

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

Danis Kartikaningsih, Muhammad Arwan A.B., YC Danarto*
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret
Jl. Ir. Sutami No. 36 A, Surakarta 57126 Telp/fax: 0271-632112

*Email: yc.danarto@gmail.com

Abstract: Mangrove bark contains tannins which can be modified into mangrove tannins based adsorbent (MTBA) for heavy metals. This research aimed to study the performance of mangrove tannins for removing Copper (Cu) and Lead (Pb). This experiment had three steps : extraction of mangrove barks, modification tannins into MTBA, and adsorption of Cu and Pb solutions with MTBA. Alcohol 70% was used for extraction of mangrove barks. The research was conducted at stirred glass flask equipped with heater. The research run at extraction time variation (1, 1.5, 2, 2.5, and 3 hours) and extraction temperature variation (50, 55, 60, 65, and 70 °C). Mangrove tannins were dissolved into NaOH solution and formaldehyde 37% then heated forming powder MTBA. The adsorption equilibrium of Cu and Pb solution by MTBA was studied. The result showed that increasing extraction time and extraction temperature will increase the yields. The optimum condition for tannin extraction was extraction temperature 70 °C and extraction time 3 hours with tannin yield 21.105%. The result also showed that MTBA can adsorb 79.94% of Pb and 43.75 of Cu from solutions. The Langmuir's method was more suitable for predicting the Cu and Pb adsorption with Langmuir's equilibrium constant $k_{Cu} = 0.0011$ and $k_{Pb} = 0.0289$.

Keywords: mangrove bark, tannin, extraction, adsorption, 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 lansekap 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 pada kayu bakau tersebut diambil taninnya.

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 dari kulit kayu bakau. Mekanisme biosorpsinya berdasar pada interaksi kimia-fisika antara ion-ion logam berat dengan permukaan tanin. Untuk mengetahui kinerja dari tanin, dilakukan analisis dengan Spektrofotometer Serapan Atom (AAS).

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh waktu dan suhu terhadap jumlah tanin yang dihasilkan saat 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.

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 viskositas larutan 5 poise (www.poultryindonesia.com). Tannin yang terdapat dalam kulit pohon bakau adalah jenis *condensed tannin* yang merupakan polimer dari flavonoid.

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 total = permukaan aktif bebas + permukaan aktif yang mengikat A

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

$$(S) = (S_T) - (SA)$$

Kombinasi persamaan (3) dan (4) diperoleh

$$(S) = (S_T) - k(S)(A) \quad (5)$$

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

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

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

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

Substitusi persamaan (7) ke (8) diperoleh

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

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

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

Model Langmuir umumnya berlaku untuk penjerapan 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 penjerap baru dan menjerap adsorbat lainnya. Teori Freundlich menghasilkan persamaan kesetimbangan :

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

atau

Karena SA berbanding lurus dengan x_A dan (A) dinyatakan dalam C_A , sehingga persamaan (11) dapat ditulis sebagai berikut :

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

Model Freundlich biasanya sesuai untuk proses penjerapan bahan kimia oleh karbon aktif pada konsentrasi yang cukup tinggi dalam air atau air limbah. Proses penjerapan berlangsung secara batch. Mula-mula konsentrasi ion logam berat yaitu C_{A0} , volume, V_o dan berat tanin, W_o . Neraca massa ion logam berat setiap saat, yaitu ion logam berat mula-mula = ion logam berat dalam larutan + ion logam berat dalam tanin

$$C_{A0} \times V_o = C_A \times V_o + W_o \times X_A \quad (13)$$

Neraca massa ion logam berat setelah setimbang :

$$C_{A0} \times V_o = C_{AS} \times V_o + W_o \times X_{AS}$$
$$X_{AS} = \frac{C_{A0} \cdot V_o - C_{AS} \cdot V_o}{W_o} = \frac{V_o (C_{A0} - C_{AS})}{W_o} \quad (14)$$

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

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

Persamaan (12) jika dilinierisasikan menjadi :

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

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan adalah kulit kayu bakau, alcohol 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 alcohol 70%. Ekstraksi tanin dijalankan dengan variasi waktu ekstraksi (1, 1,5, 2, 2,5 dan 3 jam) pada suhu ekstraksi tetap 70 °C dan dengan variasi suhu ekstraksi (50, 55, 60, 65, 70 °C) pada waktu ekstraksi tetap 3 jam. Tanin yang diperoleh kemudian dikeringkan di dalam oven.

Tanin kering dilarutkan ke dalam larutan NaOH 0,225 M dan ditambah formalin 37 % kemudian diaduk sampai homogen. Campuran kemudian dipanaskan pada suhu 80°C sampai kering dan menjadi serbuk. Serbuk (A) 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 adalah 1 jam dan logam tembaga adalah 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

Hasil ekstraksi tanin pada kulit pohon bakau pada variasi suhu ekstraksi dan waktu ekstraksi dapat dilihat pada Tabel 1 dan Tabel 2.

Pada Tabel 1 dan Tabel 2 terlihat bahwa semakin tinggi suhu ekstraksi dan semakin lama waktu ekstraksi maka tanin yang diperoleh semakin besar. 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. Suhu ekstraksi yang tinggi juga akan menyebabkan pori-pori sel tempat tersimpan tanin semakin terbuka dan memudahkan tanin terambil. Waktu ekstraksi yang lama akan memperbesar jumlah tanin yang diperoleh karena kontak antara larutan dan kulit bakau semakin lama.

Hasil optimum tanin diperoleh pada proses ekstraksi dengan kondisi suhu ekstraksi 70°C dan waktu ekstraksi 3 jam dengan kadar tanin 21,105%.

Hasil adsorpsi logam Pb dan Cu dalam larutan menggunakan MTBA dapat dilihat pada tabel 3 dan tabel 4.

Tabel 3 dan 4 menunjukkan bahwa MTBA dapat digunakan untuk menyerap logam Pb dan Cu.

Tabel 1. Hasil ekstraksi tanin pada berbagai variasi suhu (waktu ekstraksi 3 jam)

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	4,221	21,105

Tabel 2. Hasil ekstraksi tanin pada berbagai variasi waktu (suhu ekstraksi 70 °C)

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

Tabel 3. Konsentrasil 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

Pada percobaan kesetimbangan adsorpsi diperoleh bahwa prosentase 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.

Tabel 4. 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

Hasil percobaan kesetimbangan adsorpsi logam Pb dan Cu dalam larutan menggunakan MTBA dapat dilihat pada Tabel 5

Tabel 5. Konstanta kesetimbangan model Langmuir dan Freundlich untuk adsorpsi Pb-Cu menggunakan MTBA

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

KESIMPULAN

Pembuatan MTBA (Mangrove Tannin Based Adsorben) melalui tahapan, yaitu : pengambilan tanin dari kulit kayu bakau dan perubahan tanin mejadi MTBA dengan penambahan larutan NaOH dan formalin.

Semakin tinggi suhu ekstraksi dan waktu ekstraksi maka semakin banyak tanin yang diperoleh. Kondisi optimum ekstraksi tanin dicapai pada suhu ekstraksi 70 °C dan waktu ekstraksi 3 jam dengan kadar tanin yang diperoleh 21,105 %.

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.poultryindonesia.com

