



Blue Methylene Retrieval using Silica-Salicylic Acid Modified Filtering

Desriana Chrisyanti^a, Gunawan^{a*}, Abdul Haris^a

^a Analytical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: gunawan@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:
 methylene blue,
 silica, salicylic acid

Kata Kunci:
 Metilen biru, silika,
 asam salisilat

Abstract

The retrieval of methylene blue using a silica-modified sulfide-salicylic acid has been carried out. Salicylate-silica-acid alloys have been prepared by comparing the four media ie filter paper, silica-filter paper, salicylic acid-filter paper and salicylic acid-silica-filter paper. This study aims to study the recovery of methylene blue using salicylic acid-modified silica filtering with various parameters on the adsorption and desorption process. The results showed that the salicylic acid-silica alloy could improve the capability of methylene blue removal. The result of pH variation on the adsorption process showed that at pH 7 methylene blue can be taken 92.89%. Whereas at concentration variation, salicylic acid at 5 mM can take methylene blue equal to 92.86%. The desorption results showed that pH 1 methylene blue could be desorbed at 308.89 mg/g, while the variation of contact time of desorption ie at 110 minutes could an saturate the blue methylene by 589,61 mg/g. The UV-Vis analysis showed a decrease in absorbance in salicylic acid after contact with silica. The FTIR analysis also shows that in salicylate-silica-acid alloys there are Si-O groups derived from silica and C = O derived from salicylic acid.

Abstrak

Pengambilan metilen biru menggunakan penyaringan termodifikasi silika-asam salisilat telah dilakukan dengan membuat paduan silika-asam salisilat dan membandingkan keempat media yaitu kertas saring, kertas saring-silika, kertas saring-asam salisilat dan kertas saring-silika-asam salisilat. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengambilan metilen biru menggunakan penyaringan termodifikasi silika-asam salisilat dengan berbagai parameter pada proses adsorpsi dan desorpsi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa paduan silika-asam salisilat dapat meningkatkan kemampuan pengambilan metilen biru. Hasil variasi pH pada proses adsorpsi menunjukkan bahwa pada pH 7 metilen biru dapat terambil 92,89%, sedangkan variasi konsentrasi asam salisilat pada 5 mM dapat mengambil metilen biru sebesar 92,86%. Hasil desorpsi menunjukkan pada pH 1 metilen biru dapat terdesorpsi sebesar 308,89 mg/g, sedangkan variasi waktu kontak desorpsi yaitu pada waktu 110 menit dapat mendesorpsi metilen biru sebesar 589,61 mg/g. Hasil analisis UV-Vis menunjukkan adanya penurunan absorbansi pada asam salisilat setelah kontak dengan silika. Hasil analisis FTIR juga menunjukkan pada paduan silika-asam salisilat terdapat gugus Si-O yang berasal dari silika dan C=O yang berasal dari asam salisilat.

1. Pendahuluan

Industri tekstil merupakan salah satu industri yang berkembang begitu pesat di Indonesia. Salah satu

kegiatan dalam proses industri tekstil adalah proses pewarnaan [1, 2]. Metilen biru merupakan salah satu zat warna kation yang sering digunakan pada pencelupan

kapas, kayu dan sutra [3]. Paparan akut metilen biru dapat menyebabkan beberapa efek berbahaya yaitu menyebabkan peningkatan denyut jantung, muntah, sianosis, ikterus dan nekrosis [4]. Oleh karena itu, perlu dilakukan pengolahan terhadap limbah metilen biru.

Salah satu pengolahan limbah metilen biru dengan menggunakan adsorben. Silika dikenal sebagai adsorben yang mampu mengadsorpsi antara lain ion logam dan zat warna. Berdasarkan penelitian Han *dkk.* [5] metilen biru teradsorpsi 90% dengan menggunakan silika. Selain penggunaan adsorben, ekstraksi cair-cair merupakan salah satu metode pengambilan metilen biru [6]. Ekstraksi cair-cair menggunakan ekstrak sebagai *carrier* dalam proses ekstraksi yang berkaitan dengan pelarut organik, sehingga zat warna dapat digunakan kembali. Penelitian El-Ashtoukhy dan Fouad [3] menggunakan ekstrak sodium dodesilbenzena sulfonat yang dapat mengambil metilen biru sebesar 93,65%. Ekstraktan lain yang digunakan untuk pengambilan metilen biru adalah asam salisilat. Asam salisilat dapat mengambil metilen biru lebih dari 93%. Berdasarkan beberapa penelitian diatas, penelitian ini akan dilakukan dengan memadukan silika dan salisilat untuk mempelajari pengambilan metilen biru dengan penyaringan termodifikasi asam salisilat dengan berbagai parameter.

2. Metode Penelitian

Alat dan bahan

Alat yang digunakan adalah peralatan gelas laboratorium, magnetic stirrer, pH universal, kertas saring halus, Neraca analitik (Mettler-200), Spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu) dan Fourier Transform Infra Red (FTIR) shimadzu prestige 21. Bahan yang digunakan adalah metilen biru (Merck), asam salisilat (Merck), silika G60 (Merck), HCl 37%, NaOH (Merck) dan akuades.

Pengambilan Metilen Biru

Pengambilan metilen biru dilakukan dengan membandingkan empat macam media yaitu kertas saring, kertas saring-silika, kertas saring-asam salisilat dan kertas saring-silika-asam salisilat.

Pembuatan Paduan Silika- Asam Salisilat

Silika sebanyak 5 mg diratakan di atas kertas saring, kemudian dialirkan asam salisilat ke atas kertas saring yang telah dilapisi silika.

Studi Adsorpsi

Studi adsorpsi meliputi variasi pH, variasi konsentrasi asam salisilat dan variasi konsentrasi metilen biru. Filtrat hasil penyaringan diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis, sedangkan silika-asam salisilat diatas kertas saring dikeringkan untuk dilanjutkan pada proses desorpsi

Studi Desorpsi

Studi desorpsi meliputi variasi pH dan waktu kontak. Proses desorpsi menggunakan silika-asam salisilat hasil

adsorpsi yang dimasukkan ke dalam cawan petri dengan variasi pH dan waktu kontak. Hasil desorpsi didekantasi untuk selanjutnya diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Karakterisasi Paduan Silika-Asam Salisilat

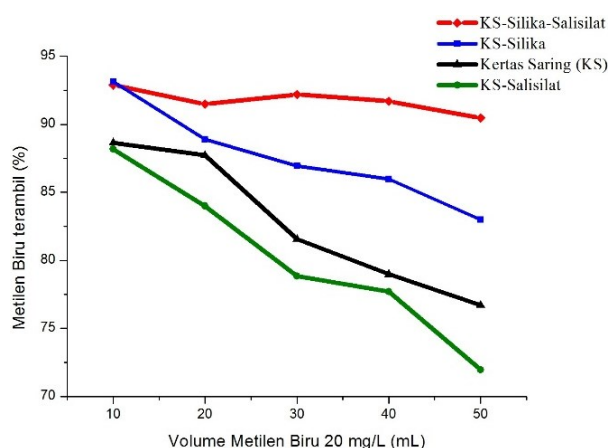
Filtrat dari asam salisilat yang menetes setelah kontak dengan silika serta hasil desorpsi diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis, sedangkan hasil lapisan silika-asam salisilat di atas kertas saring sebelum adsorpsi dan setelah adsorpsi dikeringkan untuk dianalisis dengan menggunakan FTIR.

3. Hasil dan Pembahasan

Pengambilan Metilen Biru

Pengambilan metilen biru membandingkan empat media yaitu kertas saring, kertas saring-silika, kertas aring-asam salisilat dan kertas saring-silika-asam salisilat. Perbandingan empat macam media ini bertujuan untuk melihat kemampuan yang paling baik dalam pengambilan metilen biru.

Berdasarkan gambar 1 paduan silika-asam salisilat dapat mengambil metilen biru lebih banyak dibandingkan ketiga media lainnya. Pengambilan metilen biru pada kertas saring-silika-asam salisilat memiliki selisih sebesar 13,3% dengan menggunakan kertas saring saja, sedangkan dengan penambahan asam salisilat sebesar 17,66 % dan kertas saring-silika sebesar 7,52%. Selisih metilen biru yang teradsorpsi menunjukkan adanya peningkatan kemampuan adsorpsi dengan penggunaan silika dan asam salisilat untuk adsorpsi metilen biru. Pengambilan metilen biru dengan berbagai cara seperti pada gambar 1 menunjukkan pengambilan metilen biru dengan menggunakan kertas saring-silika-asam salisilat paling baik untuk pengambilan metilen biru. Paduan kertas saring-silika-asam salisilat digunakan untuk pengambilan metilen biru dengan berbagai parameter.

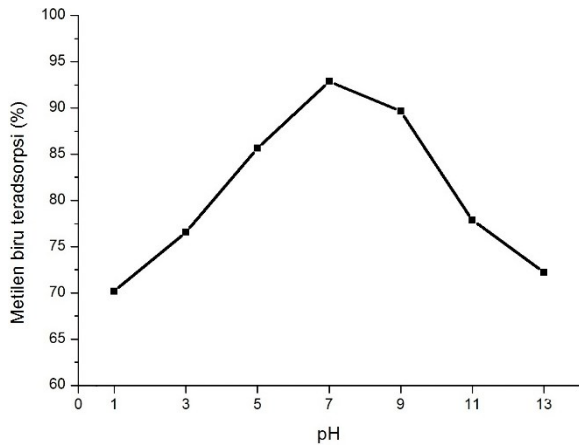


Gambar 1. Pengaruh volume metilen biru 20 mgL⁻¹ terhadap persentase metilen biru yang terambil

Studi Adsorpsi metilen biru dengan kertas saring-silika-asam salisilat

Variasi pH

Variasi pH bertujuan untuk melihat pengaruh pH dalam pengambilan metilen biru.

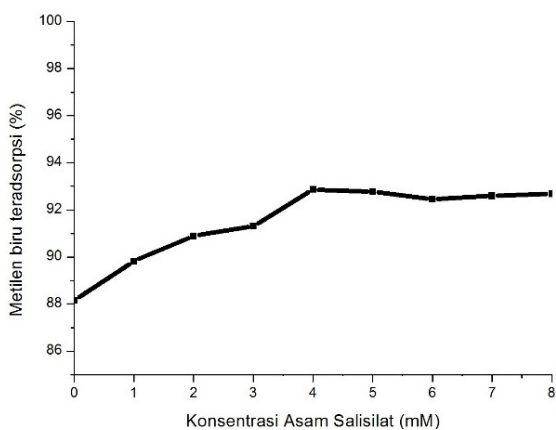


Gambar 2. Pengaruh pH terhadap persentase metilen biru yang teradsorpsi

Kemampuan adsorpsi metilen biru menurun pada pH lebih dari 7 seperti terlihat pada gambar 2. Pengambilan metilen biru paling tinggi yaitu sebesar 92,89% pada pH 7 hal ini dikarenakan pada pH netral metilen biru dapat dengan mudah berikatan dengan asam salisilat. Penurunan metilen biru yang terambil disebabkan adanya H⁺ pada pH asam mengakibatkan persaingan antara ion H⁺ dari asam dengan muatan positif dari metilen biru untuk berikatan, sedangkan penurunan metilen biru yang terambil pada kondisi basa disebabkan adanya OH⁻ dan gugus COO⁻ dari asam salisilat yang menyebabkan adanya kompetisi untuk berikatan dengan metilen biru [7].

Variasi Konsentrasi Asam Salisilat

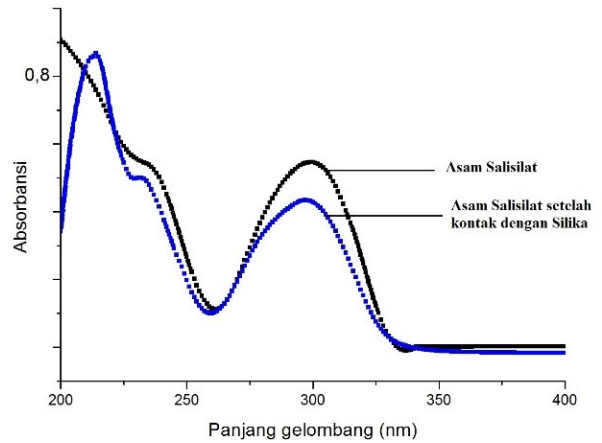
Konsentrasi asam salisilat yang digunakan yaitu 0–8 mM. Asam salisilat memiliki gugus aktif COO⁻ sehingga asam salisilat dapat berikatan dengan metilen biru yang bersifat kation. Gambar 3 menunjukkan adsorpsi tertinggi metilen biru yaitu pada konsentrasi asam salisilat 5 mM metilen biru dapat teradsorpsi 92,89%.



Gambar 3. Pengaruh konsentrasi asam salisilat terhadap persentase metilen biru teradsorpsi

Asam salisilat dan metilen biru akan mengalami interaksi elektrostatis diantara dua muatan yang berlawanan antara kation metilen biru dengan anion yang berasal dari asam salisilat [8].

Untuk melihat asam salisilat telah terikat pada silika dilakukan pengujian spektra UV-Vis dari asam salisilat sebelum dan sesudah kontak dengan silika.

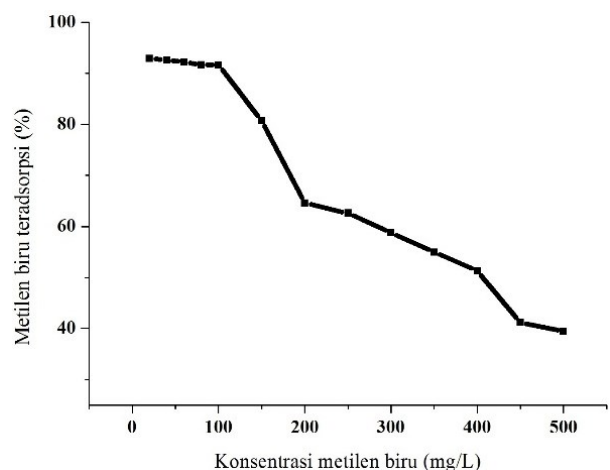


Gambar 4. Spektra UV-Vis asam salisilat dan asam salisilat setelah kontak dengan silika

Penurunan absorbansi seperti pada gambar 4 menunjukkan penurunan konsentrasi asam salisilat setelah kontak dengan silika, hal ini menunjukkan adanya asam salisilat yang tertinggal di silika, sehingga dapat dipastikan di permukaan silika terdapat asam salisilat.

Variasi Konsentrasi Metilen Biru

Variasi konsentrasi metilen biru bertujuan untuk melihat kemampuan pengambilan metilen biru dengan paduan silika-asam salisilat dalam kertas saring. Selain itu, variasi konsentrasi metilen biru bertujuan untuk melihat kapasitas adsorpsi maksimum dari adsorben.



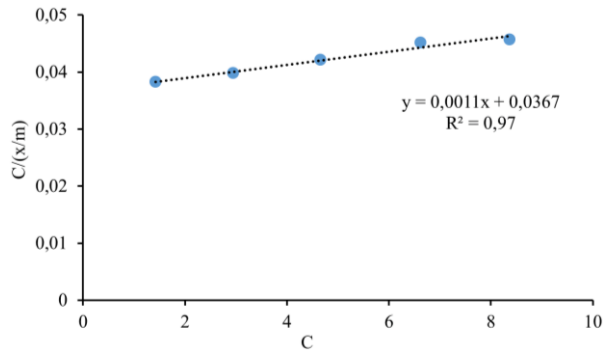
Gambar 5. Pengaruh variasi konsentrasi metilen biru terhadap persentase metilen biru yang teradsorpsi

Gambar 5 menunjukkan metilen biru teradsorpsi paling tinggi pada konsentrasi 20 mgL⁻¹ yaitu sebesar 92,89%. Variasi konsentrasi metilen biru 20, 40, 60, 80 dan 100 mgL⁻¹ dapat mengadsorpsi metilen biru lebih dari 90%, sedangkan pada konsentrasi metilen biru lebih

dari 100 mgL⁻¹ metilen biru mengalami penurunan adsorpsi.

Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi paduan silika-asam salisilat diasumsikan mengikuti pola isoterm Langmuir. Isoterm Langmuir diperoleh dengan membuat kurva $c/(x/m)$ sehingga diperoleh slope $1/(\frac{x}{m})_{max}$ dan intersept yaitu $1/(\frac{x}{m})_{max} \cdot a$ seperti pada gambar 6.

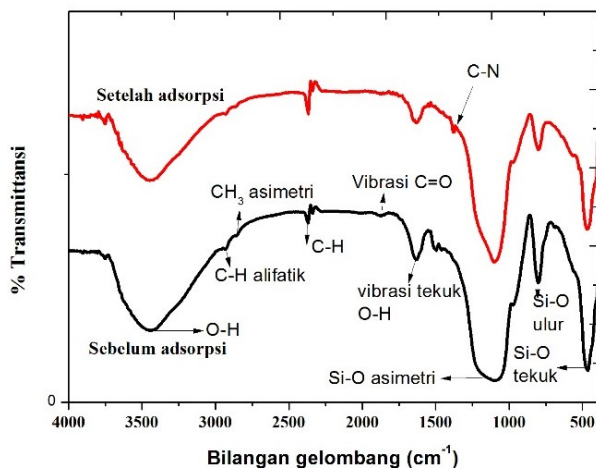


Gambar 6. Isoterm adsorpsi Langmuir me-tilen biru dengan paduan silika-asam salisilat

Kapasitas adsorpsi maksimum sebesar 909,09 mg/g yang menunjukkan jumlah maksimum metilen biru yang dapat teradsorpsi pada paduan silika-asam salisilat sebesar 909,09 mg/g. Nilai a sebesar 0,02 dan koefisien korelasi (R²) sebesar 0,97. Model isoterm Langmuir membentuk lapisan monolayer yang menunjukkan bahwa situs aktif pada adsorben hanya dapat mengadsorpsi satu molekul adsorbat saja [9].

Analisis FTIR

Hasil analisis FT-IR menunjukkan adanya silika dan asam salisilat yang ditunjukkan dengan gugus fungsi pada bilangan gelombang tertentu.



Gambar 7. Hasil analisis FTIR sebelum adsorpsi dan setelah adsorpsi

Pita serapan 470,63 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi tekuk Si-O-Si, pita serapan 802,39 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur simetri Si-O, pita serapan 1103,28 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur asimetri Si-O, pita serapan 1381,71 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi C-N, pita serapan 1635,34 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi tekuk OH, pita serapan

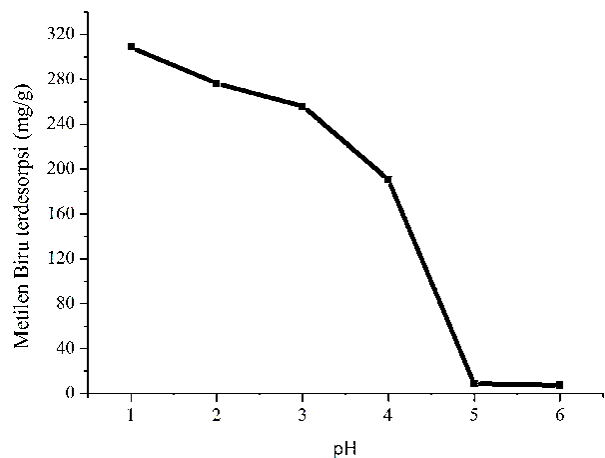
1851,66 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi C=O, pita serapan pita serapan 2368,59 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi C-H, pita serapan 2862,36 cm⁻¹ menunjukkan adanya CH₃ asimetri, pita serapan 2931,80 cm⁻¹ menunjukkan adanya C-H alifatik, pita serapan 3417,86 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi OH dari silanol [10].

Spektra FTIR pada Gambar 7 setelah adsorpsi menunjukkan adanya serapan baru pada bilangan gelombang 1381,71 cm⁻¹ yang berasal dari vibrasi C-N metilen biru.

Studi Desorpsi

Variasi pH

Hasil desorpsi pH 1-6 berturut-turut sebesar 308,59; 276,37; 256,08; 190,45; 8,82, dan 7,2 mg/g.

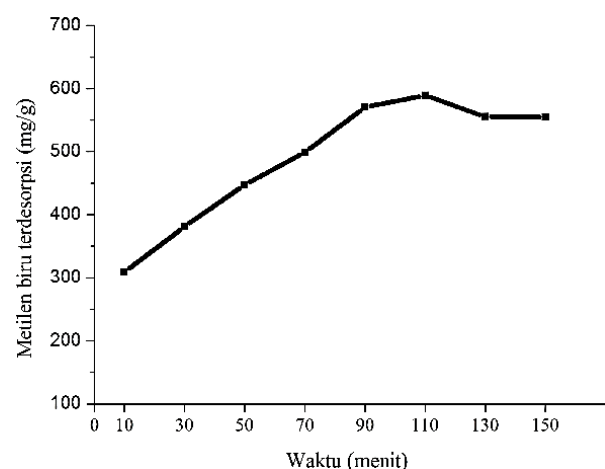


Gambar 8. Pengaruh pH terhadap metilen biru yang terdesorpsi

Gambar 8 menunjukkan bahwa sema-kin rendah pH atau semakin asam maka metilen biru yang terdesorpsi akan semakin besar.

Variasi Waktu Desorpsi

Waktu desorpsi yang digunakan yaitu 10-150 menit dengan menggunakan HCl sebagai agen pendesorpsi.



Gambar 9. Pengaruh waktu kontak terhadap metilen biru yang terdesorpsi

Gambar 9 menunjukkan kemampuan desorpsi menurun pada waktu lebih dari 110 menit dimungkinkan

tidak terjadi lagi kesetimbangan sehingga H^+ yang terikat pada adsorben terlepas kembali [11].

4. Kesimpulan

Paduan silika-asam salisilat dapat menaikkan persentase adsorpsi metilen biru, hasil adsorpsi menunjukkan pada pH 7 metilen biru teradsorpsi paling besar yaitu 92,89 %, sedangkan variasi konsentrasi asam salisilat yang paling baik untuk pengambilan metilen biru yaitu pada 5 mM dan variasi konsentrasi metilen biru menunjukkan semakin banyak partikel adsorbat maka persentase metilen biru teradsorpsi semakin menurun. Hasil desorpsi menunjukkan pada pH 1 mampu mendesorpsi hingga 308,9 mg/g, sedangkan pada waktu kontak 110 menit desorpsi maksimum metilen biru sebesar 589,61 mg/g.

5. Daftar Pustaka

- [1] Sulistias Mustika, Abdul Haris, Nor Basid Adiwibawa Prasetya, Kajian Metode Elektrofotokatalisis, Elektrolisis dan Fotokatalisis pada Dekolorisasi Larutan Zat Warna Remazol Black B yang Mengandung Ion Logam Cu^{2+} , *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 16, 1, (2013) 17-22
- [2] Arthias Cita Febriyani, Rum Hastuti, Abdul Haris, Kajian Metode Elektrofotokatalisis, Elektrolisis dan Fotokatalisis pada Dekolorisasi Larutan Zat Warna Remazol Brilliant Orange 3R yang Mengandung Ion Logam Cu^{2+} , *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 15, 1, (2012) 7-12
- [3] E.-S.Z. El-Ashtoukhy, Y.O Fouad, Liquid-liquid extraction of methylene blue dye from aqueous solutions using sodium dodecylbenzenesulfonate as an extractant, *Alexandria Engineering Journal*, 54, (2015) 77-81 [10.1016/j.aej.2014.11.007](http://dx.doi.org/10.1016/j.aej.2014.11.007)
- [4] Reza S. Razmara, Ali Daneshfar, Reza Sahrai, Determination of methylene blue and sunset yellow in wastewater and food samples using salting-out assisted liquid-liquid extraction, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 17, 3, (2011) 533-536 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2010.10.028>
- [5] Hekun Han, Wei Wei, Zhifeng Jiang, Junwei Lu, Jianjun Zhu, Jimin Xie, Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, Supplement C, (2016) 539-549 <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.056>
- [6] W. H. Rahmanto, Muhammad Asy'ari, Sel Elektrolisis 3-Kompartemen untuk Ekstraksi Magnesium dan Sulfat dari Sistem Larutan $MgSO_4-KCl-H_2O$, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 9, 1, (2006)
- [7] M. Soniya, G. Muthuraman, Comparative study between liquid-liquid extraction and bulk liquid membrane for the removal and recovery of methylene blue from wastewater, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30, (2015) 266-273 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2015.05.032>
- [8] Reza Hosseinzadeh, Khatereh Khorsandi, Maryam Jahanshahi, Combination photodynamic therapy of human breast cancer using salicylic acid and methylene blue, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 184, Supplement C,

(2017) 198-203
<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.05.008>

- [9] Yasemin Bulut, Haluk Aydın, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194, 1, (2006) 259-267 <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.032>
- [10] Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, David J. Kiemle, David L. Bryce, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5 ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 1991.
- [11] Shofi Dwika Adha, Danar Purwonugroho, Rachmat Triandi Tjahjanto, Pengaruh Konsentrasi Larutan HNO_3 dan Waktu Kontak Terhadap Desorpsi Kadmium(II) yang Terikat Pada Biomassa *Azolla Microphylla-Sitrat*, *Jurnal Ilmu Kimia Universitas Brawijaya*, 1, 1, (2015) 636-642