

BAB II

KAJIAN PUSTAKA

A. Deskripsi Teori

1. Pasir Vulkanik Gunung Merapi

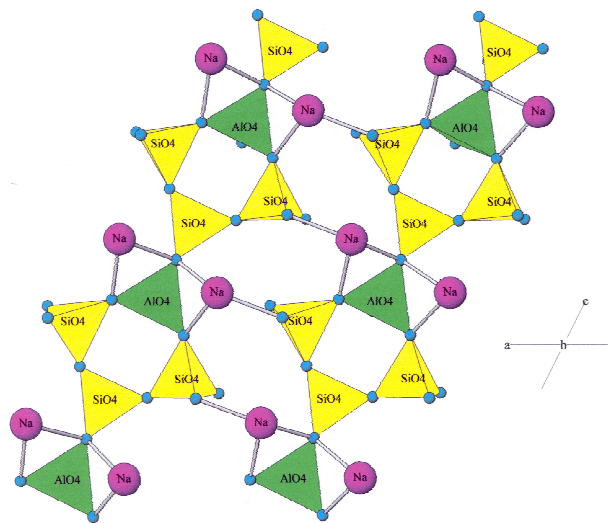
Salah satu dampak dari erupsi dan banjir lahar dingin Gunung Merapi adalah melimpahnya pasir vulkanik pada sungai-sungai di lereng Merapi. Pasir vulkanik adalah bahan material vulkanik jatuhan yang disebarkan ke udara ketika terjadi letusan (Sudaryo dan Sutjipto, 2009 : 716).

Debu dan pasir gunung berapi dapat menyebabkan iritasi pada mata, infeksi saluran pernapasan akut (ISPA), kerusakan kulit dan juga dapat mencemari serta menurunkan kualitas air pada sumber-sumber air yang biasa digunakan warga (Wawan Budianta, 2011). Kandungan debu dan pasir vulkanik sangat berbahaya. Debu hasil erupsi yang pertama kali sangat berbeda karakteristiknya dari debu-debu pada umumnya.

Material yang dilontarkan oleh Gunung Merapi ketika erupsi yang lalu, menebarkan abu yang mengandung SiO_2 kristalin atau pasir kuarsa yang biasa digunakan untuk pembuatan kaca. Sebagian besar sampel mengandung 3.6% kristobalit (Horwell, Damby, dan Baxter, 2011). Dari hasil penelitian Sudaryo dan Sutjipto pada tahun 2009 diketahui bahwa kandungan logam tanah vulkanik di daerah Cangkringan adalah logam Al berkisar antara 1,8-5,9%; Mg 1-2,4%; Si 2,6-28%; dan Fe 1,4-9,3% (Sudaryo dan Sutjipto, 2009 : 718).

Sebagian besar lava Merapi merupakan senyawa alkalin, basaltik andesit dengan silika yang terkandung di dalamnya antara 52-57 %. Lava yang mengandung basalt dan andesit juga mungkin saja terjadi. Kandungan silika di dalamnya berkisar antara 49,5-60,5% (Camus, et.al., 2000 : 145).

Senyawa yang mudah ditemukan dalam batuan vulkanik adalah golongan feldspar (El Jamal dan Awala, 2011:45). Feldspar umumnya memiliki struktur yang tersusun atas cincin yang terbentuk dari empat buah struktur tetrahedral. Kalium dan natrium feldspar terdiri atas tiga buah silikon tetrahedral dan sebuah aluminium tetrahedral, sedangkan pada kalsium feldspar perbandingan antara tetrahedral silikon dan aluminium adalah 1:1. Natrium feldspar dinamakan albite sedangkan kalium feldspar dinamakan ortoklas. Permukaan feldspar terdiri atas muatan positif yang berupa ion Na^+ atau K^+ dan muatan negatif yang berupa gugus silanol atau siloksan (Prasanphan dan Nuntiya, 2006 : 183). Struktur albite tercantum pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur Albite

2. Zat Warna

Zat warna adalah suatu zat kimia yang bila berikatan dengan suatu material akan memberikan warna pada material tersebut (Chelani, Yasmin Binti, 2004 : 10). Zat warna bisa berupa senyawa ionik maupun senyawa organik dengan gugus aril yang mempunyai elektron terdelokalisasi. Penyebab terbentuknya warna adalah adanya gugus kromofor pada struktur senyawa. Gugus kromofor adalah gugus senyawa radikal yang terdiri dari ikatan ganda terkonjugasi yang mengandung elektron

terdelokalisasi. Gugus kromofor biasanya meliputi gugus azo ($-\text{N}=\text{N}-$), karbonil ($-\text{C}=\text{O}-$), karbon ($-\text{C}=\text{C}-$), karbon-nitrogen ($-\text{C}=\text{NH}-$ atau $-\text{CH}=\text{N}-$), nitroso ($-\text{NO}$ atau $\text{N}-\text{OH}$), nitro ($-\text{NO}_2$ atau $=\text{NO}-\text{OH}$), dan sulfur ($\text{C}=\text{S}$). Kromogen adalah senyawa aromatis yang biasanya mengandung cincin benzena, naftalena, atau antrasena merupakan bagian dari struktur kromogen-kromofor pada auksokrom. Adanya gugus terionisasi yang dikenal sebagai auksokrom memberikan peningkatan absorpsi dan kekuatan ikatan pada suatu senyawa. Beberapa gugus auksokrom adalah $-\text{NH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{HSO}_3$, $-\text{OH}$ (Al-Ghouti, 2004).

Zat warna dapat digolongkan menurut sumber diperolehnya yaitu zat warna alam dan zat warna sintetik. Van Croft menggolongkan zat warna berdasarkan cara pemakaiannya. Zat warna yang langsung dapat mewarnai serat disebut zat warna substantif dan zat warna yang memerlukan zat-zat pembantu supaya dapat mewarnai serat disebut zat reaktif. Kemudian Henneck membagi zat warna menjadi dua bagian menurut warna yang ditimbulkannya, yakni zat warna monogenetik apabila memberikan hanya satu warna dan zat warna poligenatik apabila dapat memberikan beberapa warna. Penggolongan zat warna yang lebih umum dikenal adalah berdasarkan konstitusi (struktur molekul) dan berdasarkan aplikasi (cara pewarnaannya) pada bahan, misalnya di dalam proses pencelupan dan pengecapan bahan tekstil, kulit, kertas dan bahan-bahan lain (Renita Manurung, Rosdanelli Hasibuan, Irvan, 2004 : 4-5).

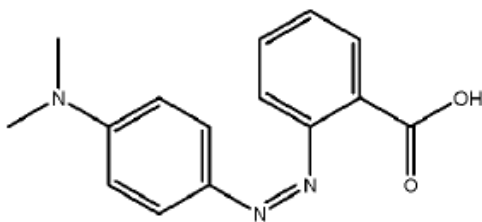
Penggolongan zat warna menurut Colours Index volume 3 terutama didasarkan pada sistem kromofor yang berbeda misalnya zat warna azo, antrakuinon, ftalosia, nitroso, indigo, benzodifuran, okazin, polimetil, di- dan tri-aril karbonium, polisilik, aromatik karbonil, quionftalen, nitro, nitrosol dan lain-lain (Society of Dyers and Colorist, 2005).

Zat warna azo merupakan jenis zat warna sistetis yang cukup penting. Lebih dari 50% zat warna dalam daftar Color Index adalah jenis zat warna azo. Zat warna azo mempunyai sistem kromofor dari gugus azo ($-\text{N}=\text{N}-$) yang berikatan dengan gugus aromatik. Lingkungan zat warna azo sangat luas, dari warna kuning, merah, jingga,

biru AL (Navy Blue), violet dan hitam, hanya warna hijau yang sangat terbatas (Renita Manurung, Rosdanelli Hasibuan, Irvan, 2004 : 5)

3. *Methyl Red*

Methyl red biasa digunakan sebagai zat warna monoazo di laboratorium dan industri tekstil, serta industri-industri lainnya. Struktur molekul *methy red* dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur *Methyl red*

Sumber : Rosemal, Haris, dan Sathasivam, 2009 : 1692

Penggunaan *methyl red* dapat menyebabkan gangguan/iritasi pada mata dan kulit (Hayes, et.al., 2004), iritasi pada saluran pencernaan, faringeal bila terhirup atau tertelan (Badr, Y, et al., 2008), terlebih *methyl red* bersifat mutagenik pada kondisi aerobik, mengalami biotransformasi menjadi asam 2-aminobenzoat dan N-N' dimetil-p-fenilen diamin (Vijaya, P. P, S. Sandhya, 2003).

Berdasar penelitian yang telah dilakukan oleh Rosemal, Haris, dan Sathasivam, pada tahun 2009 tentang adsorpsi zat warna *methyl red* menggunakan serat pseudotesm pada pisang didapatkan hasil panjang gelombang maksimum zat warna *methyl red* pada berbagai variasi pH seperti tercantum pada Tabel 1 (Rosemal, Haris, dan Sathasivam, 2009 : 1694).

Tabel 1. Panjang Gelombang Larutan *Methyl Red* pada Berbagai pH.

pH	Panjang Gelombang Maksimum (nm)
2	527
3	525
4	433
5	403
6	407
7	420

4. Adsorpsi

Adsorpsi merupakan suatu fenomena permukaan, yaitu terjadinya penambahan konsentrasi komponen tertentu pada permukaan antara dua fase (Deni Swantomo, Noor Anis Kundari, Satriawan Luhur Pambudi, 2009 : 707). Adsorpsi dikelompokkan menjadi dua macam, yaitu :

1. Adsorpsi fisik

Adsorpsi fisik terutama terjadi ketika terbentuk ikatan yang lemah antara adsorbat dan adsorben. Contoh dari ikatan yang lemah tersebut adalah gaya Van Der Waals, ikatan hidrogen, dan ikatan dipol-dipol (Allen dan Koumanova, 2005 : 176). Gaya Van Der Waals berlangsung bolak-balik. Ketika gaya tarik-menarik molekul antara zat terlarut dengan adsorben lebih besar dari gaya tarik-menarik zat terlarut dengan pelarut, maka zat terlarut akan teradsorpsi di atas permukaan adsorben.

2. Adsorpsi kimia

Adsorpsi kimia terjadi ketika terbentuk ikatan yang kuat antara adsorbat dan adsorben karena adanya pertukaran elektron. Ikatan yang terbentuk adalah ikatan kovalen dan ionik (Allen dan Koumanova, 2005 : 176). Reaksi kimia yang terjadi tidak berlangsung bolak-balik.

Menurut Reynolds (1982) ada beberapa faktor yang mempengaruhi laju dan besarnya adsorpsi yaitu :

1. Luas permukaan adsorben.

Semakin luas permukaan adsorben, semakin banyak adsorbat yang dapat diserap, sehingga proses adsorpsi semakin efektif.

2. Ukuran partikel

Makin kecil ukuran partikel yang digunakan maka semakin besar kecepatan adsorpsinya. Ukuran diameter dalam bentuk butir adalah lebih dari 0,1 mm, sedangkan ukuran diameter dalam bentuk serbuk adalah 200 mesh.

3. Waktu kontak

Waktu kontak merupakan suatu hal yang sangat menentukan dalam proses adsorpsi. Waktu kontak yang lebih lama memungkinkan proses difusi dan penempelan molekul adsorbat berlangsung lebih baik. Konsentrasi zat-zat organik akan turun apabila waktu kontakannya cukup dan waktu kontak berkisar 10 – 15 menit.

4. Distribusi ukuran pori

Distribusi pori akan mempengaruhi distribusi ukuran molekul adsorbat yang masuk kedalam partikel adsorben. Kebanyakan zat pengadsorpsi atau adsorben merupakan bahan-bahan yang sangat berpori dan adsorpsi berlangsung terutama pada dinding-dinding pori atau letak-letak tertentu di dalam partikel tersebut. Pemisahan terjadi karena perbedaan bobot molekul atau adanya perbedaan polaritas yang menyebabkan sebagian molekul melekat pada permukaan itu dan lebih erat dari pada molekul-molekul lainnya

Isoterm suatu adsorpsi menyatakan hubungan antara jumlah adsorbat yang terserap oleh adsorben pada konsentrasi setimbang. Persamaan isoterm yang biasanya digunakan untuk menggambarkan kemampuan adsorben dalam mengadsorpsi adsorbat adalah Freundlich dan Langmuir. Model isoterm Freundlich digunakan dalam sistem heterogen dan tidak terbatas hanya pada lapisan monolayer. Menurut

Toor (2010) untuk menentukan isoterm Freundlich dapat menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\log q_e = \log k_f + 1/n \log C_e$$

Keterangan:

q_e : daya adsorpsi pada kondisi setimbang (mg/g)

k dan n: konstanta Freundlich

C_e : konsentrasi adsorbat pada kondisi setimbang (mg/L)

Nilai k dan n dapat ditentukan dari slope dan intersep dari grafik $\log q_e$ lawan $\log C_e$.

Model isoterm Langmuir mengasumsikan adsorpsi terjadi pada lapisan monolayer dan hanya satu molekul zat warna yang dapat diadsorpsi pada satu situs adsorpsi. Persamaan isoterm Langmuir dapat dilihat pada persamaan sebagai berikut :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K q_m}$$

Keterangan:

C_e : konsentrasi adsorbat pada keadaan setimbang (mg/L)

q_e : jumlah adsorbat yang terserap per unit adsorben (mg)

q_m : daya adsorpsi (mg/g)

k : konstanta Langmuir (L/g)

Nilai q_m dan k dapat ditentukan dari slope dan intersep grafik C_e/q_e lawan C_e (Toor, 2010:139-142).

5. Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri UV-Vis adalah metode pengukuran jumlah radiasi ultraviolet tampak yang diserap oleh senyawa sebagai fungsi panjang gelombang radiasi. Cahaya tampak memiliki panjang gelombang 400 hingga 700 nm, sedangkan cahaya ultraviolet memiliki panjang gelombang 190 hingga 400 nm (Hardjono Sastrohamidjojo, 2007 : 2-8)

Aspek kuantitatif pada penyerapan radiasi elektromagnetik dipelajari oleh Lambert (mempelajari hubungan tebal sel dengan penurunan sinar dan konsentrasi) dan Beer (mempelajari hubungan penurunan sinar dengan konsentrasi) sehingga persamaan matematik hubungan antara penurunan intensitas sinar terhadap tebal media (sel) dan konsentrasi disebut persamaan Lambert-Beer.

Secara matematik bila sistem merupakan sistem ideal akan diperoleh garis lurus antara absorbansi dengan konsentrasi menurut hukum Lambert-Beer yang dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut (Hardjono Sastrohamidjojo, 2007 : 15) :

$$A = \epsilon \cdot b \cdot C$$

Keterangan :

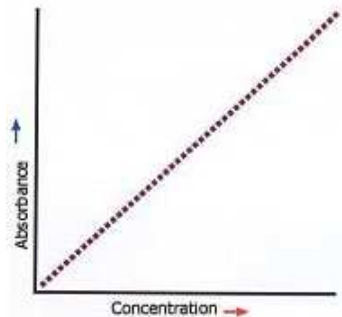
A : absorbansi

ϵ : tetapan absorptifitas

b : jarak tempuh optik

c : konsentrasi

Hubungan antara konsentrasi dan absorbansi dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Hubungan Konsentrasi dan Absorbansi

6. Spektrofotometri FTIR

Spektrofotometri FTIR merupakan metode yang digunakan untuk menentukan gugus fungsi, khususnya senyawa organik. Jika menggambar persen absorbansi atau persen transmitansi versus frekuensi maka akan dihasilkan spektrum inframerah (Hardjono Sastrohamidjojo, 2007 : 43).

Analisis kualitatif senyawa organik menggunakan spektrofotometer FTIR dilakukan dengan melihat bentuk spektrum hasil analisis dan membandingkannya dengan menunjukkan jenis gugus fungsional yang dimiliki oleh senyawa tersebut. Sedangkan analisis kuantitatif dapat dilakukan dengan menggunakan senyawa standar yang dibuat spektrumnya pada berbagai variasi konsentrasi (<http://repository.usu.ac.id/bitstream/123456789/29231/4/Chapter%20II.pdf>).

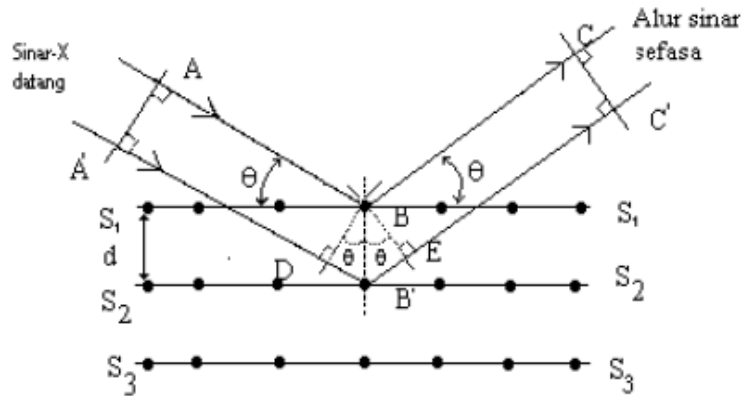
Daerah vibrasi kombinasi senyawa organik dan SiO_2 pada silika gel adalah pada daerah $1851, 66 \text{ cm}^{-1}$ (Agus Prastiyanto, Choiril Azmiyawati, Adi Darmawan, http://eprints.undip.ac.id/2874/1/jurnal_prast.pdf). Daerah vibrasi gugus fungsi pada *methyl red* adalah gugus C=O pada daerah $1800\text{-}1650 \text{ cm}^{-1}$, gugus N=N pada daerah $1630\text{-}1575 \text{ cm}^{-1}$, gugus C-N pada daerah $1350\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$, gugus OH pada daerah $4000\text{-}2500 \text{ cm}^{-1}$, serta C=C cincin aromatis pada daerah $1600\text{-}1475 \text{ cm}^{-1}$.

7. Difraksi Sinar-X

Difraksi sinar-X (*X-ray diffraction/XRD*) merupakan salah satu metoda karakterisasi material kristalin antara lain penentuan parameter kisi dan struktur kristal. Prinsip dari metode difraksi sinar-X yaitu interaksi elektromagnetik untuk memberi efek perantara dengan membandingkan ukuran struktur dan panjang gelombang radiasi.

Gambar 4 memperlihatkan sinar-X yang menumbuk suatu perangkat bidang pada kisi dua dimensi. Garis garis AB dan A'B' mewakili lintasan alur sinar-X pada panjang gelombang yang menuju ke bidang-bidang hablur pada sudut θ terhadap bidang dan masing-masing dipantulkan dalam arah BC dan B'C'. Beda lintasan

antara gelombang A'B'C' terhadap gelombang ABC merupakan kelipatan bulat panjang gelombang sinar-X itu, yaitu :



Gambar 4. Pantulan Sinar-X oleh Bidang Atom S_1S_1 dan S_2S_2 Terpisah pada Jarak d

$$(A'B' + B'C') - (AB + BC) = n \lambda \quad (i)$$

Oleh sebab $DB' = B'E = d \sin \theta$, maka syarat di atas dipenuhi apabila:

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (ii)$$

Persamaan (ii) dinamakan sebagai syarat Bragg dan sudut θ dikenal sebagai sudut Bragg untuk penyinaran sinar-X oleh bidang-bidang atom hablur yang dipisahkan pada jarak d dan $n = 1, 2, 3, \dots$

Pada metode difraksi, hukum Bragg haruslah dipenuhi, karena itu perlu diatur orientasi kristal terhadap berkas datang. Menurut Asmuni (2000) metode difraksi sinar-X dapat digolongkan menjadi dua yaitu :

1. Metode kristal tunggal

Metode ini sering digunakan untuk menentukan struktur kristal, dalam ini dipakai berbentuk kristal tunggal.

2. Metode serbuk

Bahan sampel dibuat berbentuk serbuk, sehingga terdiri banyak kristal yang sangat kecil dan orientasi sampai tidak perlu diatur lagi karena semua orientasi bidang telah ada dalam sampel dengan demikian hukum Bragg dapat

dipenuhi. Metode serbuk lebih cepat dan lebih sederhana dibandingkan dengan metode kristal tunggal.

B. Penelitian yang Relevan

Pada tahun 2009 dilakukan penelitian tentang penghilangan azobenzena dari air menggunakan kaolinit, yang merupakan senyawa aluminosilikat. Dari penelitian terlihat bahwa adsorpsi azobenzena oleh kaolinit mengikuti pola isotherm Langmuir dan Freundlich serta kinetika reaksinya mengikuti reaksi pseudo orde dua (Zhang, dkk., 2009 : 1068).

Pada tahun 2011 dilakukan penelitian tentang adsorpsi zat warna metil merah dan metil jingga menggunakan zeolit. Pada penelitian ini ditentukan pH optimum, waktu optimum dan pola adsorpsi zeolit. pH dan waktu optimum berturut-turut adalah 2 dan 60 menit untuk kedua jenis pewarna tersebut. Pola adsorpsi zeolit pada metil merah mengikuti pola isotherm Langmuir (Endang WL, Regina Tutik P, M Pranjoto Utomo, 2011: K-115)

Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya, pada penelitian ini diharapkan dapat dipelajari tentang adsorpsi zat warna *methyl red* menggunakan pasir vulkanik Gunung Merapi.

C. Kerangka Berfikir

Meningkatnya jumlah industri tekstil di Indonesia mengakibatkan produksi limbah tekstil juga meningkat. Salah satu limbah industri tekstil adalah limbah cair yang berupa limbah pewarna tekstil, salah satunya adalah limbah zat warna *methyl red*.

Upaya pengelolaan limbah zat warna dapat dilakukan dengan cara adsorpsi, degradasi, serta menggunakan mikroorganisme. Pengelolaan limbah cair umumnya menggunakan adsorpsi. Adsorben yang digunakan dapat berupa silika gel, zeolit, bentonit, dan lain-lain.

Gunung Merapi yang masih aktif memiliki fase erupsi yang periodik, yaitu lima tahun sekali. Erupsi Gunung Merapi menghasilkan pasir vulkanik yang sampai saat ini belum dimanfaatkan secara maksimal. Pasir vulkanik Gunung Merapi mengandung silika yang jumlahnya berkisar antara 50-60%. Pasir vulkanik juga mengandung senyawa aluminosilikat amorf yang dapat berikatan dengan senyawa organik serta senyawa feldspar yang dapat dimanfaatkan sebagai adsorben. Pengotor – pengotor seperti Fe dan Mg serta oksida logam lain yang terdapat dalam pasir vulkanik dapat diminimalisir menggunakan asam pekat.

Pasir vulkanik Gunung Merapi yang telah diaktivasi diharapkan mampu digunakan sebagai adsorben zat warna terutama zat warna *methyl red*. Pada penelitian ini dilakukan variasi waktu kontak adsorben-adsorbat dan variasi konsentrasi zat warna. Efektifitas pasir vulkanik sebagai adsorben *methyl red* dapat dilihat melalui daya adsorpsinya pada berbagai variasi konsentrasi zat warna. Selain itu dapat diketahui waktu kontak yang optimum antara pasir vulkanik dan zat warna. Pengurangan pengotor dan senyawa yang dominan pada pasir vulkanik sebelum dan setelah aktivasi dapat diketahui menggunakan difraktogram difraksi sinar-X. Terjadinya proses adsorpsi dapat dilihat menggunakan data pada spektra FTIR.