



Seminar Nasional Ilmu Teknik dan Aplikasi Industri (SINTA)

Alamat Prosiding: sinta.eng.unila.ac.id



Investigasi kinetika adsorpsi kristal violet dan metilen biru pada hibrida alga *spirulina* sp.-silika

Buhani * , D Permatasari, Suharso dan I Aditya

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Lampung, Jl. Prof. Soemantri Brojonegoro, Bandar Lampung 35145

INFORMASI ARTIKEL

Riwayat artikel:
Diterima 24 September 2020
Direvisi 12 Nopember 2020

Kata kunci:

Hibrida alga-silika
Alga *Spirulina* sp.
Metilen biru
Kristal violet
Adsorpsi

ABSTRAK

Pada penelitian ini telah dipelajari kinetika adsorpsi kristal violet (CV) dan metilen biru (MB) dalam larutan pada hibrida alga-silika yang berasal dari biomassa alga *Spirulina* sp. dengan silika sebagai matriks (HASS). Hibridisasi biomassa alga *Spirulina* sp. dengan silika dilakukan melalui proses sol-gel menggunakan prekursor tetraetil orthosilikat (TEOS). Adsorben HASS dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer infra merah (IR) dan Scanning Electron Microscopy-energy-dispersive-X ray (SEM-EDX). Kajian adsorpsi zat pewarna CV dan MB terhadap adsorben HASS dipelajari melalui eksperimen adsorpsi dengan metoda batch. Adsorpsi zat pewarna CV dan MB optimum pada pH dan waktu kontak 60 menit. Model kinetika zat pewarna CV dan MB pada adsorben HASS cenderung mengikuti model kinetika pseudo orde dua dengan konstanta laju (k_2) masing-masing sebesar 0,204 and 0,302 ($\text{g mg}^{-1}\text{-min}^{-1}$).

1. Pendahuluan

Metilen biru (MB) dan kristal violet (CV) merupakan zat pewarna yang secara luas digunakan sebagai agen pewarna dalam berbagai bidang industri seperti industri tekstil, kertas, kulit, dan farmasi. Kristal violet ($\text{C}_{25}\text{N}_3\text{H}_{30}\text{Cl}$) banyak digunakan sebagai agen dermatologis dalam berbagai proses tekstil komersial (Senthilkumaar *et al.* 2006) sedangkan Metilen biru ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$) adalah senyawa hidrokarbon aromatik dan merupakan zat warna kationik dengan daya adsorpsi yang sangat kuat. Ke dua zat pewarna tersebut merupakan dua jenis pewarna kationik yang stabil terhadap cahaya dan panas dan sulit terurai karena struktur kompleks (Garg *et al.* 2004 dan Ahmad *et al.* 2009). Disamping banyaknya manfaat dan kegunaannya zat pewarna CV dan MB ternyata senyawa ini yang bersifat mutagen dan beracun (Kittapa *et al.* 2015; Dardouri and Sghaier, 2017). Oleh karena itu perlu dilakukan pengurangan zat warna ini pada limbah industri terutama pada pengolahan limbah sebelum terjadi penyebaran ke lingkungan.

Proses adsorpsi merupakan salah satu cara yang tepat untuk mengolah limbah yang mengandung zat pewarna sebelum dibuang ke lingkungan, karena metoda adsorpsi bersifat sederhana, relatif murah, dan tidak menimbulkan produk samping yang berbahaya bagi lingkungan (Shu *et al.* 2018 dan Buhani *et al.* 2017). Keberhasilan proses adsorpsi sangat ditentukan oleh kesesuaian sifat dan jenis adsorben

yang digunakan. Adsorben yang efektif untuk adsorpsi adalah adsorben yang memiliki laju dan kapasitas adsorpsi yang besar, stabil secara kimia, dapat digunakan secara berulang serta bersifat ramah lingkungan (Guler *et al.* 2016).

Biomassa alga secara alami merupakan adsorben yang sangat efektif untuk menyerap polutan senyawa organik yang berasal dari zat pewarna (Angelova *et al.* 2016; Daneshva *et al.* 2017). Akan tetapi, kemampuan alga dalam mengikat senyawa kimia tersebut sangat dibatasi oleh beberapa kendala seperti ukurannya kecil, berat jenis yang rendah dan mudah rusak karena degradasi oleh mikroorganisme lain (Harris dan Ramelow, 1990; Veglio *et al.* 1998). Selain itu juga alga tidak dapat digunakan secara langsung dalam kolom adsorpsi, karena sangat lunak dan tidak berbentuk granular (Buhani *et al.* 2011). Untuk mengatasi kelemahan tersebut maka berbagai upaya dilakukan antara lain dengan mengimmobilisasi biomassa alga menggunakan berbagai polimer pendukung seperti silika. Hasil modifikasi biomassa alga menunjukkan peningkatan laju dan kapasitas adsorpsi terhadap adsorbat (Buhani *et al.* 2017).

Pada penelitian telah dilakukan hibridisasi biomassa alga *Spirulina* sp. dengan matriks silika yang berasal dari prekursor tetraetil orthosilikat (TEOS) menghasilkan adsorben HASS serta kajian kinetika adsorpsinya dalam menyerap zat pewarna CV dan MB dalam larutan.

*Penulis korespondensi

E-mail: buhani_s@yahoo.co.id (Buhani)

2. Bahan dan metode

2.1 Bahan

Biomass *Spirulina* sp. yang digunakan sebagai bahan adsorben pada penelitian ini diperoleh dari Balai Besar Budidaya Laut Lampung (BBPBL), Indonesia. Tetraetil ortosilikat, etanol, NH_3 , HCl , NaOH , kristal violet, metilen biru, dan CH_3COONa .

2.2 Pembuatan adsorben HASS

Biomassa alga *Spirulina* sp. diperoleh dari BBPBL dikeringkan hingga berat konstan dalam oven dengan temperatur 40°C , kemudian dihaluskan dengan menggerus hingga ukuran 100-200 mesh.

Pembuatan adsorben HASS dilakukan sesuai prosedur sintesis hibrida alga-silika (Buhani *et al.* 2017) yaitu mereaksikan sebanyak 5 mL TEOS, 2,5 mL akuades dalam tabung/botol plastik, lalu diaduk dengan pengaduk magnet selama 30 menit dan ditambahkan HCl 1 M hingga pH 2. Di wadah tabung plastik lain, sebanyak 0,4 gram biomassa alga *Spirulina* sp. dicampurkan dengan 5 mL etanol lalu diaduk dengan pengaduk magnet selama 30 menit. Kemudian ke dua larutan tersebut dicampurkan dan diaduk menggunakan pengaduk magnet sampai terbentuk gel. Gel yang terbentuk disaring dengan kertas saring, lalu didiamkan selama 24 jam. Gel kemudian dicuci dengan akuades dan etanol (60:40) sampai pH netral. Gel dikeringkan dengan menggunakan oven dan selanjutnya digerus hingga ukuran 100-200 mesh. Adsorben HASS dikarakterisasi spektrometer IR untuk mengidentifikasi gugus fungsinya (IR Prestige-21 Shimadzu) serta analisis morfologi permukaan dan konstituen unsur dengan SEM-EDX (Zeiss MA10).

2.3 Eksperimen adsorpsi

Serangkaian percobaan adsorpsi zat pewarna CV dan MB dalam larutan menggunakan adsorben HASS dilakukan dengan metoda batch. Penentuan model kinetika adsorpsi dipelajari dengan waktu kontak 0-90 menit pada pH 8, konsentrasi zat pewarna 100 mg/L, dan temperatur 27°C . Data yang diperoleh dianalisis untuk menentukan model kinetika zat pewarna CV dan MB. Kadar zat pewarna CV dan MB diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis, masing-masing pada panjang gelombang $\lambda_{\text{max}} = 591$ dan 664 nm. Jumlah molekul zat pewarna CV dan MB yang teradsorpsi perunit massa adsorben ditentukan menggunakan persamaan (Persamaan 1)

$$q = \frac{(C_0 - C_e)v}{w} \quad (1)$$

Dimana C_0 dan C_e (mg L^{-1}) adalah konsentrasi zat pewarna CV atau MB sebelum dan setelah proses adsorpsi, w adalah jumlah adsorben (g), dan v adalah volume larutan (L), q adalah jumlah CV atau MB teradsorpsi perunit massa (mg g^{-1}).

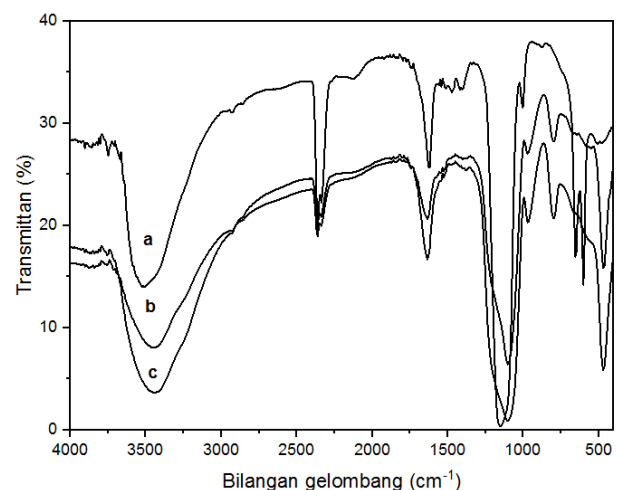
3. Hasil dan pembahasan

3.1 Karakterisasi adsorben

Karakterisasi adsorben HASS dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer IR dan SEM-EDX yang bertujuan mengetahui keberhasilan pembuatan material HASS dari biomassa alga *Spirulina* sp. dengan matriks silika yang berasal dari TEOS sebagai prekursor.

Dari spektra IR adsorben HASS yang ditampilkan pada Gambar 1 dapat dilihat serapan spesifik pada silika (SG) yaitu pita serapan pada $462,85 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi tekuk dari gugus siliksan (Si-O-Si). Vibrasi ulur simetris dari Si-O pada siloksan ditunjukkan serapan pada bilangan gelombang di sekitar $786,74 \text{ cm}^{-1}$. Pita serapan yang kuat pada bilangan gelombang $1072,42 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur asimetris Si-O dari siloksan (Si-O-Si). Pada bilangan gelombang $3749,62 \text{ cm}^{-1}$ muncul puncak serapan yang menyatakan vibrasi ulur -OH dari silanol (Si-OH). Pada bilangan gelombang $1635,64 \text{ cm}^{-1}$ muncul serapan yang merupakan vibrasi tekuk -OH dari molekul air yang terikat (Buhani *et al.* 2013).

Pada spektrum biomassa alga *Spirulina* sp. memperlihatkan adanya serapan pada bilangan gelombang 3387 cm^{-1} yang mengindikasikan gugus (-OH) bertumpang tindih dengan (N-H). Serapan tersebut menunjukkan keberadaan gugus (-OH) berasal dari polisakarida atau gugus (N-H) dari protein yang terkandung dalam biomassa alga *Spirulina* sp. Pada daerah bilangan gelombang $2931,80 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur C-H dari (-CH₂) alifatik. Gugus karbonil (C=O) terdeteksi muncul pada daerah bilangan gelombang $1658,78 \text{ cm}^{-1}$ dan pada bilangan gelombang $1026,13 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus -C-O dari struktur selulosa yang merupakan karakteristik serapan dari biomassa alga *Spirulina* sp.



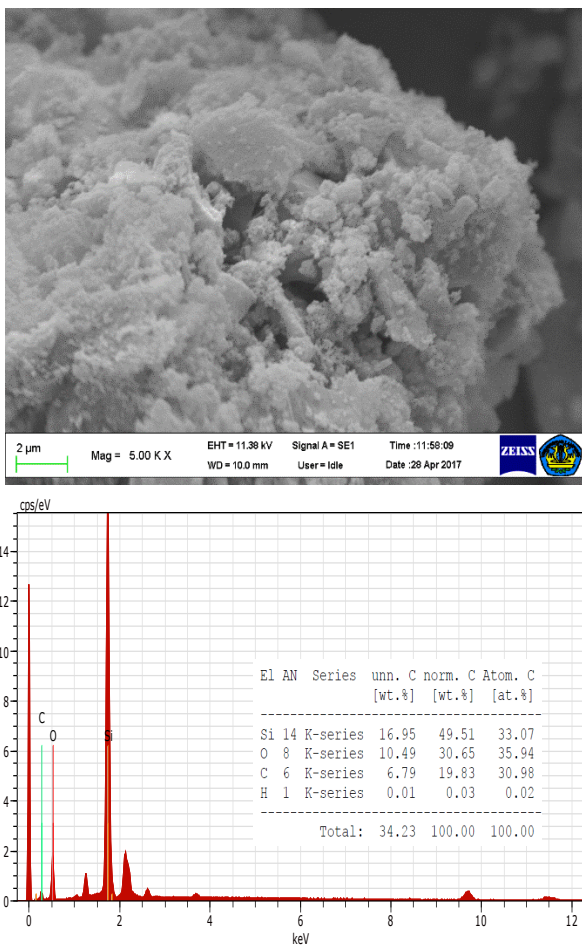
Gambar 1. Spektra IR a) SG, b) biomassa *Spirulina* sp., dan c) adsorben HASS

Adsorben HASS memberikan serapan IR yang berarti, yaitu munculnya pita serapan khas SiO_2 pada bilangan gelombang $1087,85 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur asimetris Si-O pada ikatan siloksan sedangkan serapan pada bilangan gelombang $794,67 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur simetris Si-O dari gugus siloksan. Serapan pada daerah $450,00 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi tekuk Si-O-Si dan pada daerah 3400 cm^{-1} muncul puncak serapan yang menyatakan vibrasi ulur -OH dari silanol (Si-OH). Proses hibridisasi dengan biomassa alga *Spirulina* sp. terindikasi telah terjadi dengan munculnya karakteristik pita serapan C-H dari (-CH₂) alifatik pada daerah $2931,80 \text{ cm}^{-1}$ (Buhani *et al.* 2017). Hal ini diperkuat dengan hilangnya vibrasi ulur Si-O dari Si-OH yang teramati pada daerah $964,41 \text{ cm}^{-1}$ disebabkan oleh pengurangan gugus silanol akibat kondensasi yang terjadi dengan biomassa alga *Spirulina* sp. (Buhani *et al.* 2013; Machado *et al.* 2004, Yang *et al.* 2008).

Pada Gambar 2. ditampilkan SEM dan spektrum EDX dari material hasil hibridasi biomassa *Spirulina* sp. dengan silika melalui proses sol-gel. Hasil analisis morfologi permukaan dengan SEM menunjukkan morfologi permukaan adsorben HASS yang berupa padatan amorph sedangkan pada spektrum EDX terdapat beberapa unsur yang mendominasi komposisi material HASS, yaitu unsur Si, O, C, dan H, ini menunjukkan bahwa pada material tersebut telah terjadi hibridasi antara matriks silika dengan biomassa *Spirulina* sp. (Buhani *et al.* 2012).

3.2 Pengaruh pH

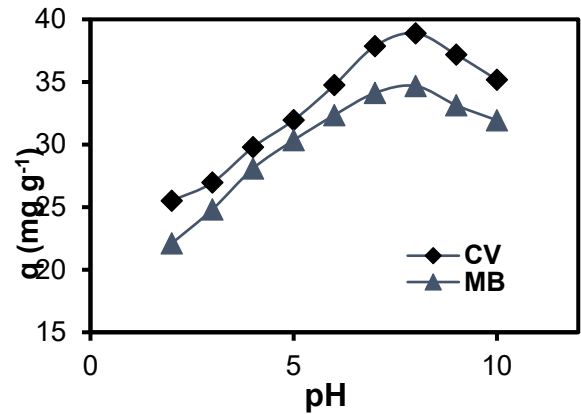
Pengaruh pH larutan baik zat pewarna CV dan MB telah dipelajari dengan menginteraksikan larutan CV dan MB pada variasi pH 2-10 (Gambar 3). Pada Gambar 3 dapat diamati bahwa baik pada larutan CV maupun MB terjadi peningkatan adsorpsi sesuai dengan peningkatan nilai pH dan adsorpsi optimum pada pH 8. Zat pewarna CV dan MB merupakan zat pewarna yang berbentuk kation sedangkan adsorben HASS yang berasal dari biomassa *Spirulina* sp. dengan matriks silika mengandung beberapa gugus fungsi seperti amino, gugus amino, hidroksil, dan karboksil yang berasal dari biomassa alga serta gugus silanol dan siloksan dari silika yang bersifat negatif (Buhani *et al.* 2017).



Gambar 2. SEM-EDX adsorben HASS

Oleh karena itu, pada pH rendah terjadi kompetisi antara molekul CV atau MB dengan proton yang terdapat pada situs aktif HASS. Akibat adsorpsi zat pewarna CV maupun MB pada adsorben HASS tidak optimal (Jamwal *et al.* 2017). Makin meningkatnya pH larutan, jumlah zat pewarna CV atau MB

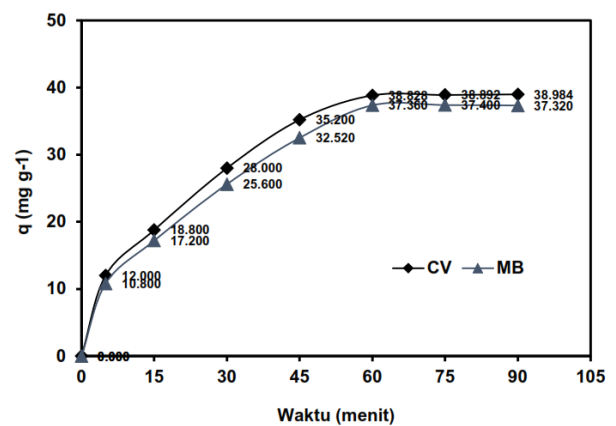
yang teradsorpsi makin meningkat. Hal ini terjadi karena meningkatkan interaksi elektrostatik antara molekul CV atau MB yang bersifat kation dengan situs aktif permukaan HASS yang cenderung bermuatan negatif (Zhang *et al.* 2016). Peningkatan pH larutan CV atau MB menyebabkan mulai terjadi penurunan adsorpsi, ini terjadi karena terbentuk spesies hidroksida yang cenderung mengendap baik pada adsorbat maupun adsorben HASS (Gupta dan Rastogi, 2008; Buhani *et al.*, 2018).



Gambar 3. Pengaruh pH larutan terhadap adsorpsi zat pewarna CV dan MB oleh adsorben HASS (dosis adsorben= 50 mg, volume adsorbat = 20 mL, waktu=60 min, dan temperatur 27°C)

3.3 Kinetika Adsorpsi

Pengaruh waktu interaksi zat pewarna CV dan MB terhadap adsorben HASS dipelajari dengan mengintraksikan larutan CV atau MB terhadap adsorben HASS dengan waktu kontak yang bervariasi antara 0-90 menit (Gambar 4). Dari Gambar 4 dapat diamati bahwa adsorpsi zat pewarna MB dan CV berlangsung relatif cepat. Pada 15 menit pertama dan ke dua adsorpsi meningkat sangat tajam, setelah 15 menit ke tiga ada sedikit peningkatan zat pewarna yang teradsorpsi dan mencapai konstan pada waktu interaksi 60-90 menit. Pada tahap ini proses adsorpsi diperkirakan telah mencapai kesetimbangan dan penambahan waktu kontak ternyata tidak memberikan kenaikan terhadap jumlah zat pewarna yang teradsorpsi.



Gambar 4. Pengaruh waktu kontak terhadap jumlah zat pewarna CV dan MB teradsorpsi (q) pada HASS

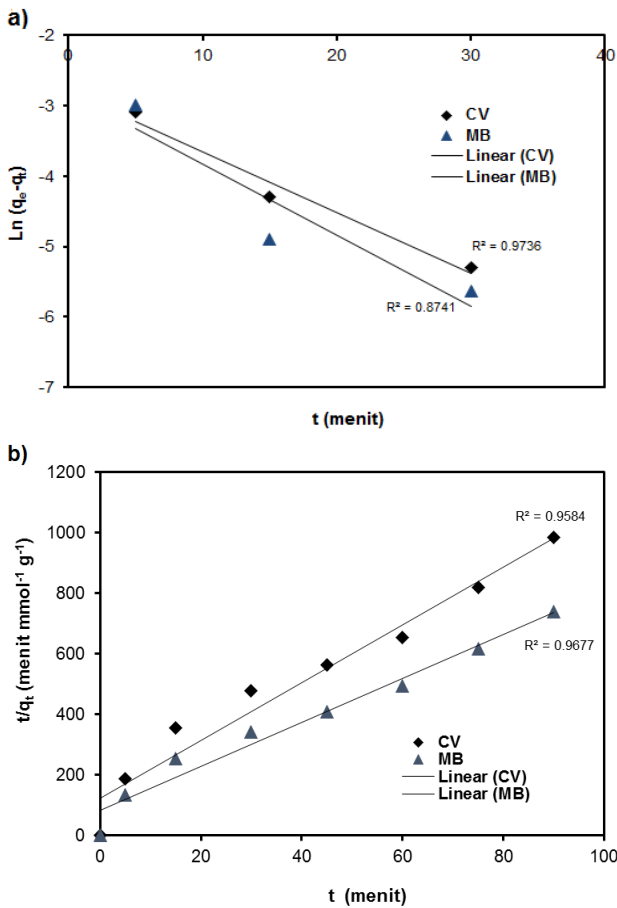
Pengaruh waktu kontak larutan CV dan MB terhadap HASS yang terdapat pada Gambar 4 dianalisis lebih lanjut

untuk mengetahui model kinetiknya dengan menggunakan model kinetika pseudo orde satu (Persamaan 2) dan pseudo orde 2 (Persamaan 3) (Araghi *et al.* 2015; Buhani *et al.* 2015).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e \frac{k_1}{2.303} t \tag{2}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \tag{3}$$

Hasil analisis dengan menggunakan dua model kinetika tersebut menunjukkan bahwa model kinetika adsorpsi zat pewarna CV dan MB pada adsorben HASS cenderung mengikuti model kinetika pseudo orde 2. Hal ini dapat diketahui dari nilai koefisien regresi linier (R^2) pada model tersebut lebih besar dari model kinetika pseudo orde satu, yaitu masing-masing untuk zat pewarna CV dan MB sebesar 0,960 dan 0,977 (Gambar 5 dan Tabel 1).



Gambar 5. a) Kinetika pseudo orde satu dan b) pseudo orde dua adsorpsi zat pewarna MB dan CV pada adsorben HASS

Tabel 1. Kinetika pseudo orde satu dan pseudo orde dua adsorpsi zat pewarna MB dan CV pada adsorben HASS

Adsorbat	Pseudo orde satu			Pseudo orde dua	
	q_e (mg g^{-1})	k_1 (1 min^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	R^2
MB	43,960	0,101	0,870	0,204	0,970
CV	42,570	0,086	0,974	0,302	0,960

4. Kesimpulan

Pembuatan HASS yang berasal hibridisasi biomassa alga *Spirulina* sp. dengan matriks silika sebagai adsorbent zat pewarna kristal violet (CV) dan metilen biru (MB) dalam larutan telah berhasil dilakukan. Model kinetika zat pewarna CV dan MB pada adsorben HASS cenderung mengikuti model kinetika pseudo orde dua. Adsorben HASS merupakan adsorben yang efektif untuk menyerap zat pewarna CV dan MB dalam larutan.

Ucapan terima kasih

Terima kasih kepada Deputy Bidang Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset dan Teknologi/ Badan Riset dan Inovasi Nasional Republik Indonesia yang telah mendanai penelitian ini melalui kontrak dengan No. 179/SP2H/AMD/LT/DPRM/2020.

Daftar pustaka

Ahmad, A., Rafatullah, M., Sulaiman, O., Ibrahim, M.H., and Hashim, R. (2009) Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution, *Journal Hazardous Materials*, 170, 357-365.

Angelova, R., Baldikova, E., Pospiskova, K., Maderova, Z., Safarikova, M., and Safarik, I. (2016) Magnetically modified *Sargassum horneri* biomass as an adsorbent for organic dye removal, *Journal of Cleaner Production*, 137, 189-194.

Araghi, S.H., and Entezari, M.H. (2015) Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution, *Applied Surface Science*, 333, 68-77.

Buhani, Herasari, D., Suharso, Yuwono, S.D. (2017) Correlation of ionic imprinting cavity sites on the amino-silica hybrid adsorbent with adsorption rate and capacity of Cd^{2+} ion in solution, *Oriental Journal of Chemistry*, 33 (1), 418-429.

Buhani, Narsito, Nuryono, Kunarti, E.S., and Suharso (2015) Adsorption competition of Cu(II) ion in ionic pair and multi-metal Solution By Ionic Imprinted Amino-Silica Hybrid Adsorbent, *Desalination and Water Treatment*, 55, 1240-1252.

Buhani, Rinawati, Suharso, Yuliasari, D.P., Yuwono, S.D. (2017) Removal of Ni(II), Cu(II), and Zn(II) ions from aqueous solution using *Tetraselmis* sp. biomass modified with silica-coated magnetite nanoparticle, *Desalination and Water Treatment*, 80, 203-213.

Buhani, Suharso, Fitriyani, A.Y. (2013) Comparative study of adsorption ability of Ni(II) and Zn(II) ionic imprinted amino-silica hybrid toward target metal in solution, *Asian Journal of Chemistry*, 25(5), 2875-2880.

Buhani, Suharso, Rilyanti, M., Sumadi. (2018) Implementation of sequential desorption in determining Cd (II) ion interaction with adsorbent of ionic imprinting amino-silica hybrid, *Rasayan Journal of Chemistry*, 11(2), 865-870.

Buhani, Suharso, Satria, H. (2011) Hybridization of *Nannochloropsis* sp. biomass-silica through sol-gel process to adsorb Cd(II) ion in aqueous solutions, *European Journal of Scientific*, 51(4), 467-476.

Buhani, Suharso, Sembiring, Z. (2012) Immobilization of *Chetoceros* sp microalgae with silica gel through

- encapsulation technique as adsorbent of Pb metal from solution, *Oriental Journal of Chemistry*, 28(1), 271-278.
- Daneshvar, E., Vazirzadeh, A., Niazi, A., Kousha, M., Naushad, M., and Bhatnagar, A. (2017) Desorption of Methylene blue dye from brown macro alga: Effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling, *Journal of Cleaner Production*, 152, 443-453.
- Dardouri, S., and Sghaier, J. (2017) A comparative study of adsorption and regeneration with different agricultural wastes as adsorbents for the removal of methylene blue from aqueous solution, *Chinese Journal of Chemical Engineerin.*, 25(9), 1282-1287.
- Garg, V.K., Kumar, R., and Gupta, R. (2004) Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis Cineraria*, *Dyes and Pigments*, 62, 1-10.
- Guler, U.A., and Sarioglu, M. (2014) Mono and binary component biosorption of Cu(II), Ni(II), and Methylene Blue onto raw and pretreated *S. cerevisiae*: equilibrium and kinetics, *Desalination and Water Treatment*, 52, 4871-4888.
- Gupta, V.K., Rastogi, A. (2008) Biosorption of lead from aqueous solution by green algae *Spirogyra* species : Kinetics and equilibrium studies, *Journal Hazardous Materials*, 152, 407-414.
- Harris, P.O., and Ramelow, G.J. (1990) Binding of metal ions by particulate biomass derived from *Chorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*, *Environmental Science and Technology*, 24, 220-228.
- Jamwal, H.S., Kumari, S., Chauhan, G.S., Reddy, N.S., and Ahn, J.H. (2017) Silica-polymer hybrid materials as methylene blue adsorbents, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(1), 103-113.
- Kittappa, S., Pichiah, S., Kim, J. R., Yoon, Y., Snyder, S. A., and Jang, M. (2015) Magnetized nanocomposite mesoporous silica and its application for effective removal of methylene blue from aqueous solution, *Separation and Purification Technology*, 153, 67-75.
- Machado, R.S.A., da Fonseca, M.G., Arakaki, L.N.H., Espinola, J.G.P., Oliveira, S.F. (2004) Silica Gel containing sulfur, nitrogen and oxygen as adsorbent centers on surface for removing copper aqueous/ ethanolic solution, *Talanta*, 63, 317-322.
- Senthilkumar, S., Kalaamani, P., and Subburaam, C.V. (2006) Liquid phase adsorption of crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree, *Journal Hazardous Materials*, B136, 800-808.
- Shu, J., Liu, R., Wu, H., Liu, Z., Sun, X., and Tao, C. (2018) Adsorption of methylene blue on modified electrolytic manganese residue: Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 82, 351-359.
- Veglio, F., Beolchini, F., Toro, L. (1998) Kinetic Modelling of Copper Biosorption by Immobilized Biomass, *Industrial & Engineering Chemistry*, 37, 1107-1111.
- Yang, H., Xu, R., Xue, X., Li, F., and Li, G. (2008) Hybrid surfactant templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal *Journal Hazardous Materials*, 152, 690-698.