

PENURUNAN KADAR ZAT WARNA RODAMIN B MENGGUNAKAN HUMIN HASIL ISOLASI DARI TANAH HUTAN DAMAR BATURRADEN

Tien Setyaningtyas dan Roy Andreas

Program Studi Kimia, Jurusan MIPA, Fakultas Sains dan Teknik, UNSOED, Purwokerto

ABSTRACT

Humin was isolated from the Baturraden resin forest and purified use mixture of HCl:HF. Purified humin is characterised such as identify of functional group of humin, stipulating of water content, stipulating of dust content, obstetrical stipulating of total acidity content, carboxylic and OH phenolic functional group. The adsorption of rodamin B liquid, optimum pH and optimum contact time to determine absorbtion capacities and isotherm adsorption pattern .Humin that isolated from Baturraden resin forest have characteristic such as water content 16.6199 %; dust content 9.2050 %; total acidity content 475 cmol / Kg; carboxylic rate 200 cmol/Kg, and OH phenolic rate 275 cmol/Kg. Maximum wavelength of rodamin B is 554 nm and optimum contact time of adsorption rodamin B by humin is 180 minute with optimum pH 4. Adsorption rodamin B by humin follows the pattern of Langmuir isotherm adsorption with the value of R^2 is 0.9801 and absorbtion capacities is 39,5257 mg/g.

Key words : Rodamin B, Humin, isolation

PENDAHULUAN

Perkembangan industri yang semakin pesat menuntut produsen untuk meningkatkan nilai produknya. Peningkatan nilai produk dapat dilakukan dengan penambahan zat warna. Zat warna banyak digunakan pada industri makanan, tekstil, obat-obatan dan kosmetik. Terlepas dari manfaatnya untuk meningkatkan nilai produk, ternyata penggunaan zat warna dapat mencemari lingkungan apabila dibuang ke lingkungan tanpa pengolahan terlebih dahulu (Suwarsa, 1998).

Salah satu zat warna yang banyak digunakan pada industri tekstil adalah Rodamin B. Rodamin B selain sebagai pewarna tekstil, juga banyak digunakan pada industri kosmetik dan makanan. Rodamin B merupakan pewarna merah berbahaya yang dapat larut dalam air, metanol dan etanol. Rodamin B bersifat karsinogen dan dapat mencemari lingkungan apabila pembuangan

limbahnya tanpa melalui pengolahan (Manurung, dkk., 2004).

Beberapa metode sudah dikembangkan untuk mengatasi masalah limbah cair zat warna, antara lain metode adsorpsi. Adsorpsi merupakan suatu teknik yang efisien untuk menghadapi masalah kontaminasi limbah cair domestik dan industri karena dapat menghilangkan bau serta menurunkan kadar zat warna dari larutan dengan sempurna tanpa mengubahnya menjadi senyawa yang lebih berbahaya. Metode adsorpsi untuk menurunkan kadar zat warna telah banyak dilakukan dengan berbagai material adsorben. Salah satu adsorben yang potensial untuk menurunkan zat warna adalah humin yang terkandung di dalam tanah.

Tanah tersusun dari komponen organik dan anorganik. Komponen organik tanah terbagi dalam dua kelompok yaitu bahan humat dan non humat. Bahan non humat meliputi

karbohidrat, asam amino, protein, lipid asam nukleat dan lignin. Bahan humat merupakan hasil akhir dekomposisi bahan tanaman di dalam tanah (Tan, 1982). Bahan humat bersifat reaktif karena mempunyai elektronegativitas yang besar. Gugus $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ fenolat, $-\text{OH}$ alkoholat serta $-\text{C}=\text{O}$ pada bahan humat mempunyai kemampuan untuk mengadsorpsi limbah cair zat warna. Berdasarkan karakteristik kelarutannya, bahan humat digolongkan dalam tiga fraksi yaitu asam humat, asam fulvat dan humin. Humin merupakan fraksi yang tidak dapat larut dalam alkali, asam atau alkohol. Martin dan Saab (2004) menyatakan bahwa humin merupakan fraksi terbesar bahan humat. Sebagai fraksi bahan humat, humin memiliki gugus karboksilat dan gugus $-\text{OH}$ fenolat yang dapat mengadsorpsi limbah cair zat warna, namun masih sedikit penelitian tentang humin dan pemanfaatan humin sebagai material adsorben limbah cair zat warna. Berdasarkan pernyataan di atas maka dalam penelitian ini dilakukan karakterisasi humin dari tanah hutan damar Baturraden dan kemampuan adsorpsi humin terhadap zat warna Rodamin serta pola isotherm adsorpsinya.

METODE PENELITIAN

Isolasi dan Pemurnian Humin

Humin diisolasi dari tanah hutan damar Baturraden. Sampel tanah dibersihkan dari kerikil dan pengotor dengan cara diayak. Sebanyak 2 g sampel tanah yang telah dibersihkan diekstraksi dengan 100 mL larutan NaOH 0,5 M dengan media botol plastik ukuran 1,5 L kemudian ditambahkan gas nitrogen (N_2), ditutup rapat dan dikocok dengan bantuan *shaker* selama 24 jam. Residu ekstraksi dipisahkan dari larutan dengan sentrifugasi pada kecepatan 2500 rpm selama 15 menit, lalu didekantasi. Selanjutnya, dilakukan pengasaman dengan menambahkan HCl 6 M hingga $\text{pH} < 2$. Residu disaring dengan *buchner*,

dibilas dengan larutan HCl 0,01 M dan dibebaskan dengan akuades kemudian dikeringkan dengan udara. Humin yang diperoleh dari tahap ini merupakan humin kotor.

Ekstraksi humin dilanjutkan dengan tahap pemurnian. Humin kotor diekstraksi dengan larutan campuran HF-HCl sebanyak tiga tahap. Tahap pertama, humin kotor dicampur dengan (1:1 v/v) 0,2 M HCl dan 0,2 M HF selama 64 jam lalu disaring. Tahap kedua, residu yang diperoleh dimasukkan dalam campuran 1:1 HF (5,5) dan HCl (1,1 M) tiga kali selama satu jam, masing-masing didekantasi. Tahap ketiga, residu dimasukkan dalam larutan 5,5 M HF empat kali masing-masing selama 16 jam. Endapan dipisahkan dari pelarutnya dengan sentrifugasi pada kecepatan 2500 rpm selama 15 menit, didekantasi, dibilas dengan 0,1 M HCl dan terakhir dibilas dengan akuades empat kali. Residu yang diperoleh merupakan humin yang bebas pengotor. Selanjutnya humin dikeringkan dengan udara, dihaluskan, diayak dengan ayakan 120 *mesh* lalu disimpan dalam desikator.

Karakterisasi Humin (SNI, 2002)

Identifikasi gugus fungsional humin

Humin kotor dan humin yang telah dimurnikan dikarakterisasi menggunakan metode spektroskopi inframerah (FTIR) untuk mengetahui gugus fungsinya.

Penetapan kadar air

Sebanyak 50 mg humin hasil isolasi yang telah dikeringkan dimasukkan ke dalam cawan porselin yang telah diketahui bobotnya. Cawan berisi humin tersebut dipanaskan dalam oven pada suhu 105°C selama 24 jam dan didinginkan dalam desikator kemudian ditimbang. Masing-masing dilakukan dua kali (duplo).

Penetapan kadar abu

Penetapan kadar abu dilakukan dengan pembakaran dalam tungku perapian (*furnace*) pada temperatur 440°C selama 6 jam, setelah dilakukan pengujian kadar air. Masing-masing dilakukan dua kali (*duplo*).

Penetapan keasaman total (KT)

Sebanyak 20 mg humin dimasukkan ke dalam erlenmeyer 125 mL dan ditambahkan 10 mL larutan Ba(OH)₂ 0,2 N dalam kondisi atmosfer nitrogen. Erlenmeyer ditutup rapat dan *dishaker* selama 24 jam pada temperatur kamar. Suspensi yang terbentuk disaring kemudian residu dibilas dengan aquades bebas CO₂, filtrat dan air bilasan digabung lalu dititrasi secara potensiometri dengan larutan standar HCl 0,2 N hingga pH 8,4. Titrasi ini juga dilakukan pula terhadap larutan blanko yaitu larutan jenuh Ba(OH)₂ 0,2 N sebanyak 10 mL. Perhitungan keasaman total dilakukan dengan rumusan sebagai berikut,

$$KT = \frac{(Vb - Vs) \times N \times 10^5}{\text{miligram sampel}} \text{ cmol / kg}$$

Keterangan :

Vb = volume HCl yang digunakan untuk mentitrasi blanko, Vs = volume HCl yang digunakan untuk mentitrasi sampel
N = normalitas larutan standar asam

Penetapan kandungan gugus karboksilat

Sebanyak 20 mg humin dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan 10 mL larutan Ba(CH₃COO)₂ 0,2 M dan 40 mL aquades bebas CO₂. Dalam waktu yang sama juga dilakukan pula terhadap larutan blanko yaitu 10 mL larutan Ba(CH₃COO)₂ 0,2 M dan 40 mL aquades bebas CO₂ kemudian larutan *dishaker* selama 24 jam pada suhu kamar. Suspensi yang terbentuk disaring kemudian residu dibilas dengan air destilat bebas CO₂. Filtrat dan air bilasan digabung,

kemudian dititrasi dengan menggunakan larutan standar 0,1M NaOH hingga pH 9,8. Perhitungan kandungan gugus karboksilat dilakukan dengan rumusan sebagai berikut,

$$[-COOH] = \frac{(Vs - Vb) \times N \times 10^5}{\text{miligram sampel}} \text{ cmol / kg}$$

Keterangan : Vb = volume NaOH yang digunakan untuk mentitrasi blanko, Vs = volume NaOH yang digunakan untuk mentitrasi sampel, N = normalitas larutan standar basa

Penetapan kandungan gugus OH fenolat

Kandungan gugus -OH fenolat merupakan selisih antara keasaman total dengan kandungan gugus -COOH. Perhitungan kandungan gugus OH fenolat dalam cmol/kg dilakukan dengan rumusan sebagai berikut,

$$[OH] \text{ fenol} = \text{keasaman total} - [COOH]$$

Penentuan panjang gelombang maksimum

Larutan baku zat warna rodamin B 1000 mg/L disiapkan dengan melarutkan 0,5 g zat warna rodamin B pada 500 mL akuades. Larutan eksperimen disiapkan dari 2 mL larutan baku yang diencerkan hingga 100 mL dengan akuades untuk mendapatkan larutan dengan konsentrasi 20 mg/L. Pengukuran panjang gelombang maksimum dilakukan pada panjang gelombang 550-560 nm dengan spektrofotometer UV-Vis.

Penentuan waktu kontak optimum dengan variasi pH

Sebanyak 0,05 g humin dalam 25 mL larutan rodamin B 20 mg/L, diatur pada pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 dan 10 dengan penambahan buffer, kemudian dikocok dengan variasi waktu kontak 2, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180, 210 dan 240 menit. Larutan kemudian disaring, filtrat yang dihasilkan diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum dengan spektrofotometer UV-

Vis. Banyaknya rodamin B yang terserap merupakan selisih konsentrasi awal dan akhir rodamin B.

Penentuan kapasitas penyerapan rodamin B dan pola isoterm adsorpsi

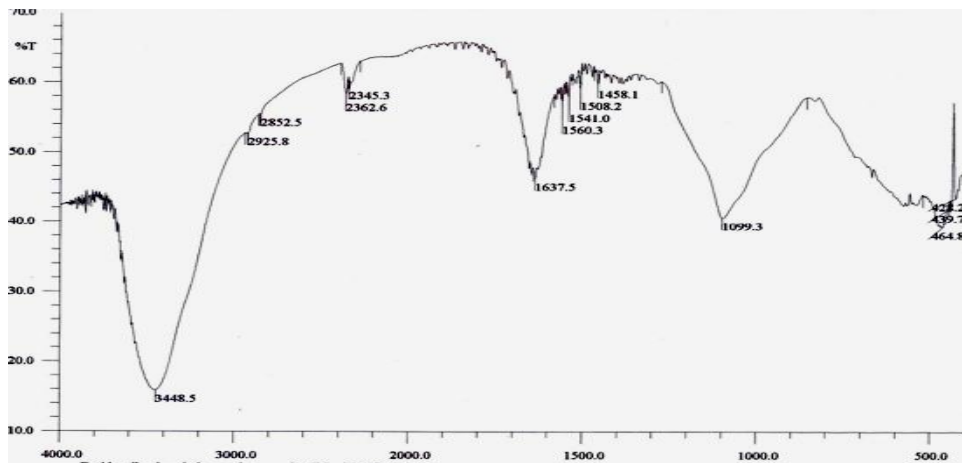
Sebanyak 0,05 g humin ditambah pada 25 mL larutan rodamin B dengan variasi konsentrasi rodamin B 5, 10, 20, 40, 60, 80 dan 100 mg/L, dikocok pada waktu kontak dan pH optimum. Larutan kemudian disaring dengan kertas saring *whatman* nomor 41, filtrat yang

dihasilkan diukur absorbansinya pada panjang gelombang maksimum dengan spektrofotometer UV-Vis, filtrat kemudian diukur kapasitas penyerapannya.

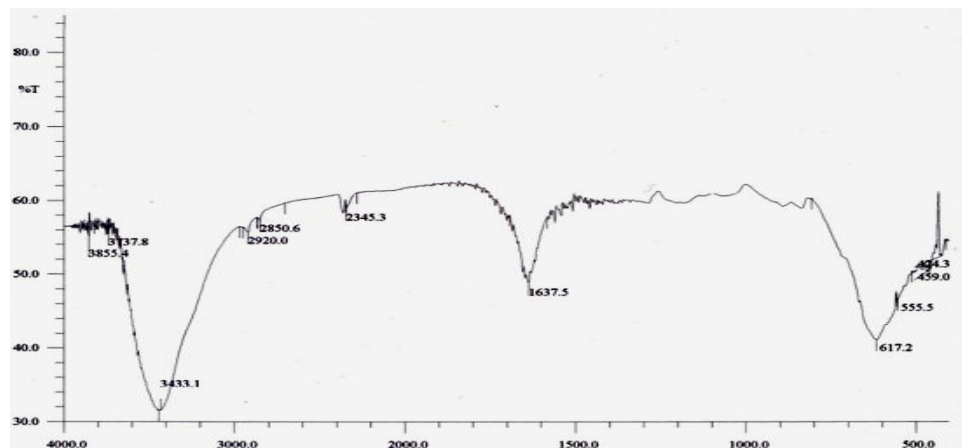
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Humin

Hasil analisis kualitatif gugus fungsional humin sebelum dan setelah proses pemurnian dapat dilihat pada Gambar 1 dan 2.



Gambar 1. Spektrum IR humin hasil isolasi sebelum pemurnian



Gambar 2. Spektrum IR humin hasil isolasi setelah pemurnian

Spektrum IR humin sebelum pemurnian dan setelah pemurnian menunjukkan adanya persamaan dan

perbedaan pada pita serapannya. Gugus –OH terlihat pada pita serapan dengan bilangan gelombang 3433,1 cm^{-1} .

Bilangan gelombang $1637,5 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur C=C aromatik atau C=O (keton terkonjugasi) mengikat hidrogen, sedangkan bilangan gelombang 2920 cm^{-1} dan $2850,6 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur C-H alifatik. Adanya -OH dari -COOH ditunjukkan dengan pita serapan pada bilangan gelombang $2345,3 \text{ cm}^{-1}$ (Creswell, 1982).

Perbedaan spektrum pada humin kotor dan humin murni yaitu hilangnya pita serapan pada bilangan gelombang di sekitar $1500 \text{ cm}^{-1} - 1400 \text{ cm}^{-1}$ dan bilangan gelombang $1099,3 \text{ cm}^{-1}$ pada humin bersih. Menurut Noerdin (1985) pita serapan yang kuat di daerah 1090 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan S=O sehingga pada humin murni pita serapan pada daerah ini tidak muncul. Pita serapan pada bilangan gelombang $1430 \text{ cm}^{-1} - 1630 \text{ cm}^{-1}$ biasanya ditimbulkan oleh cincin benzena tersubstitusi. Bilangan gelombang $1540,1 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur deformasi NH_2 dan pita serapan pada bilangan gelombang $1458,1 \text{ cm}^{-1}$ merupakan gugus etoksi pada atom fosfor. Munculnya pita serapan pada bilangan gelombang $617,2 \text{ cm}^{-1}$ mengidentifikasi adanya gugus SiCl_3 . Noerdin (1985) menyatakan bahwa gugus SiCl_3 menyerap dengan kuat pada bilangan gelombang $620 \text{ cm}^{-1} - 570 \text{ cm}^{-1}$ dan gugus SiCl_3 menyerap pada bilangan gelombang $625 \text{ cm}^{-1} - 420 \text{ cm}^{-1}$.

Kadar air merupakan banyaknya air yang terkandung dalam bahan yang dinyatakan dalam persen (Stevenson, 1994).

Tabel 1. Kadar air humin hasil isolasi

No.	Humin	Kadar air (%)
-----	-------	---------------

1.	Kotor	18,8675
2.	Murni	16,6199

Kadar abu suatu bahan adalah kadar residu hasil pembakaran semua komponen organik di dalam bahan yang biasanya berupa mineral.

Tabel 2. Kadar abu humin hasil isolasi

No.	Humin	Kadar abu (%)
1.	Kotor	67,1975
2.	Murni	9,2050

Penentuan gugus fungsional humin secara kuantitatif yaitu nilai keasaman total, gugus karboksilat dan gugus -OH fenolat dilakukan dengan metode titrasi potensiometri.

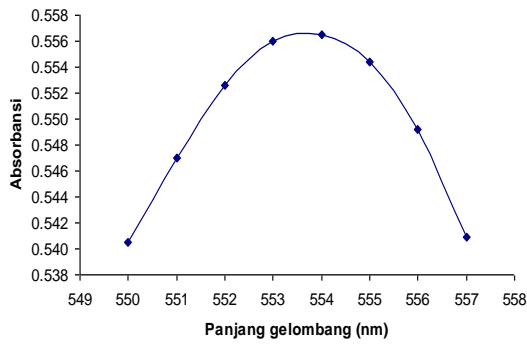
Tabel 3. Kandungan gugus fungsional humin hasil isolasi

No.	Gugus fungsional	Kandungan (cmol/kg)
1.	Keasaman total	475
2.	Karboksilat	200
3.	OH fenolat	275

Penggunaan Humin untuk Menurunkan Zat Warna Rodamin B.

Penentuan panjang gelombang maksimum rodamin B

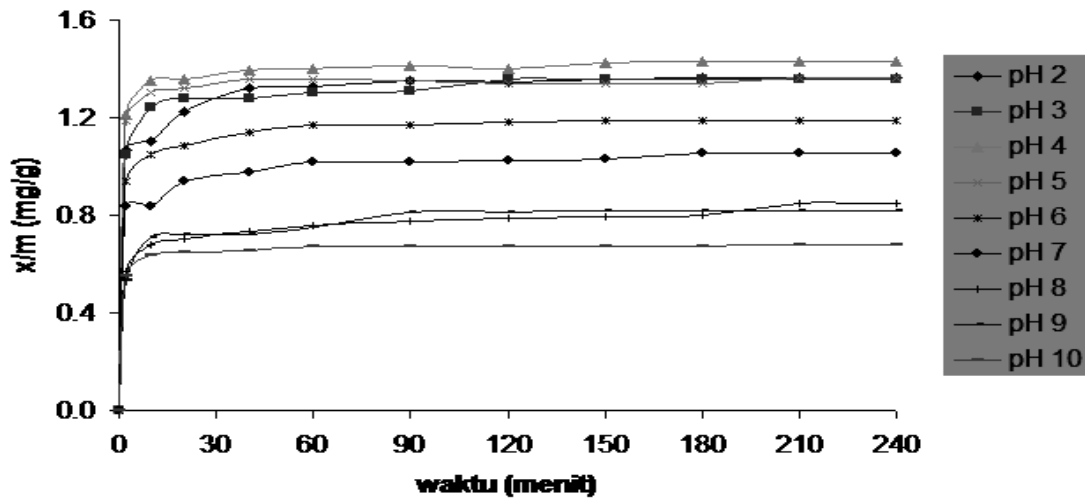
Panjang gelombang maksimum larutan rodamin B yang diperoleh adalah 554 nm dengan nilai absorbansi 0,556. Nilai panjang gelombang maksimum selanjutnya digunakan untuk mengukur absorbansi pada proses berikutnya.



Gambar 3. Penentuan panjang gelombang maksimum Rodamin B

Penentuan waktu kontak optimum dengan variasi pH

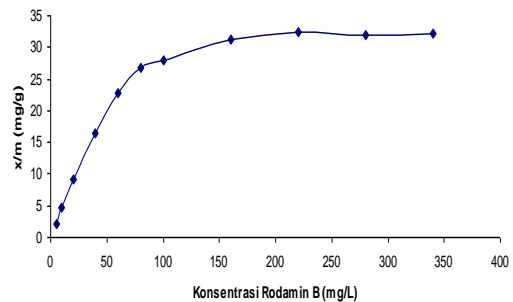
Waktu kontak optimum merupakan waktu pengocokan humin dengan rodamin B dimana terjadi adsorpsi rodamin B yang paling besar oleh humin. Penentuan waktu kontak optimum dilakukan dengan variasi pH untuk menentukan nilai pH optimum. Waktu kontak optimum adsorpsi rodamin B oleh humin yang diperoleh yaitu 180 menit dengan nilai pH optimum 4.



Gambar 4. Kurva waktu kontak optimum dengan variasi pH

Penentuan kapasitas penyerapan dan isoterm adsorpsi.

Penentuan kapasitas penyerapan dilakukan dengan menginteraksikan humin dengan larutan rodamin B pada pH 4 dengan berbagai konsentrasi selama 180 menit. Kurva hubungan antara konsentrasi rodamin B (mg/L) dengan rodamin B yang terserap (mg/g) dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Kurva hubungan antara konsentrasi rodamin B (mg/L) dengan Rodamin B yang terserap (mg/g)

Pola isoterm adsorpsi ditentukan dua persamaan yaitu isoterm adsorpsi

langmuir dan Freundlich. Isoterm adsorpsi menggambarkan suatu keadaan

kesetimbangan pada proses adsorpsi (Arivoli dan Thenkuzhali, 2008) Penentuan jenis isoterm adsorpsi dilakukan dengan membandingkan R^2 pada isoterm Langmuir dan Freundlich seperti terlihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Perbandingan pola isoterm adsorpsi langmuir dan freundlich

Isotherm	Persamaan	R^2
Langmuir	$y = 0,0253x + 1,4688$	0,9801
Freundlich	$y = 0,6286x + 0,0894$	0,9027

Persamaan isoterm Langmuir adalah,

$$\frac{C}{m} = \frac{1}{b \cdot K} + \frac{C}{b}$$

Dimana m adalah jumlah adsorbat teradsorpsi per gram adsorben pada konsentrasi C, K adalah konstanta kesetimbangan (afinitas adsorpsi), C adalah konsentrasi ion logam saat kesetimbangan dan b adalah adsorbat yang teradsorpsi pada keadaan jenuh (kapasitas adsorpsi maksimum).

Persamaan isoterm Langmuir yang diperoleh adalah $y = 0,0253x + 1,4688$ dengan nilai R^2 sebesar 0,9801. Nilai kapasitas adsorpsi maksimum ditentukan dengan menentukan nilai b pada persamaan isoterm Langmuir diatas dan diperoleh 39,5257 mg/g.

DAFTAR PUSTAKA

Arivoli, S dan M. Thenkuzhali. 2008. Kinetic, Mechanistic, Thermodynamic and Equilibrium Studies on the Adsorption of Rhodamine B by Acid Activated Low Cost Carbon. *E-Journal of Chemistry*. Vol 5 (2): 87-200.

Persamaan isoterm Freundlich adalah, $\log m = 1/n \log C + \log K$ Dimana nilai log m diplot sebagai sumbu y dan log C sebagai sumbu x maka diperoleh persamaan isoterm Freundlich yaitu $y = 0,6286x + 0,0894$ dengan nilai R^2 sebesar 0,9027.

Tabel 6 menunjukkan bahwa nilai R^2 pada kurva isoterm adsorpsi Langmuir lebih besar dibandingkan dengan nilai R^2 pada kurva isoterm adsorpsi Freundlich, sehingga diketahui bahwa adsorpsi rodamin B oleh humin mengikuti persamaan isoterm adsorpsi Langmuir.

KESIMPULAN

1. Karakteristik humin hasil isolasi dari tanah hutan damar Baturraden memiliki kadar air 16,6199%; kadar abu 9,2050%; kandungan keasaman total 475 cmol/kg; kandungan gugus karboksilat 200 cmol/kg dan kandungan gugus -OH fenolat 275 cmol/kg.
2. Adsorpsi Rodamin B oleh humin hasil isolasi tanah hutan damar Baturraden mempunyai waktu kontak setimbang 180 menit dengan pH optimum 4.
3. Isoterm adsorpsi Rodamin B oleh humin hasil isolasi dari tanah hutan damar Baturraden mengikuti persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dengan kapasitas penyerapan 39,5257 mg/g.

Creswell, J.C., A. Runquist dan M.M. Campbell. 1982. *Analisis Spektrum Senyawa Organik*. Penerbit ITB. Bandung.

Manurung, R., R. Hasibuan dan Irvan. 2004. *Perombakan Zat Warna Azo Reaktif Secara Anaerob-Aerob*. Jurusan Teknik Kimia Universitas Sumatera Utara.

Penurunan Kadar..... (Tien setyaningtyas dan Roy A)

- Martin, N dan S.C. Saab. 2004. Studies of Semiquinone Free Radicals by ESR in the Whole Soil, HA, FA and Humin Substances. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 15 (1) : 34-37.
- Noerdin, D. 1985. *Elusidasi Struktur Senyawa Organik Dengan Cara Spektroskopi Ultra Lembayung Dan Inframerah*. Angkasa. Bandung.
- SNI. 2002. *Metode Pengujian Kadar Air, Kadar Abu dan Bahan Organik dari Tanah Gambut dan Tanah Organik Lainnya*. SNI 13-6793-2002
- Stevenson, F.J. 1994. *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reaction*. J. Wiley. New York.
- Suwarsa, S. 1998. Penyerapan Zat Warna Tekstil BR Red HE 7B Oleh Jerami Padi. *JMS Vol 3 (1):32 - 40*
- Tan, K. H. 1982. *Principles of Soil Chemistry*. Marcel Dekker. New York.