure. In adsorption experiment, the tannin powder was mixed lead and copper solutions. The metal concentrations were analyzed by Atomic Adsorption Spectrophotometry (AAS). Based on experiment data, it was found that in extraction process, with the increasing of temperature and extraction time, the yield of tannins were higher. The obtained MTBA could adsorb 79.94% of lead metal and 43.75% of copper metal. The Langmuir's equation was more suitable to describe the equilibrium absorption process which the constant equilibrium for lead (K_{Pb}) was 0.0289 with relative error percentage of 5.17%. Constant equilibrium of copper (K_{Cu}) was 0.0011 with relative error percentage of 7.57%.

Keywords: mangrove bark, adsorption, tannins, heavy metal

PENDAHULUAN

Pohon bakau adalah tanaman yang tumbuh di rawa-rawa, air payau, maupun perairan pantai yang mengalami pasang surut. Tanaman ini pada umumnya digunakan untuk mempertahankan pantai dari abrasi. Bagian dari tanaman bakau yang biasanya dimanfaatkan adalah kayunya. Pada umumnya, kayu pohon bakau dimanfaatkan oleh industri sebagai bahan pembuatan arang dan untuk pembuatan tiang bangunan. Padahal dalam kulit kayu bakau tersebut mengandung senyawa tanin yang mempunyai banyak manfaat, salah satunya adalah sebagai adsorben logam berat dalam limbah. Oleh karena itu, sebagai alternatif lain agar lebih berdaya guna selain dimanfaatkan sebagai arang, maka tanin dalam kayu bakau perlu diekstraksi.

Semakin berkembangnya industri, semakin banyak dihasilkan limbah buangan yang mengandung ion-ion logam berat yang berbahaya dan beracun, contohnya timbal dan cuprum. Dampak yang ditimbulkan oleh kedua logam berat tersebut cukup berbahaya bagi kesehatan dan kelestarian lingkungan. Bagi kesehatan, logam-logam tersebut dapat menyebabkan beberapa gangguan fungsi organ. Maka ion-ion logam berbahaya tersebut harus dihilangkan melalui proses tertentu.

Salah satu cara menghilangkan logam berat yaitu dengan memanfaatkan tanin sebagai biosorbent. Tanin diperoleh dengan cara ekstraksi kulit kayu bakau. Mekanisme biosorpsinya berdasar pada interaksi kimia-fisika antara ion-ion logam berat dengan permukaan tanin. Untuk mengetahui kinerja dari tanin yang diekstraksi dari kulit kayu bakau, maka tanin ini diuji sebagai biosorben dalam larutan timbal dan tembaga.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh waktu dan suhu terhadap jumlah tanin yang dihasilkan pada tahap ekstraksi, serta mengetahui kinerja tanin bakau sebagai adsorben logam berat timbal dan tembaga.

LANDASAN TEORI

Bakau adalah nama sekelompok tumbuhan dari marga *Rhizophora*, suku *Rhizophoraceae*. Tumbuhan ini mampu tumbuh di rawa-rawa, air payau, maupun perairan pantai yang mengalami pasang surut. Ciri-ciri pohon bakau, antara lain akar tunjang, daun tunggal, bunga berkelompok dalam payung tambahan yang bertangkai, buah berbentuk telur memanjang dan tinggi totalnya 4-30 m.

Kayu bakau memiliki kegunaan yang baik sebagai bahan bangunan, kayu bakar, bahan kertas dan bahan pembuat arang. Kulit kayu

menghasilkan tanin yang biasanya digunakan sebagai bahan penyamak.

Berdasarkan hasil analisis dengan menggunakan metode *colorimetric*, konsentrasi tanin dalam kulit kayu bakau mencapai 5,416% dan konsentrasi tanin pada air rebusannya mencapai 2,824% dengan kepekaan larutan 5 voice (www.poultryindonesia.com).

Tanin merupakan ekstrak kulit dari tanaman-tanaman jenis *R. apiculata*, *R. mucronata* dan *Xylocarpus granatum* yang digunakan untuk penyamakan kulit dan bahan baku pembuatan lem untuk kayu lapis. Tanin merupakan suatu grup substansi fenolik polimer yang mempunyai sifat sebagai astringensi. Pembentukan tanin dengan kondensasi derivatif flavan yang ditransportasikan ke jaringan kayu dari tanaman atau bisa juga dibentuk dengan polimerisasi unit quinon (www.indobic.biotrop.org). Tanin yang terdapat dalam kulit pohon bakau adalah jenis *condensed tannin* yang merupakan polimer dari flavonoid. Dalam mempelajari *condensed tannin*, kita mengacu pada catechin. Sifat-sifat catechin, antara lain (www.en.wikipedia.org):

Nama IUPAC : (2*R*,3*S*)-2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,4-dihydro-2*H* chromene-3,5,7-triol
 Nama lain : Catechol
 Rumus molekul : C₁₅H₁₄O₆
 Berat molekul : 290,26 g/mol
 Berat eksak : 290,079038
 Tampilan : padatan tak berwarna
 Titik leleh : 175–177 °C
 λ_{max} : 276 nm
 Rotasi Chiral : [α]_D +14.0°

Logam berat adalah golongan logam yang memiliki pengaruh bila logam ini masuk ke dalam tubuh organisme hidup. Sebagai contoh logam adalah timbal (Pb) dan cuprum (Cu). Pencemaran logam berat salah satunya terjadi akibat buangan industri yang tidak terkontrol. Logam berat yang akan dibahas pada penelitian ini adalah timbal (Pb) dan cuprum (Cu).

Timbal merupakan logam berwarna putih kebiru-biruan, mudah dibentuk, lunak, bukan konduktor listrik yang baik dan memiliki resistansi tinggi terhadap korosi. Cuprum merupakan logam transisi yang berwarna jingga kemerahan dan tidak reaktif terhadap asam-asam encer (www.digilib.unimus.ac.id).

Ekstraksi adalah pemisahan suatu zat dari campurannya dengan pembagian sebuah zat terlarut antara dua pelarut yang tidak dapat tercampur untuk mengambil zat terlarut. Ekstraksi digunakan jika campuran sukar dipisahkan karena komponennya peka terhadap

panas, beda sifat fisik rendah atau konsentrasinya rendah (www.chem-is-try.org).

Salah satu macam ekstraksi adalah ekstraksi dengan pelarut. Dalam ekstraksi dengan pelarut digunakan bermacam pelarut organik. Senyawa organik yang sering digunakan adalah petroleum eter, benzene, alkohol, etanol, air dan n-heksan (Ketaren,1986).

Adsorpsi (penjerapan) adalah suatu proses pemisahan dimana komponen dari suatu fase fluida berpindah ke permukaan zat padat yang menyerap (adsorben). Biasanya partikel-partikel kecil zat penyerap dilepaskan pada adsorpsi kimia yang merupakan ikatan kuat antara penyerap dan zat yang diserap sehingga tidak mungkin terjadi proses yang bolak-balik.

Mekanisme proses adsorpsi dapat digambarkan sebagai proses dimana molekul meninggalkan larutan dan menempel pada permukaan zat adsorben akibat kimia dan fisika. Proses adsorpsi tergantung pada sifat zat padat yang mengadsorpsi, sifat atom/molekul yang diserap, konsentrasi, temperatur dan lain-lain (www.id.wikipedia.org).

Kesetimbangan antara bahan dalam fase cair dengan kadar bahan dalam fase padat umumnya dinyatakan dengan beberapa model, diantaranya model Langmuir dan model Freundlich.

1. Model Langmuir

Model Langmuir didasarkan pada penjerapan satu lapisan (*mono layer*), sehingga kapasitas permukaan untuk penjerapan ada nilai maksimumnya (terbatas), kesetimbangan penjerapan dengan persamaan reaksi kimia



dengan,

S = permukaan aktif katalis

A = adsorbat dalam larutan

SA = permukaan yang mengikat A

Konstanta kesetimbangan dinyatakan dengan

$$k = \frac{(SA)}{(S)(A)} \quad (2)$$

atau

$$(SA) = k(S)(A) \quad (3)$$

Neraca permukaan

Permukaan aktif totalsama dengan permukaan aktif bebas+permukaan aktif yang mengikat A

$$(S_T) = (S) + (SA)$$

$$(S) = (S_T) - (SA) \quad (4)$$

Kombinasi persamaan (3) dan (4) diperoleh:

$$(S) = (S_T) - k(S)(A)$$

$$(S) = \frac{(S_T)}{1 + k(A)} \quad (5)$$

Substitusi persamaan (3) ke persamaan (5) dan disusun kembali diperoleh persamaan (6).

$$(SA) = \frac{k(S_T)(A)}{1 + k(A)} \quad (6)$$

atau

$$\frac{(SA)}{(S_T)} = \frac{k(A)}{1 + k(A)} \quad (7)$$

Perbandingan antara (SA) dengan (S_T) merupakan perbandingan antara kadar A terjerap pada keadaan tersebut (x_A) dan kadar A maksimal yang dapat terjerap (x_A^{*}) dan dinyatakan dengan persamaan (8).

$$\frac{(SA)}{(S_T)} = \frac{x_A}{x_A^*} \quad (8)$$

Substitusi persamaan (7) ke (8) diperoleh persamaan (9).

$$\frac{x_A}{x_A^*} = \frac{k(A)}{1 + k(A)} \quad (9)$$

Bila kadar A dinyatakan dengan CA dan disubstitusikan ke persamaan (9) dan disusun ulang diperoleh persamaan (10).

$$x_A = \frac{k \cdot C_A \cdot x_A^*}{1 + k \cdot C_A} \quad (10)$$

Model Langmuir umumnya berlaku untuk penyerapan adsorbat logam atau organik dalam air.

2. Model Freundlich

Model ini didasarkan pada anggapan bahwa tidak hanya satu lapisan molekul adsorbat saja yang terjerap adsorben, sehingga lapisan permukaan padatan tidak terbatas. Setelah permukaan padatan menjerap satu lapisan molekul adsorbat, maka lapisan adsorbat tersebut membentuk lapisan penyerap baru dan menjerap adsorbat lainnya. Teori Freundlich menghasilkan persamaan kesetimbangan (11).

$$k = \frac{SA}{A^{1/n}} \quad (11)$$

Karena SA berbanding lurus dengan x_A dan (A) dinyatakan dalam C_A, sehingga persamaan (11) dapat ditulis menjadi persamaan (12).

$$x_A = k \cdot C_A^{1/n} \quad (12)$$

Model Freundlich biasanya sesuai untuk proses penyerapan bahan kimia oleh karbon aktif pada konsentrasi yang cukup tinggi dalam air atau air limbah. Proses penyerapan berlangsung secara batch. Mula-mula konsentrasi ion logam berat yaitu C_{A0}, volume, V₀ dan berat tanin, W₀. Neraca massa ion logam berat setiap saat, yaitu ion logam berat mula-mula = ion logam berat dalam larutan + ion logam berat dalam tannin, seperti persamaan (13).

$$C_{A0} V_0 = C_A V_0 + W_0 X_A \quad (13)$$

Neraca massa ion logam berat setelah setimbang:

$$C_{A0} V_0 = C_{AS} V_0 + W_0 X_{AS}$$

$$X_{AS} = \frac{C_{A0} \cdot V_0 - C_{AS} \cdot V_0}{W_0} = \frac{V_0 (C_{A0} - C_{AS})}{W_0} \quad (14)$$

dengan:

C_{AS} = konsentrasi asam asetat saat setimbang (gram ion logam berat / volume aquadest)

X_{AS} = kadar ion logam berat dalam tanin saat setimbang (gram ion logam berat / gram tanin)

Persamaan (12) jika dilinierisasikan menjadi (Bird, 1993) persamaan (15).

$$X_A = k \cdot C_A^{1/n}$$

$$\ln X_{AS} = \ln (k \cdot C_{AS}^{1/n})$$

$$\ln X_{AS} = \ln k + 1/n \cdot \ln C_{AS} \quad (15)$$

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan adalah kulit kayu bakau, etanol 70%, larutan NaOH, formalin, larutan asam nitrat, larutan induk logam Pb 1000 ppm, dan larutan induk logam Cu 1000 ppm.

Alat utama yang digunakan adalah labu leher tiga, pemanas mantel, motor pengaduk, pengaduk merkuri, pendingin balik, gelas beaker, erlenmeyer, *magnetic stirrer*, termometer, dan oven listrik.

Kulit kayu bakau ditumbuk dan dihaluskan sampai menjadi serbuk, kemudian diekstraksi dengan pelarut etanol 70% dengan variasi waktu 1; 1,5; 2; 2,5; 3 jam pada suhu tetap 70°C, sedangkan untuk memperoleh suhu ekstraksi optimum dilakukan ekstraksi dengan variasi suhu 50, 55, 60, 65, 70 °C pada waktu tetap 3 jam. Tanin hasil ekstraksi selanjutnya dikeringkan di dalam oven untuk menghilangkan kadar air dan sebagian pelarut yang masih ada.

Tanin hasil ekstraksi yang telah kering dipersiapkan untuk menjadi adsorben (*MTBA-Mangrove Tannins Based Adsorben*) dengan cara melarutkannya ke dalam larutan NaOH 0,225 M, kemudian ditambahkan larutan formalin dan diaduk sampai rata. Campuran kemudian dipanaskan pada suhu 80°C sampai kering dan menjadi serbuk berwarna coklat muda.

Proses adsorpsi dilakukan pada larutan logam timbal dan tembaga sebanyak 20 mL dengan konsentrasi 1, 2, 3, 4, dan 5 ppm menggunakan MTBA sebanyak 0,8 gram. Waktu kesetimbangan adsorpsi untuk larutan logam timbal 1 jam dan logam tembaga 2 jam.

Analisis kadar logam berat dalam larutan dilakukan dengan Spektrofotometer Serapan Atom (AAS). Larutan logam tembaga dan timbal baik yang sebelum maupun yang sesudah

diadsorpsi dianalisis kadarnya untuk mengetahui kadar logam yang teradsorpsi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Tahap ekstraksi

Hubungan kadar tanin sebagai fungsi suhu ekstraksi disajikan dalam Tabel 1. Semakin tinggi suhu, maka semakin banyak jumlah tanin yang dihasilkan. Suhu ekstraksi yang semakin tinggi menyebabkan peningkatan energi kinetik larutan sehingga difusi pelarut ke dalam sel jaringan semakin meningkat pula. Hal ini berakibat terlepasnya tanin dari sel jaringan sehingga tanin yang dihasilkan semakin banyak. Jika suhu terlalu tinggi dapat menyebabkan perusakan terhadap tanin, maka dipilih suhu dibawah titik didih pelarutnya, yaitu 70°C.

Hubungan kadar tanin sebagai fungsi waktu ekstraksi dapat dilihat di Tabel 2. Semakin lama waktu, maka semakin banyak jumlah tanin yang dihasilkan. Waktu ekstraksi yang semakin lama akan menyebabkan pelunakan pada struktur sel jaringan kulit kayu bakau sehingga memberikan dispersi dan suspensi bahan padat yang lebih baik. Pada waktu ekstraksi yang semakin lama, proses dispersi tanin dalam alkohol semakin maksimal. Jika waktu ekstraksi terlalu lama dapat menyebabkan perusakan pada tanin, maka dipilih waktu maksimal ekstraksi yaitu 3 jam. Tampak bahwa, pada percobaan ekstraksi diperoleh waktu optimum ekstraksi yaitu 3 jam dan suhu optimum 70°C.

Tabel 1. Data Percobaan Ekstraksi dengan Variasi Temperatur

No	Suhu Ekstraksi (°C)	Berat Sampel (gram)	Berat Tanin (gram)	Kadar Tanin (%)
1	50	20	3,139	15,695
2	55	20	3,745	18,725
3	60	20	3,895	19,475
4	65	20	3,903	19,515
5	70	20	4,160	20,800

Tabel 2. Data Percobaan Ekstraksi dengan Variasi Waktu Ekstraksi

No	Waktu Ekstraksi (jam)	Berat Sampel (gram)	Berat Tanin (gram)	Kadar Tanin (%)
1	1	20	3,555	17,775
2	1,5	20	3,748	18,740
3	2	20	3,816	19,080
4	2,5	20	4,113	20,565
5	3	20	4,221	21,105

b. Tahap adsorpsi

Hasil penelitian untuk percobaan adsorpsi, disajikan di Tabel 3 dan 4. Tabel 3 dan 4 menunjukkan konsentrasi timbal dan tembaga dalam larutan sebelum dan setelah adsorpsi dilakukan. Tabel 5 menunjukkan perbandingan model keseimbangan Langmuir dan Freundlich.

Tabel 3. Data Konsentrasi Logam Timbal (Pb) Sebelum dan Setelah Adsorpsi

No	Waktu Adsorpsi (jam)	Konsentrasi Sebelum Adsorpsi (ppm)	Konsentrasi Setelah Adsorpsi (ppm)
1	1	1	0,0763
2	1	2	0,2288
3	1	3	0,4746
4	1	4	0,9068
5	1	5	2,1780

Tabel 4. Data Konsentrasi Logam Tembaga (Cu) Sebelum dan Setelah Adsorpsi

No	Waktu Adsorpsi (jam)	Konsentrasi Sebelum Adsorpsi (ppm)	Konsentrasi Sesudah Adsorpsi (ppm)
1	2	1	0,5854
2	2	2	1,1777
3	2	3	1,5749
4	2	4	2,1672
5	2	5	3,0070

Tabel 5. Pengolahan Data Adsorpsi

Tetapan Kesetimbangan Adsorpsi (k)	Model	
	Langmuir	Freundlich
Timbal (Pb)	0,0229	2,170
Freundlich	0,0011	0,0268

Dalam percobaan didapat persentase kesalahan rata-rata pada metode Langmuir untuk logam timbal sebesar 5,54% dan logam cuprum sebesar 7,56%. Sedangkan kesalahan rata-rata pada metode Freundlich untuk logam timbal sebesar 7,43% dan logam cuprum sebesar 15,27%. Hal ini menunjukkan bahwa penggunaan metode Langmuir lebih efektif daripada metode Freundlich. Hal ini disebabkan metode Langmuir lebih cocok dalam adsorpsi dengan adsorbat berupa logam, sedangkan metode Freundlich lebih cocok untuk larutan dengan konsentrasi tinggi dan adsorben berupa karbon aktif, padahal dalam percobaan ini

larutan mempunyai konsentrasi yang rendah dan digunakan adsorben berupa MTBA.

KESIMPULAN

Pembuatan MTBA (*Mangrove Tannin Based Adsorbent*) melalui tahap ekstraksi tanin dari kulit kayu bakau, kemudian tanin dipreparasi menjadi MTBA dengan cara memanaskan sambil mengaduknya sampai menjadi serbuk. Semakin tinggi suhu dan waktu ekstraksi maka semakin banyak ekstrak tanin yang diperoleh pada tahap ekstraksi. Metode Langmuir lebih cocok diterapkan pada adsorpsi logam berat Pb dan Cu menggunakan adsorben berupa MTBA.

DAFTAR PUSTAKA

- Bird, T., 1993, Kimia Fisika untuk Universitas, PT Gramedia Pustaka Utama, Jakarta
Ketaren, S., 1986, Pengantar Teknologi Minyak Atsiri, PN. Balai Pustaka, Jakarta
www.chem-is-try.org
www.digilib.unimus.ac.id
www.en.wikipedia.org
www.indobic.biotrop.org
www.poultryindonesia.com