

Adsorpsi Zat Warna Kristal Violet Menggunakan Limbah Kulit Singkong (*Manihot esculenta*)

Adsorption of Crystal Violet Dye Using The Cassava Peel Waste (Manihot esculenta)

Heni Irawati, Nurul Hidayat Aprilita, dan Eko Sugiharto

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia.
Email: heni.chemistry13@gmail.com

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang pemanfaatan limbah kulit singkong sebagai biosorben untuk mengadsorpsi zat warna kristal violet dengan sistem batch. Penelitian diawali dengan pembuatan biosorben kulit singkong yang dikarakterisasi dengan spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FTIR) untuk mengetahui gugus fungsi, Scanning Electron Microscope (SEM) untuk mempelajari morfologi permukaan biosorben dan Surface Area Analyzer (SAA) untuk mengetahui luas permukaan. Uji kemampuan adsorpsi biosorben kulit singkong terhadap zat warna kristal violet dilakukan pada berbagai variasi massa biosorben, pH larutan, waktu kontak dan konsentrasi awal kristal violet. Selanjutnya dilakukan studi kinetika, isoterm dan energi adsorpsi. Hasil karakterisasi FTIR sebelum adsorpsi zat warna kristal violet menunjukkan adanya gugus C-H, O-H, C-O dan C=O dari lignoselulosa yang terkandung dalam kulit singkong. Terdapat pergeseran bilangan gelombang setelah terjadinya adsorpsi pada gugus O-H dan C-O serta munculnya puncak baru gugus C-N dari zat warna kristal violet yang mengindikasikan adanya interaksi antara biosorben dengan zat warna kristal violet. Karakterisasi SEM menunjukkan morfologi permukaan biosorben yang heterogen dan memiliki luas permukaan $0,85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Pada konsentrasi awal zat warna kristal violet 100 mg L^{-1} sebanyak 20 mL diperoleh keadaan optimum massa biosorben 0,10 g, pH 7 dan waktu kontak 210 menit dengan kapasitas adsorpsi $19,41 \text{ mg g}^{-1}$. Kinetika adsorpsi zat warna kristal violet pada biosorben kulit singkong mengikuti persamaan kinetika orde dua semu dengan laju reaksi sebesar $2,26 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ menit}^{-1}$. Tipe isoterm yang sesuai yaitu tipe isoterm Freundlich dan berlangsung secara kemisorpsi dengan energi adsorpsi sebesar $22,38 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Kata kunci: *Limbah kulit singkong, Kristal violet, Adsorpsi*

Abstract

Adsorption of crystal violet dye using cassava peel waste under batch system had been done. Biosorbent was prepared from cassava peel. The biosorbent was characterized by spectrophotometer FTIR to determine the functional group. SEM and SAA were respectively performed to study surface morphology of biosorbent and the surface area. The assay of adsorption of cassava peel biosorbent toward crystal violet dye was performed at various mass of biosorbent, pH solution, contact time and the initial concentration of crystal violet dye. The study of kinetics, isotherm and adsorption energy were then carried out. The FTIR spectra showed that the biosorbent had the functional groups of C-H, O-H, C-O and C=O from lignocellulose contained in cassava peel before contacting with the crystal violet dye. The chemical shift of O-H and C-O and the presence of new peak of C-N happened due to the interaction between biosorbent and crystal violet dye. The characterization of SEM showed that the surface morphology of biosorbent was heterogen with the surface area of $0.85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The optimum adsorption of crystal violet dye by cassava peel waste was obtained at pH of 7, biosorbent mass of 0.10 g and contact time at 210 min with the adsorption capacity of 19.41 mg g^{-1} at its initial concentration of 100 mg L^{-1} and its volume of 20 mL. The adsorption

kinetics was in good agreement with pseudo-second-order kinetic model with the reaction rate of $2.26 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. The equilibrium data was best fitted to the Freundlich isotherm with adsorption energy was 22.38 kJ/mol, indicating the chemisorption was carried out.

Keywords: *Cassava peel waste, Crystal violet, Adsorption*

1. Pendahuluan

Zat warna merupakan salah satu bahan yang sering digunakan pada suatu proses industri. Banyaknya permintaan terhadap zat warna di antaranya berasal dari industri tekstil, kertas, kosmetik, plastik, makanan dan rokok. Selama ini penggunaan zat warna terbesar ada pada industri tekstil, oleh karena itu industri tekstil menjadi penyumbang limbah zat warna terbesar di perairan. Limbah tersebut berasal dari proses pewarnaan (*dyeing*) yaitu berupa zat warna yang larut dalam air.

Limbah zat warna umumnya memiliki sifat *non biodegradable* karena mengandung senyawa kompleks aromatik yang sulit diuraikan oleh mikroba. Selain itu limbah zat warna berbahaya bagi kesehatan manusia dan biota yang hidup di sekitar badan air yang tercemar. Liu dan Pan. (2012) menyatakan bahwa umumnya senyawa organik ini juga teratogenik (penyebab timbulnya kecacatan pada janin selama dalam kandungan), karsinogenik (penyebab kanker) dan mutagenik (penyebab mutasi gen) sehingga dapat menimbulkan ancaman serius bagi kesehatan manusia. Zat warna berbahaya yang umum digunakan di antaranya kristal violet.

Kristal violet merupakan salah satu pewarna yang digunakan dalam industri tekstil. Kristal violet juga diklasifikasikan sebagai molekul yang sulit dimetabolisme oleh mikroorganisme sehingga dapat bertahan dalam berbagai lingkungan (Ferreira dkk., 2015). Berbagai metode telah dikembangkan untuk menghilangkan zat warna dari air limbah, antara lain meliputi metode fotokatalisis, ekstraksi pelarut, filtrasi membran, pertukaran ion, elektrokimia, adsorpsi dan bioremoval. Namun, teknik adsorpsi dianggap sebagai *treatment* yang lebih efektif untuk mengatasi zat warna dalam air limbah karena tekniknya yang lebih sederhana, ekonomis dan ramah lingkungan (Zhou dkk., 2014). Saat ini, ada berbagai upaya dilakukan untuk menemukan adsorben alternatif dan berpotensi dari limbah kehutanan dan produk pertanian untuk mengatasi penggunaan keterbatasan adsorben komersial seperti karbon aktif untuk aplikasi industri (Kurniawan dkk., 2011). Beberapa contoh limbah pertanian yang digunakan untuk mengadsorpsi berbagai zat warna adalah ampas tebu (Ferreira dkk., 2015); sekam padi (Masoumi dkk., 2016); kulit jeruk (Khaled dkk., 2009) dan kulit pisang (Amela dkk., 2012). Penggunaan kulit singkong sebagai biosorben merupakan alternatif pengolahan limbah zat warna karena biayanya relatif murah dan mudah diperoleh.

Singkong (*Manihot esculenta*) merupakan komoditas penting di Indonesia dan biasa dikonsumsi di daerah pedesaan dan juga digunakan dalam aplikasi industri sebagai bahan baku makanan tradisional, *snack* dan tepung tapioka. Industri-industri ini menghasilkan limbah padat kulit singkong dalam jumlah besar yang langsung dibuang ke lingkungan. Beberapa kelompok penelitian telah berhasil mengkonversi kulit singkong menjadi karbon aktif (Sudaryanto dkk., 2006). Namun, konsumsi energi yang tinggi dalam pembuatannya menjadi karbon aktif tidak layak dari perspektif ekonomi. Hal ini menyebabkan perlu adanya metode alternatif yang lebih praktis dalam memanfaatkan kulit singkong sebagai biosorben. Proses pembuatan biosorben dari kulit singkong yang lebih sederhana, mudah, tanpa menggunakan energi dan bahan kimia yang kurang ramah lingkungan telah dilakukan oleh Kosasih dkk. (2010) dan Kurniawan dkk. (2011). Kulit singkong dijadikan sebagai biosorben karena mengandung lignoselulosa yang berpotensi untuk mengadsorpsi limbah kationik (Kosasih dkk., 2010). Lignoselulosa adalah sebutan umum untuk bahan yang terdiri atas hemiselulosa, selulosa dan lignin. Menurut Horsfall dkk. (2006) gugus fungsional utama pada permukaan material lignoselulosa adalah hidroksil, aldehid, karboksilat dan gugus siano. Ferreira dkk. (2015) telah melakukan penelitian dengan menggunakan bahan lignoselulosa dari ampas tebu untuk mengadsorpsi kristal violet. Oleh karena itu, bahan lignoselulosa merupakan salah satu biosorben yang paling sering dimanfaatkan karena ketersediaannya yang cukup besar dan murah. Beberapa contoh penelitian lainnya yang telah memanfaatkan limbah kulit singkong di antaranya

adalah Kosasih dkk. (2010) untuk adsorpsi logam Cu, Kurniawan dkk. (2011) untuk adsorpsi logam Ni, serta Schwantes dkk. (2015) untuk adsorpsi logam Cr. Limbah kulit singkong belum dimanfaatkan untuk adsorpsi zat warna kristal violet. Hal ini yang menjadikan alasan penulis memanfaatkan limbah kulit singkong tersebut sebagai biosorben alternatif untuk adsorpsi zat warna kristal violet dalam limbah perairan.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah pertanian berupa kulit singkong yang diperoleh di daerah Desa Sinduadi, Mlati, Sleman. Bahan lainnya yang digunakan dalam penelitian ini adalah zat warna kristal violet atau 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N,N-dimetil-anilin ($C_{25}N_3H_{30}Cl$), kalium bromida (KBr), asam sitrat dihidrat ($H_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$), natrium sitrat dihidrat ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$), natrium dihidrogen fosfat (NaH_2PO_4), dinatrium monohidrogen fosfat (Na_2HPO_4) dan asam sulfat (H_2SO_4) dari Merck serta akuabides.

2.2 Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas laboratorium, lumpang dan mortar, oven, *Centrifuge* (IEC Agimatic-N), Spektrofotometer UV-Vis (Spectronic 200), Spektrofotometer Inframerah (Shimadzu Prestige 21), pH meter (Mettler Teledo), ayakan 100 mesh, *shaker* (Marius), neraca analitik (Mettler AE 100), *Scanning Electron Microscope* (JEOL JSM-6510LA), dan *Surface Area Analyzer* (Quadrasorb-SI-4-Kr/MP Quantachrome USA).

2.3 Prosedur

Pembuatan biosorben

Pembuatan biosorben mengikuti penelitian yang telah dilakukan oleh Kosasih dkk. (2010) dan Kurniawan dkk. (2011). Kulit singkong yang diperoleh dibersihkan dari kotoran dan dicuci dengan air bersih kemudian dipisahkan dari kulit terluarnya yang berwarna coklat (epidermis) dan diambil kulit bagian dalamnya yang berwarna putih (endodermis). Proses pencucian diulangi lagi sampai bersih dan dikeringkan di bawah sinar matahari selama kurang lebih 2 hari. Kulit singkong yang sudah kering dipotong-potong menjadi ukuran kecil dan dilakukan pengeringan kembali menggunakan oven pada suhu $100\text{ }^{\circ}C$ selama 24 jam. Kulit singkong selanjutnya digerus dan diayak dengan ayakan 100 mesh. Hasil ayakan yang diperoleh berupa serbuk kulit singkong yang siap digunakan sebagai biosorben.

Karakterisasi biosorben kulit singkong

Analisis morfologi permukaan biosorben kulit singkong dilakukan dengan menggunakan SEM. Tujuan dari analisis ini untuk mengetahui morfologi permukaan yang karakteristik dari biosorben kulit singkong. Analisis SEM dilakukan pada voltase 10 kV dengan perbesaran 100 dan 1000 kali pada morfologi permukaan. Serbuk kulit singkong yang telah dikeringkan dilekatkan pada *sample holder* yang terbuat dari logam. Sampel dilekatkan dengan bantuan selotip konduktif. Setelah ditempel selotip konduktif maka serbuk ditebarkan pada permukaan selotip dan sisa serbuk yang tidak dapat menempel harus dibersihkan sehingga tidak mengganggu alat vakum dalam SEM ketika analisis berlangsung. Kemudian sampel beserta tempatnya dimasukkan ke dalam alat SEM.

Biosorben kulit singkong sebelum dan setelah mengadsorpsi zat warna kristal violet dilakukan karakterisasi menggunakan spektrofotometer inframerah. Tujuan dari analisis ini untuk mengidentifikasi gugus fungsional, serapan karakteristik biosorben kulit singkong dan mengetahui ada tidaknya interaksi setelah proses adsorpsi berdasarkan pergeseran bilangan gelombang. Preparasi sampel dilakukan dengan menyiapkan serbuk kulit singkong sebanyak 2 mg dihomogenkan dengan 200 mg serbuk KBr (perbandingan 1%). Campuran ini kemudian dibentuk

pelet dengan diberi tekanan hingga 2000 psi. Pelet tipis dan transparan ini kemudian diletakkan pada sel di dalam instrumen FTIR, kemudian dilakukan analisis pada bilangan gelombang 4000–500 cm^{-1} .

Kajian adsorpsi

Kajian adsorpsi dipelajari dengan variasi massa biosorben, pH, waktu kontak dan konsentrasi awal adsorbat. Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch*. Larutan kristal violet 100 mg L^{-1} sebanyak 20 mL disiapkan dalam 4 buah botol. Masing-masing botol dimasukkan biosorben dengan variasi massa 0,05; 0,10; 0,15 dan 0,20 g. Campuran digojok dengan menggunakan *shaker* selama 180 menit pada suhu kamar. Setelah proses penggojokan selesai, campuran dipisahkan dengan cara mengendapkan biosorben menggunakan sentrifus pada kecepatan 5000 rpm selama 10 menit. Filtrat hasil pemisahan diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 600 nm kemudian ditentukan kapasitas adsorpsinya.

Sebanyak 0,10 g biosorben dimasukkan ke dalam masing-masing wadah botol yang berisi 20 mL larutan kristal violet 100 mg L^{-1} dengan pH larutan yang bervariasi yaitu yang dijaga dengan buffer pH 3, 4, 5, 6, 7, 8 dan 9. Campuran digojok dengan menggunakan *shaker* selama 180 menit pada suhu kamar. Setelah proses penggojokan selesai, langkah selanjutnya mengikuti prosedur pada variasi massa biosorben.

Sebanyak 0,10 g biosorben dimasukkan ke dalam masing-masing wadah botol yang berisi 20 mL larutan kristal violet 100 mg L^{-1} dengan pH optimum. Campuran digojok menggunakan *shaker* dengan variasi waktu kontak selama 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 dan 300 menit pada suhu kamar. Setelah proses penggojokan selesai, langkah selanjutnya mengikuti prosedur pada variasi massa biosorben.

Sebanyak 0,10 g biosorben dimasukkan ke dalam masing-masing wadah botol yang berisi 20 mL larutan kristal violet dengan variasi konsentrasi 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 dan 1000 mg L^{-1} pada pH optimum. Campuran digojok menggunakan *shaker* dengan waktu kontak optimum pada suhu kamar. Setelah proses penggojokan selesai, langkah selanjutnya mengikuti prosedur pada variasi massa biosorben.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Preparasi Biosorben Kulit Singkong

Preparasi awal dilakukan dengan membersihkan kulit singkong kemudian dikeringkan untuk mengurangi kandungan air. Kandungan air yang terlalu tinggi berpengaruh terhadap penurunan mutu biosorben kulit singkong. Kulit singkong yang sudah kering digerus dan diayak dengan ayakan 100 mesh. Ukuran 100 mesh dipilih karena memberikan kapasitas adsorpsi yang tinggi. Secara teoritis efisiensi penyerapan akan semakin meningkat dengan semakin kecilnya ukuran partikel. Hal ini menyebabkan bertambahnya luas permukaan adsorben, sehingga ion-ion akan lebih banyak terserap pada permukaan biosorben tersebut (Demirbas dkk., 2005). Kurniawan dkk. (2011) melakukan variasi ukuran partikel biosorben dari kulit singkong dengan variasi ukuran 125-177 μm , 177-250 μm dan 250-500 μm , sehingga diperoleh ukuran partikel optimum 125-177 μm atau senilai dengan 120-80 mesh.

Tabel 1. Komposisi lignoselulosa kulit singkong

Komponen	Konsentrasi (%)
Hemiselulosa	37,86
Selulosa	13,75
Lignin	9,14

Tabel 1 menunjukkan bahwa komponen utama penyusun kulit singkong adalah hemiselulosa, selulosa dan lignin dengan kandungan hemiselulosa yang paling tinggi. Tiga komponen tersebut lebih sering dikenal dengan istilah lignoselulosa. Menurut Horsfall dkk. (2006) bahwa limbah

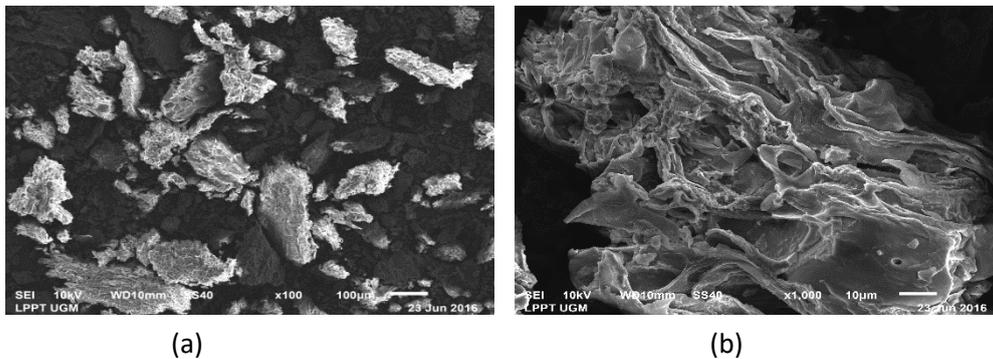
pertanian yang mengandung lignoselulosa memiliki gugus hidroksil, aldehid, karboksilat dan gugus siano yang dapat digunakan sebagai biosorben.

3.2 Karakteristik Biosorben Kulit Singkong

Morfologi permukaan biosorben kulit singkong

Gambar 1 menegaskan karakteristik heterogenitas dan kompleksitas permukaan kulit singkong. Hasil analisis morfologi permukaan biosorben kulit singkong menggunakan SEM juga menunjukkan bahwa permukaan kulit singkong tidak berpori. Permukaan biosorben kulit singkong tampak berserat dengan struktur yang tidak teratur dan heterogen. Pada permukaan bahan terdapat retak yang dapat diamati menunjukkan banyaknya daerah dangkal sehingga mendukung dalam proses adsorpsi. Hasil SEM biosorben kulit singkong yang diperoleh serupa dengan yang telah dilaporkan oleh Kurniawan dkk. (2011), Awokoya dkk. (2016) dan Schwantes dkk. (2015) bahwa morfologi permukaan kulit singkong tidak berpori dan heterogen. Permukaan yang tidak berpori mengakibatkan rendahnya luas permukaan yang dibuktikan dengan hasil analisis dengan SAA.

Karakterisasi morfologi permukaan biosorben kulit singkong dilakukan menggunakan SEM untuk mengetahui kondisi permukaan biosorben kulit singkong. Morfologi permukaan kulit singkong ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Morfologi permukaan kulit singkong pada perbesaran (a) 100x dan (b) 1.000x

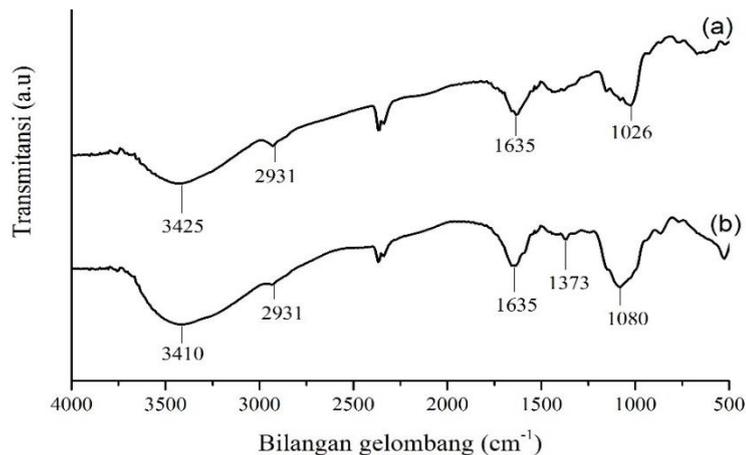
Analisis luas permukaan dengan SAA

Hasil SEM didukung dengan hasil analisis luas permukaan menggunakan SAA. Berdasarkan hasil SAA menunjukkan bahwa biosorben kulit singkong memiliki luas permukaan sebesar $0,85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Kosasih dkk. (2010) juga melakukan penelitian dengan menggunakan kulit singkong dan diperoleh hasil luas permukaan sebesar $3,72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Hal ini membuktikan bahwa kulit singkong memiliki luas permukaan relatif rendah dikarenakan permukaannya yang tidak berpori dan telah ditunjukkan dengan hasil analisis morfologi menggunakan SEM.

Analisis gugus fungsi biosorben dengan FTIR

Spektra FTIR biosorben kulit singkong sebelum dan setelah mengadsorpsi zat warna kristal violet dapat dilihat pada Gambar 2. Spektra FTIR pada Gambar 2 (a) adalah spektra biosorben kulit singkong sebelum mengadsorpsi kristal violet. Gambar 2 (a) menjelaskan bahwa terdapat pita serapan di daerah 3425 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi ulur dari gugus hidroksil (O-H). Pita serapan sekitar 2931 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi gugus alkil (C-H) yang merupakan kerangka pembangunan struktur lignoselulosa. Diperkuat pula oleh gugus eter (C-O) vibrasi ulur pada bilangan gelombang sekitar 1026 cm^{-1} yang merupakan penghubung rantai karbon dalam senyawa lignoselulosa pada biosorben kulit singkong. Pada daerah serapan tersebut juga merupakan pita serapan C-O dari karboksilat. Selanjutnya daerah bilangan gelombang 1635 cm^{-1} menunjukkan

adanya vibrasi ulur C=C aromatis yang tumpang tindih dengan gugus karbonil (C=O) dari gugus asam karboksilat (COOH) yang merupakan kerangka pembangun hemiselulosa (Pavia dkk., 2001). Tabel 3.1 menunjukkan bahwa hemiselulosa merupakan komponen terbesar dalam material kulit singkong, sehingga gugus aktif pada kulit singkong yang dapat berperan sebagai penyerap zat warna kristal violet yaitu karboksil (COO⁻). Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Kosasih dkk. (2010) dan Kurniawan dkk. (2011). Sedangkan menurut Okoro dan Okoro (2011) limbah pertanian mengandung selulosa, hemiselulosa dan lignin yang memiliki gugus fungsional hidroksil (-OH) melimpah sehingga dapat mengikat kation dari larutan.



Gambar 2. Spektra FTIR (a) biosorben kulit singkong dan (b) biosorben kulit singkong mengadsorpsi zat warna kristal violet

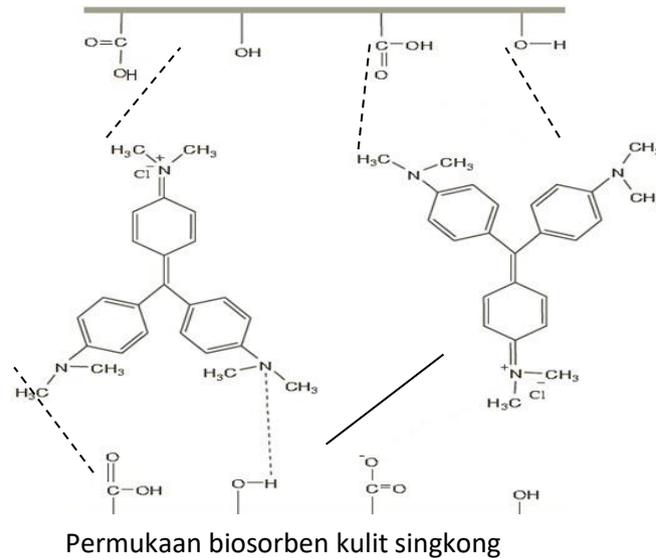
Spektra FTIR biosorben kulit singkong setelah mengadsorpsi kristal violet dapat dilihat pada Gambar 2 (b). Spektra ini menunjukkan adanya pergeseran bilangan gelombang gugus hidoksil (O-H) di daerah 3425 cm⁻¹ menjadi 3410 cm⁻¹ dan daerah puncak bilangan gelombang C-O dari karboksilat (COOH) pada 1026 cm⁻¹ bergeser menjadi 1080 cm⁻¹. Pergeseran puncak bilangan gelombang yang terjadi sesuai dengan yang dilakukan oleh Saha dkk. (2012) dan Sun dkk. (2016). Selain itu muncul puncak baru di daerah bilangan gelombang 1373 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur C-N dari struktur kristal violet (Sun dkk., 2016). Pergeseran bilangan gelombang dan munculnya puncak baru pada spektra FTIR mengindikasikan bahwa kristal violet telah terserap pada permukaan biosorben kulit singkong. Kemungkinan interaksi yang terjadi ditunjukkan pada Gambar 3. Gambar 3 menunjukkan adanya interaksi antara situs aktif di permukaan biosorben dengan kristal violet. Permukaan biosorben yang heterogen juga memungkinkan terjadinya proses adsorpsi dengan beberapa mekanisme interaksi. Setiap gugus fungsional di permukaan adsorben memiliki kemampuan mengadsorpsi yang berbeda-beda.

Terdapat 4 jenis kemungkinan mekanisme interaksi yang terjadi antara situs aktif di permukaan biosorben dengan kristal violet di antaranya adalah ikatan kovalen, gaya elektrostatis van der Waals, ikatan hidrogen dan interaksi π - π . Pertama, ikatan kovalen terjadi karena adanya pemakaian bersama pasangan elektron antara gugus karboksilat (COO⁻) dari lignoselulosa dengan N⁺ dari kristal violet sehingga terbentuk COO-KV pada permukaan biosorben. Ikatan kovalen terjadi antar senyawa nonlogam.

Kedua, gaya elektrostatis van der Waals ion kristal violet (KV⁺) dengan pasangan elektron tidak berikatan yang ada pada permukaan biosorben. Gaya elektrostatis van der Waals dapat juga terjadi antara kutub positif adsorbat dengan kutub negatif biosorben atau sebaliknya. Interaksi semacam ini juga dikenal sebagai gaya dipol-dipol. Gaya elektrostatis van der Waals lebih lemah daripada ikatan kovalen.

Ketiga, ikatan hidrogen dapat terjadi antara atom H dari biosorben dengan atom N dari kristal violet atau antara atom O dari biosorben dengan atom H dari kristal violet. Interaksi semacam ini juga tergolong lemah.

Keempat, interaksi π - π terjadi karena adanya ikatan π pada cincin aromatis dari adsorben maupun adsorbat, sehingga terjadi interaksi π - π antara adsorben dengan adsorbat maupun antara adsorbat dengan adsorbat pada permukaan biosorben.



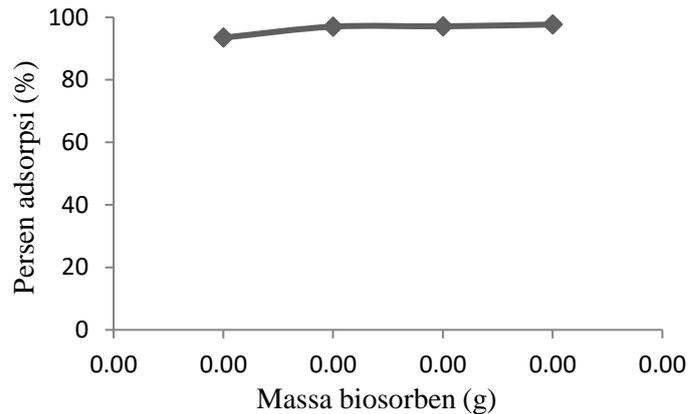
Gambar 3. Perkiraan interaksi ion kristal violet dengan gugus fungsi pada permukaan biosorben kulit singkong

Selama proses adsorpsi, gugus fungsional yang akan berikatan lebih kuat diisi terlebih dahulu oleh adsorbat. Ikatan kovalen (adsorpsi kimia) lebih kuat daripada adsorpsi secara fisika yang melibatkan ikatan hidrogen, gaya van der Waals dan interaksi π - π , oleh karena itu gugus fungsi COO^- akan diisi terlebih dahulu oleh adsorbat (KV^+) daripada ketiga mekanisme interaksi lainnya. Interaksi π - π antara adsorbat dengan adsorben maupun antar sesama adsorbat lebih bersifat fisik dan relatif lemah sehingga jika terjadi peningkatan temperatur dan konsentrasi, adsorpsi adsorbat oleh adsorben juga akan meningkat dengan membentuk lapisan pertama, kedua dan seterusnya menghasilkan lapisan *multilayer*. Adanya ikatan dan interaksi antara kristal violet dengan gugus aktif COO^- dan OH dari biosorben diperkuat dengan penelitian yang dilakukan oleh Masoumi dkk. (2016) dan Chakraborty dkk. (2011).

3.3 Kajian Adsorpsi

Pengaruh massa adsorben

Adsorpsi dilakukan dengan menggunakan metode *batch*. Kajian penentuan massa optimum adsorben dilakukan dengan menginteraksikan antara larutan zat warna kristal violet dengan biosorben kulit singkong pada berbagai variasi massa. Adapun variasi massa biosorben yang digunakan yaitu 0,05; 0,10; 0,15 dan 0,20 g dengan waktu kontak interaksi selama 180 menit. Setelah terjadi interaksi, selanjutnya dilakukan proses pemisahan campuran filtrat dan biosorben secara dekantasi. Filtrat yang diperoleh kemudian diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil pengukuran akan diperoleh data persentase adsorpsi setiap interaksi adsorbat dengan biosorben.



Gambar 4. Grafik pengaruh massa biosorben terhadap persen adsorpsi zat warna kristal violet.

Pengaruh massa biosorben terhadap persen adsorpsi kristal violet ditunjukkan pada Gambar 4. Secara umum, persen adsorpsi kristal violet semakin meningkat dari 93,48 menjadi 97,69%. Bertambahnya massa biosorben menyebabkan bertambahnya jumlah partikel biosorben sehingga meningkatkan luas permukaan biosorben. Oleh karena itu jumlah gugus aktif pada permukaan biosorben yang dapat menyerap kristal violet juga ikut meningkat sehingga menyebabkan meningkatnya persen adsorpsi kristal violet. Peningkatan persen adsorpsi sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Ahmad (2009) dan Oladipo dan Gazi (2014) yang menggunakan biosorben untuk mengadsorpsi kristal violet.

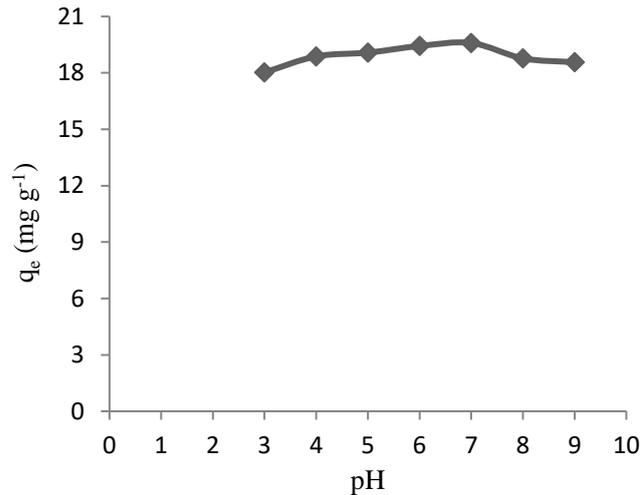
Kondisi optimum massa biosorben yang diperoleh 0,10 g dengan perolehan persen adsorpsi sebesar 97,00% karena pada massa 0,05 ke 0,10 g terjadi peningkatan adsorpsi meskipun tidak signifikan, sedangkan pada massa 0,15 dan 0,20 g persen adsorpsi yang diperoleh relatif sama. Selanjutnya dilakukan kajian pengaruh pH larutan untuk mengetahui pH optimum adsorpsi zat warna kristal violet.

Pengaruh pH adsorpsi

Pengaruh pH dari larutan zat warna kristal violet merupakan salah satu faktor penting dalam proses adsorpsi ion logam pada suatu biosorben. Kajian penentuan pH optimum dilakukan dengan menginteraksikan antara larutan zat warna kristal violet dengan biosorben kulit singkong pada berbagai variasi pH. Adapun variasi pH yang digunakan yaitu 3, 4, 5, 6, 7, 8 dan 9 dengan waktu kontak interaksi selama 180 menit dan konsentrasi larutan zat warna kristal violet 100 mg L^{-1} sebanyak 20 mL. Hasil pengukuran akan diperoleh data kapasitas adsorpsi (q_e) setiap interaksi adsorbat dengan biosorben.

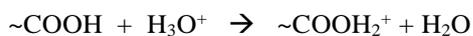
Hasil penelitian pengaruh pH larutan terhadap kapasitas adsorpsi (q_e) zat warna kristal violet dapat dilihat pada Gambar 5. Variasi adsorpsi ini dilakukan dari pH 3-9 karena pada pH lebih rendah dari 3 maka warna larutan kristal violet akan berubah menjadi warna ungu kebiruan, sedangkan bila adsorpsi dilakukan pada pH lebih tinggi dari 9 maka warna larutan kristal violet akan memudar dan semakin tidak berwarna (Sarma dkk., 2016). Saha dkk. (2012) menyatakan bahwa kristal violet mempunyai nilai pKa 0,8. Nilai ini sangat kecil sehingga kristal violet sangat mudah terionisasi menjadi bentuk kationik dalam air meskipun dalam suasana asam maupun basa.

Gambar 5 menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi meningkat dengan peningkatan pH larutan yang digunakan dan mencapai nilai optimum pada pH 7 dengan kapasitas adsorpsi sebesar $19,59 \text{ mg g}^{-1}$ dan kemudian turun kembali. pH optimum dipengaruhi oleh kondisi permukaan biosorben pada saat terjadi perubahan pH pada larutan.

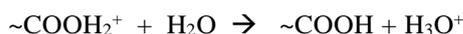


Gambar 5. Grafik pengaruh pH terhadap kapasitas adsorpsi zat warna kristal violet oleh biosorben kulit singkong

Tagliaferro dkk. (2011) menyatakan bahwa pH_{pzc} untuk biosorben dari kulit singkong adalah 6. Menurut Mimura dkk. (2010) pH_{pzc} (*point of zero charge*) didefinisikan sebagai pH permukaan biosorben pada saat bermuatan netral. Ketika pH larutan di bawah pH_{pzc} permukaan biosorben didominasi oleh muatan positif, sedangkan ketika pH larutan di atas pH_{pzc} permukaan biosorben akan bermuatan negatif sehingga kondisi permukaan biosorben menjadi lebih baik untuk adsorpsi zat warna kationik. Pada Gambar 5, perubahan hasil yang diperoleh tidak berbeda secara signifikan. Hal ini dikarenakan biosorben yang mengandung lignoselulosa selain memiliki gugus karboksil (COOH) juga terdapat gugus hidroksil (OH) yang melimpah. Pada pH 3-5 terjadi protonasi pada gugus COOH sehingga gugus COOH menjadi bermuatan positif.

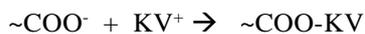
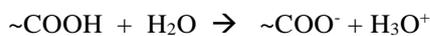


Dengan demikian, dimungkinkan pada pH 3-5 gugus COOH sulit mengadsorpsi kristal violet yang juga bermuatan positif karena akan terjadi tolakan elektrostatis. Sedangkan pada pH 6 sama dengan pH_{pzc} yang berarti permukaan biosorben bermuatan netral. Hal ini karena pada permukaan biosorben terjadi deprotonasi dari bermuatan positif menjadi netral:



Oleh karena itu, pada pH 3-6 diprediksi bahwa gugus OH yang berperan dalam proses adsorpsi kristal violet melalui interaksi van der Waals dan juga dapat melalui ikatan hidrogen antara atom H pada gugus OH biosorben dengan atom N pada kristal violet.

Pada pH 7 permukaan biosorben mengalami deprotonasi sehingga semakin banyak gugus karboksil yang terbentuk dan berikatan dengan ion kristal violet (KV^+).

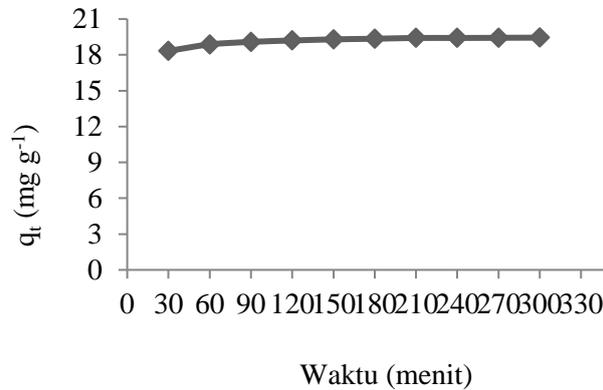


Pada pH lebih dari 7 terjadi penurunan adsorpsi dengan bertambahnya basa (OH^-). Hal ini disebabkan oleh bertambahnya OH^- yang dapat mengganggu proses adsorpsi sehingga terjadi persaingan adsorpsi antara gugus $\sim\text{COO}^-$ pada permukaan biosorben dengan OH^- untuk berikatan dengan ion kristal violet KV^+ (Saha dkk., 2012). Prediksi kemungkinan interaksi yang terjadi telah ditunjukkan pada Gambar 3.

Pengaruh waktu adsorpsi

Pengaruh waktu adsorpsi terhadap proses adsorpsi zat warna kristal violet dilakukan dengan cara menginteraksikan biosorben sebanyak 0,10 g dalam 20 mL larutan zat warna kristal violet 100 mg L⁻¹ dengan pH 7 pada berbagai variasi waktu interaksi 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270

dan 300 menit. Data kapasitas adsorpsi zat warna kristal violet yang teradsorpsi oleh biosorben kulit singkong pada berbagai variasi waktu kontak dapat ditunjukkan pada Gambar 6.



Gambar 6. Pengaruh waktu interaksi terhadap kapasitas adsorpsi zat warna kristal violet oleh biosorben kulit singkong

Gambar 6 menunjukkan bahwa secara umum seiring bertambahnya waktu interaksi terjadi peningkatan kapasitas adsorpsi (q_t) zat warna kristal violet oleh biosorben hingga waktu tertentu kemudian cenderung konstan. Berdasarkan Gambar 6 penyerapan zat warna kristal violet pada biosorben kulit singkong terjadi sangat cepat pada 30 menit pertama. Setelah itu, kapasitas adsorpsi zat warna kristal violet meningkat secara perlahan dan tidak lagi mengalami peningkatan yang signifikan (konstan). Kemampuan suatu biosorben untuk mengadsorpsi terbatas pada waktu tertentu karena permukaan biosorben yang telah jenuh tidak mampu lagi menyerap zat warna kristal violet meskipun waktu kontak terus ditingkatkan.

Waktu kesetimbangan interaksi zat warna kristal violet dengan biosorben tercapai pada menit ke-210 dengan kapasitas adsorpsi $19,41 \text{ mg g}^{-1}$. Waktu kesetimbangan interaksi perlu ditentukan untuk mengetahui interaksi optimum zat warna kristal violet pada biosorben kulit singkong. Secara teori, tercapainya waktu optimum ini menunjukkan telah tercapainya kesetimbangan dalam interaksi antara ion-ion kristal violet dengan gugus aktif pada adsorben (Castellan, 1982).

Kinetika adsorpsi

Salah satu parameter yang dapat digunakan untuk menentukan kinetika adsorpsi zat warna kristal violet oleh biosorben kulit singkong adalah dengan data dari variasi waktu kontak. Data yang diperoleh dapat digunakan untuk menentukan laju adsorpsi zat warna kristal violet oleh biosorben kulit singkong. Kinetika adsorpsi ditentukan melalui pendekatan persamaan kinetika reaksi adsorpsi yang paling sesuai dengan membandingkan nilai kuadrat koefisien korelasi (R^2) atau linearitas dari kinetika reaksi yang digunakan. Kinetika adsorpsi yang digunakan dalam penelitian ini antara lain orde satu, orde dua, orde satu semu dan orde dua semu. Perbandingan nilai R^2 dari kinetika adsorpsi zat warna kristal violet dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Persamaan kinetika adsorpsi zat warna kristal violet pada biosorben kulit singkong

Model kinetika	Parameter		
	R^2	k	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$
Orde satu	0,84	$0,36 \times 10^{-2*}$	-
Orde dua	0,92	$0,09 \times 10^{-2**}$	-
Orde satu semu	0,98	$1,84 \times 10^{-2*}$	1,93
Orde dua semu	1,00	$2,26 \times 10^{-2**}$	19,61

Keterangan : (*) menit⁻¹, (**) g mg⁻¹ menit⁻¹

Data yang diperoleh menunjukkan bahwa kinetika adsorpsi zat warna kristal violet pada biosorben kulit singkong mengikuti persamaan kinetika orde dua semu karena koefisien determinasi

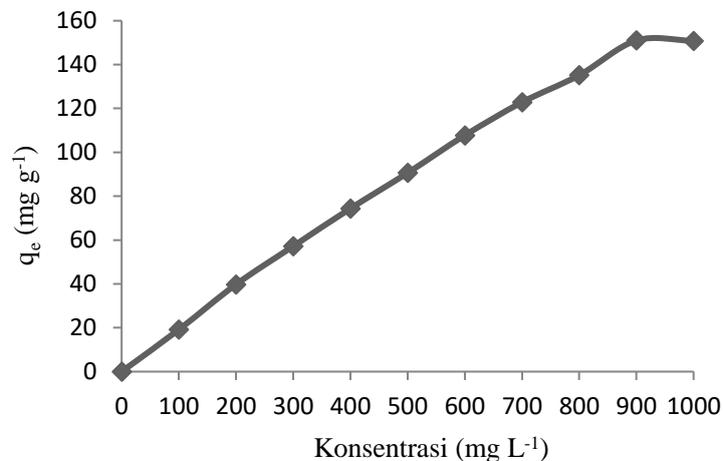
(R^2) untuk kinetika orde dua semu bernilai 1,00. Menurut Farooq dkk. (2011) model kinetika orde kedua semu mengindikasikan adanya proses kemisorpsi dalam reaksi. Model kinetika orde kedua semu selanjutnya digunakan untuk menentukan nilai konstanta laju adsorpsi (k) dan kapasitas adsorpsi pada kesetimbangan (q_e) zat warna kristal violet oleh biosorben kulit singkong. Hasil kinetika adsorpsi diperoleh nilai k sebesar $2,26 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, sedangkan nilai q_e zat warna kristal violet pada biosorben kulit singkong diperoleh sebesar $19,61 \text{ g mg}^{-1}$. Nilai konstanta laju adsorpsi menunjukkan laju adsorpsi zat warna kristal violet pada biosorben kulit singkong untuk mencapai waktu adsorpsi optimum dan kesetimbangan.

Hamdaoui dan Chiha (2007) menyatakan bahwa model kinetika orde dua semu menunjukkan bahwa adsorpsi merupakan dua tahapan proses yaitu tahapan awal yang cepat dan tahap kedua yang lebih lambat. Gambar 6 menunjukkan proses adsorpsi terjadi secara cepat seiring dengan bertambahnya waktu kontak, namun setelah terjadi adsorpsi pada waktu optimum proses adsorpsi mengalami penurunan dan berlangsung lebih lambat setelah beberapa waktu kontak berikutnya. Hasil kinetika reaksi yang diperoleh sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Ahmad (2009) yang mengadsorpsi kristal violet menggunakan biosorben serbuk kulit kayu pinus dan Ferreira dkk. (2015) menggunakan biosorben dari ampas tebu.

Pengaruh konsentrasi awal zat warna kristal violet

Konsentrasi awal zat warna kristal violet merupakan salah satu parameter penting untuk mengetahui kapasitas adsorben dalam menyerap adsorbat. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui konsentrasi optimum zat warna kristal violet yang teradsorpsi oleh biosorben kulit singkong. Pada proses adsorpsi, biosorben direaksikan dengan larutan zat warna kristal violet pada variasi konsentrasi $100 - 1000 \text{ mg L}^{-1}$ dengan kondisi optimum pH 7 dan waktu kontak 210 menit. Hasil analisis pengaruh konsentrasi awal zat warna kristal violet terhadap kapasitas adsorpsi ditunjukkan pada Gambar 7. Gambar 7 menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi zat warna kristal violet mengalami peningkatan sesuai dengan kenaikan konsentrasi zat warna kristal violet yang digunakan. Ketika konsentrasi awal zat warna kristal violet dinaikkan dari 100 sampai 1000 mg L^{-1} , kapasitas adsorpsi juga mengalami peningkatan dan optimum pada konsentrasi 900 mg L^{-1} dengan kapasitas adsorpsi $151,01 \text{ mg g}^{-1}$.

Peningkatan kapasitas adsorpsi zat warna kristal violet disebabkan karena ion kristal violet yang terikat dengan gugus aktif biosorben kulit singkong bertambah banyak sehingga jumlah ion kristal violet yang teradsorpsi sebanding dengan jumlah gugus aktif yang tersedia pada biosorben. Ketika gugus aktif adsorben telah jenuh, maka peningkatan gugus aktif adsorbat akan menurun namun jika pada saat keadaan gugus aktif adsorben belum jenuh oleh adsorbat, maka peningkatan konsentrasi adsorbat akan meningkatkan jumlah adsorbat yang teradsorpsi (Oscik, 1982).



Gambar 7. Grafik pengaruh konsentrasi awal zat warna kristal violet terhadap kapasitas adsorpsi zat warna kristal violet oleh biosorben kulit singkong

Peningkatan kapasitas adsorpsi sesuai dengan kenaikan konsentrasi zat warna kristal violet yang digunakan. Namun sebaliknya, persentase penyerapan zat warna kristal violet menurun secara signifikan ketika konsentrasi awal adsorbat ditingkatkan (Tabel 3). Persentase penyerapan zat warna kristal violet oleh biosorben kulit singkong menurun dari 96,68% menjadi 75,08%. Kannan dan Veemaraj (2010) dan Kumar dkk. (2012) menjelaskan bahwa hal ini terjadi karena gugus aktif dan luas permukaan biosorben tidak sebanding dengan jumlah ion kristal violet yang ada dalam larutan. Gugus aktif tidak tersedia untuk mengikat ion kristal violet pada konsentrasi awal zat warna kristal violet yang besar, sehingga masih banyak sisa ion kristal violet yang tidak teradsorp, sehingga mengakibatkan penurunan efektivitas adsorpsi zat warna kristal violet oleh biosorben kulit singkong.

Tabel 3. Persentase penyerapan zat warna kristal violet oleh biosorben kulit singkong

Konsentrasi awal ion kristal violet (mg L ⁻¹)	Penyerapan (%)
100	96,68
200	95,93
300	91,66
400	88,25
500	86,54
600	86,04
700	85,09
800	81,51
900	79,27
1000	75,08

Isoterm adsorpsi

Dua model persamaan isoterm adsorpsi yang digunakan untuk mempelajari proses adsorpsi pada penelitian ini, yaitu model isoterm Langmuir dan Freundlich. Kajian isoterm adsorpsi ion kristal violet oleh biosorben kulit singkong menggunakan data dari kajian pengaruh konsentrasi awal ion kristal violet. Penentuan model isoterm adsorpsi memberikan informasi tentang kapasitas adsorpsi, konstanta kesetimbangan dan energi adsorpsi.

Pola adsorpsi dapat ditentukan dengan cara membandingkan linieritas kurva yang ditunjukkan oleh harga koefisien determinasi (R^2). Tabel 4 menunjukkan bahwa pada sistem adsorpsi zat warna kristal violet oleh biosorben kulit singkong mengikuti model isoterm Freundlich dengan nilai R^2 adalah 0,98. Nilai ini lebih besar dari model isoterm Langmuir. Model isoterm Freundlich dapat diasumsikan bahwa adsorpsi zat warna kristal violet terjadi pada permukaan yang heterogen dari biosorben kulit singkong dan interaksi antar adsorbat pada permukaan biosorben mengikuti pola *multilayer*.

Tabel 4. Parameter model isoterm adsorpsi zat warna kristal violet oleh biosorben kulit singkong

Model Isoterm	Parameter	Biosorben
Langmuir	q_m (mg g ⁻¹)	178,57
	K_L (L mg ⁻¹)	0,02
	E (kJ mol ⁻¹)	22,38
	R^2	0,97
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)	12,38
	n	2,12
	R^2	0,98

Nilai n yang diperoleh dari hasil persamaan model isoterm Freundlich dalam penelitian ini adalah 2,12. Menurut Guzel dkk. (2014) bahwa parameter intensitas adsorpsi Freundlich ($1/n$) menunjukkan penyimpangan isoterm adsorpsi dari linearitas. Jika n bernilai 1, maka situs adsorpsi homogen dan tidak ada interaksi antar adsorbat terserap. Jika $1/n$ bernilai kurang dari 1, maka kapasitas adsorpsi meningkat dan muncul situs adsorpsi yang baru. Namun jika $1/n$ bernilai lebih dari 1, maka ikatan atau interaksi dalam adsorpsi menjadi lemah dan kapasitas adsorpsi menurun.

Sedangkan menurut Schwantes dkk. (2016) bahwa nilai n lebih besar dari 1 mengindikasikan adanya reaktivitas yang tinggi dari situs aktif biosorben sehingga jika permukaan biosorben bermuatan negatif menjadi sangat mudah untuk menyerap kationik yang ada dalam sistem.

Jenis ikatan yang terbentuk antara adsorbat dan adsorben ketika proses adsorpsi dapat ditentukan dari energi adsorpsi. Energi adsorpsi mencerminkan seberapa kuat ikatan antara ion kristal violet dengan gugus aktif biosorben. Nilai energi adsorpsi yang diperoleh untuk biosorben kulit singkong sebesar $22,38 \text{ kJ mol}^{-1}$. Menurut Kosasih dkk. (2010), adsorpsi dikategorikan sebagai proses fisika jika energinya antara $0,5\text{-}5 \text{ kkal mol}^{-1}$ atau senilai dengan $2,1\text{-}20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Sedangkan energi untuk proses kemisorpsi terjadi antara $5\text{-}100 \text{ kkal mol}^{-1}$ atau senilai dengan $20,9\text{-}418,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hal ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi zat warna kristal violet pada biosorben kulit singkong terjadi secara kemisorpsi. Adsorpsi kimia memiliki ikatan yang lebih kuat daripada adsorpsi secara fisika karena pada proses adsorpsi yang berlangsung ikatan yang terjadi antara ion kristal violet dengan biosorben adalah ikatan kovalen. Hal ini semakin mendukung bahwa gugus karboksil (COO^-) dari lignoselulosa yang terkandung dalam biosorben kulit singkong telah memainkan peranan utama dalam proses adsorpsi melalui pembentukan ikatan kovalen. Namun hasil perhitungan energi adsorpsi yang diperoleh tidak berbeda jauh dengan batas minimal untuk dikategorikan sebagai kemisorpsi. Hal ini dimungkinkan pula dengan melimpahnya gugus hidroksil (OH) dari lignoselulosa pada permukaan biosorben kulit singkong menyebabkan banyaknya interaksi secara fisika antara biosorben dengan kristal violet.

Berdasarkan hasil penelitian kulit singkong sebagai biosorben menunjukkan bahwa limbah kulit singkong juga dapat dijadikan sebagai alternatif solusi untuk mengatasi limbah zat warna kristal violet di perairan. Limbah kulit singkong merupakan biosorben alternatif yang sangat murah, efisien dan ramah lingkungan (*green*) karena proses pembuatannya yang mudah, tidak memerlukan waktu lama, energi yang besar dan biaya yang mahal. Kondisi optimum yang diperlukan untuk proses adsorpsi terjadi pada pH 7 dan waktu tercapainya kesetimbangan adsorpsi yaitu selama 210 menit dengan kapasitas adsorpsi sebesar $151,01 \text{ mg g}^{-1}$.

4. Kesimpulan

Adsorpsi kristal violet oleh biosorben kulit singkong berlangsung maksimum pada pH 7 dengan kapasitas adsorpsi sebesar $19,59 \text{ mg g}^{-1}$. Semakin besar massa biosorben kulit singkong dan semakin lama waktu kontak, maka adsorpsi kristal violet semakin tinggi dan mencapai optimum pada massa $0,10 \text{ g}$ dan waktu kontak 210 menit. Kinetika adsorpsi zat warna kristal violet pada biosorben kulit singkong mengikuti persamaan kinetika orde dua semu dengan laju reaksi sebesar $2,26 \times 10^{-2} \text{ g mg}^{-1} \text{ menit}^{-1}$. Tipe isoterm yang sesuai oleh biosorben kulit singkong yaitu tipe isoterm Freundlich dengan energi adsorpsi sebesar $22,38 \text{ kJ mol}^{-1}$ dan proses adsorpsi zat warna kristal violet berlangsung secara kemisorpsi.

Daftar Pustaka

- Ahmad, R., 2009, Studies on Adsorption of Crystal Violet Dye from Aqueous Solution onto Coniferous Pinus Bark Powder (CPBP), *J. Hazard. Mater.*, 171, 767–773.
- Amela, K., Hassen, M.A., and Kerroum, D., 2012, Isotherm and Kinetics Study of Biosorption of Cationic Dye onto Banana peel, *Energ. Proc.*, 19, 286–295.
- Awokoya, K.N., Owoade, O.J., Moronkola, B.A., Oguntade, B.K., Ibikunle, A.A., Atewolara-Odule, O.C., and Ogundare, S.A., 2016, Morphological Characteristics of Cassava Peel and Its Effect on The Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Media, *J. Multidisc. Eng. Sci. Technol.*, 3, 5342-5348.
- Castellan, G.W., 1982, *Physical Chemistry*, 3rd Ed., New York: General Graphic Services.
- Chakraborty, S., Chowdhury, S., and Saha, P.D., 2011, Adsorption of Crystal Violet from Aqueous Solution onto NaOH-Modified Rice Husk, *Carbohydr. Polym.*, 86, 1533–1541.

- Demirbas, A., Pehlivan, E., Gode, F., Altun, T., and Arslan, G., 2005, Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) and Cd(II) from Aqueous Solution on Amberlite IR-120 Synthetic Resin, *J. Colloid Interface Sci.*, 282(1), 20-15.
- Farooq, U., Khan, A.M., Athar, M., and Kozinski, J.A., 2011, Effect of Modification of Environmentally Friendly Biosorbent Wheat (*Triticum aestivum*) on The Biosorptive Removal of Cadmium (II) Ions from Aqueous Solution, *Chem. Eng. J.*, 171, 400-410.
- Ferreira, B.C.S., Teodoro, F.S., Mageste, A.B., Gil, L.F., Freitas, P., and Gurgel, L.V.A., 2015, Application of A New Carboxylate-Functionalized Sugarcane Bagasse for Adsorptive Removal of Crystal Violet from Aqueous Solution: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies, *Ind. Crop. Prod.*, 65, 521-534.
- Guzel, F., Saygılı, H., Saygılı, G.A., and Koyuncu, F., 2014, Decolorisation of Aqueous Crystal Violet Solution by A New Nanoporous Carbon: Equilibrium and Kinetic Approach, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 3375-3386.
- Hamdaoui, O. and Chiha, M., 2007, Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Wheat Bran, *Acta. Chem. Slov.*, 54, 407-418.
- Horsfall, M., Abia, A.A., and Spiff, A.I., 2006, Kinetic Studies on The Adsorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ Ions from Aqueous Solutions by Cassava (*Manihot sculenta* Cranz) Tuber Bark Waste, *Bioresour. Technol.*, 97, 283-291.
- Kannan, N. and Veemaraj, T., 2010, Batch Adsorption Dynamics and Equilibrium Studies for The Removal of Cd(II) Ions from Aqueous Solution Using Jack Fruit Seed and Commercial Activated Carbons, *J. Environ. Argic. Food Chem.*, 9, 327-336.
- Khaled, A., Nemr, A.E., El-Sikaily, A., and Abdelwahab, O., 2009, Removal of Direct N Blue-106 from Artificial Textile Dye Effluent Using Activated Carbon from Orange Peel: Adsorption Isotherm and Kinetic Studies, *J. Hazard. Mater.*, 165, 100-110.
- Kosasih, A.N., Febrianto, J., Sunarso, J., Ju, Y.H., Indraswati, N., and Ismadji, S., 2010, Sequestering of Cu(II) from Aqueous Solution Using Cassava Peel (*Manihot esculenta*), *J. Hazard. Mater.*, 180, 366-374.
- Kumar, P.S., Ramalingam, S., Sathyaselvabala, V., Kirupha, S.D., Murugesan, A., and Sivanesan, S., 2012, Removal of Cadmium(II) from Aqueous Solution by Agricultural Waste Cashew Nut Shell, *Korean J. Chem. Eng.*, 29(6), 756-768.
- Kurniawan, A., Kosasih, A.N., Febrianto, J., Ju, Y.H., Sunarso, J., Indraswati, N., and Ismadji S., 2011, Evaluation of Cassava Peel Waste as Lowcost Biosorbent for Ni-Sorption: Equilibrium, Kinetics, Thermodynamics and Mechanism, *Chem. Eng. J.*, 172, 158-166.
- Liu, Q. Q., and Pan, C. Y., 2012, A Novel Route to Treat Wastewater Containing Cationic Dyes, *Sep. Sci. Technol.*, 47, 630.
- Masoumi, A., Hemmati, K., and Ghaemy, M., 2016, Low-Cost Nanoparticles Sorbent from Modified Rice Husk and A Copolymer for Efficient Removal of Pb(II) and Crystal Violet from Water, *Chemosphere*, 146, 253-262.
- Mimura, A.M.S., Vieira, T.V.A., Martelli, P.B., Gorgulho, H.F., 2010, Utilization of Rice Husk to Remove Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺ and Zn²⁺ from Wastewater, *Quim. Nova.*, 33, 1279-1284.
- Okoro, I.A. and Okoro, S.O., 2011, Agricultural by Product as Green Chemistry Adsorbents for The Removal and Recovery of Metal Ions from Waste Water Environments, *J. Water Air Soil Pollut.*, 2(1), 15-22.
- Oladipo, A.A., Gazi, M., 2014, Enhanced Removal of Crystal Violet by Low Cost Alginate/Acid Activated Bentonite Composite Beads: Optimization and Modelling Using Non-Linear Regression Technique, *J. Wat. Proc. Eng.*, 2, 43-52.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., and Vyvyan, J.R., 2001, *Introduction to Spectroscopy*, 4th Ed., Cengage Learning, Canada.
- Saha, P.D., Chakraborty, S., and Chowdhury, S., 2012, Batch and Continuous (Fixed-Bed Column) Biosorption of Crystal Violet by *Artocarpus heterophyllus* (Jackfruit) Leaf Powder, *Colloid. Surface. B.*, 92, 262-270.
- Sarma, G.K., Gupta, S.S., and Bhattacharyya, K.G., 2016, Adsorption of Crystal Violet on Raw and Acid-Treated Montmorillonite, K10, in Aqueous Suspension, *J. Environ. Manag.*, 171, 1-10.

- Schwantes, D., Gonçalves Jr., A.C., Casarin, J., Pinheiro, A., Pinheiro, I.G., and Coelho, G.F., 2015, Removal of Cr(III) from Contaminated Water Using Industrial Waste of The Cassava as Natural Adsorbents, *African J. Agri. Res.*, 10(46), 4241-4251.
- Schwantes, D., Gonçalves Jr., A.C., Coelho, G.F., Campagnolo, M.A., Dragunski, D.C., Tarley, C.R.T., Miola, A.Jr., and Leismann, E.A.V., 2016, Chemical Modifications of Cassava Peel as Adsorbent Material for Metals Ions from Wastewater, *Hindawi J. Chem.*, 16, 1-15.
- Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty, W., Hindarso, H., and Ismadji, S., 2006, High Surface Area Activated Carbon Prepared from Cassava Peel by Chemical Activation, *Biores. Technol.*, 97, 734-739.
- Sun, P., Hui, C., Wang, S., Wan, L., Zhang, X., and Zhao, Y., 2016, *Bacillus amyloliquefaciens* Biofilm as A Novel Biosorbent for Theremoval of Crystal Violet from Solution, *Colloid. Surface. B.*, 139, 164-170.
- Tagliaferro G.V., Pereira P.H.F., Rodrigues L.A., and Da Silva M.L.C.P., 2011, Cadmium, lead and silver adsorption in hydrous niobium oxide prepared by homogeneous solution method, *Quim. Nova.*, 34:101-105.
- Zhou, Y., Zhang, M., Wang, X., Huang, Q., Min, Y., Ma, T., and Niu, J., 2014, Removal of Crystal Violet by a Novel Cellulose-Based Adsorbent: Comparison with Native Cellulose, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53, 5498-5506.