

BAB II KAJIAN PUSTAKA

A. Deskripsi Teori

1. Pasir Vulkanik

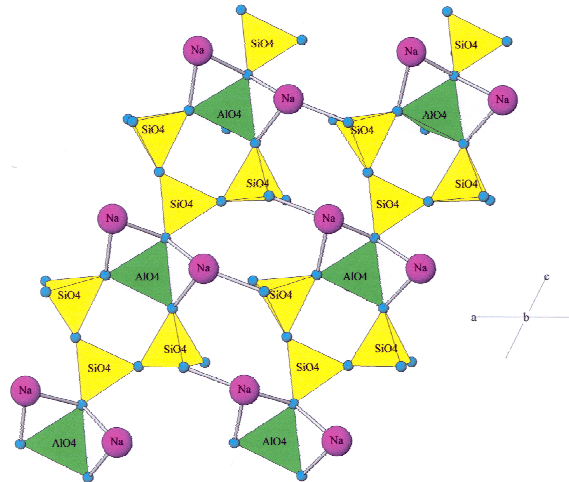
Abu dan pasir vulkanik adalah bahan material vulkanik jatuhan yang disebarkan ke udara saat terjadi suatu letusan. Abu maupun pasir vulkanik terdiri dari batuan berukuran besar sampai berukuran halus, yang berukuran besar biasanya jatuh di sekitar kawah sampai radius 5-7 km dari kawah, sedangkan yang berukuran halus dapat jatuh pada jarak mencapai ratusan kilometer bahkan ribuan kilometer dari kawah disebabkan oleh adanya hembusan angin (Sudaryo dan Sutjipto, 2009).

Tanah vulkanik/tanah gunung berapi adalah tanah yang terbentuk dari lapukan materi dari letusan gunung berapi yang subur mengandung unsur hara yang tinggi. Jenis tanah vulkanik dapat dijumpai di sekitar lereng gunung berapi. Tanah yang berkembang dari abu vulkanik umumnya dicirikan oleh kandungan mineral liat *allophan* yang tinggi. *Allophan* adalah aluminosilikat *amorf* yang dengan bahan organik dapat membentuk ikatan kompleks (Sudaryo dan Sutjipto, 2009).

Material yang keluar dari erupsi Merapi mengandung silika kristalin yang bervariasi pada berbagai sampel. Jumlah silika kristalin yang paling banyak terdapat pada sampel yang di dalamnya terkandung 3-6 % kristobalit (Horwell, Damby dan Baxter, 2011). Kandungan unsur logam dalam tanah vulkanik di daerah Cangkringan, kabupaten Sleman, provinsi Yogyakarta untuk aluminium (Al) berkisar antara: 1,8-5,9 %; magnesium (Mg): 1-2,4 %; silika (Si): 2,6-28 % dan besi (Fe): 1,4-9,3 % (Sudaryo dan Sutjipto, 2009).

Kandungan mineral berlimpah yang terdapat dalam batuan dari gunung berapi adalah feldspar. Rumus umum feldspar alkali adalah $MA\text{Si}_3\text{O}_8$ dimana M adalah logam alkali, yaitu Na (albit) atau K (ortoklas) (Awala dan Jamal, 2011). Umumnya struktur feldspar tersusun dari sebuah cincin yang terdiri dari empat buah struktur tetrahedral. Kalium dan natrium feldspar mempunyai tiga buah silikon tetrahedral dan sebuah aluminium tetrahedral, sedangkan pada kalsium

feldspar mempunyai dua buah silikon tetrahedral dan dua buah aluminium tetrahedral. Permukaan feldspar terdiri dari muatan positif, yaitu ion Na^+ pada albit dan ion K^+ pada ortoklas; dan muatan negatif, yaitu gugus silanol atau siloksan (Prasanphan dan Nuntiya, 2006). Struktur albit tertera pada Gambar 1 dan difraktogram albit dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 1. Struktur Albit
(Sumber: www.geosc.psu.edu)

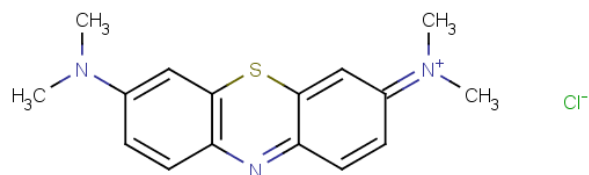


Gambar 2. Difraktogram Albit
(Sumber: *RRUFF project at University of Arizona*)

2. *Methylene Blue*

Methylene blue yang memiliki rumus kimia $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, adalah senyawa hidrokarbon aromatik yang beracun dan merupakan zat warna kationik dengan daya adsorpsi yang sangat kuat. Pada umumnya *methylene blue* digunakan sebagai pewarna sutra, wool, tekstil, kertas, peralatan kantor dan kosmetik. Senyawa ini

berupa kristal berwarna hijau gelap. Ketika dilarutkan, *methylene blue* dalam air atau alkohol akan menghasilkan larutan berwarna biru. *Methylene blue* memiliki berat molekul 319,86 gr/mol, dengan titik lebur di 105°C dan daya larut sebesar $4,36 \times 10^4$ mg/L (Endang Palupi, 2006:6). Struktur *methylene blue* tertera pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur Kimia Molekul *Methylene Blue*
(Sumber: <http://fiehnlab.ucdavis.edu>)

Molekul zat warna merupakan gabungan dari zat organik tidak jenuh dengan kromofor sebagai pembawa warna. Zat organik tidak jenuh yang dijumpai dalam pembentukan zat warna adalah senyawa aromatik antara lain senyawa hidrokarbon aromatik dan turunannya, fenol dan turunannya serta senyawa-senyawa hidrokarbon yang mengandung nitrogen (Renita Manurung, Rosdanelli Hasibuan, dan Irvan, 2004).

Gugus kromofor adalah gugus yang menyebabkan molekul menjadi berwarna. Pada Tabel 1 dapat dilihat beberapa nama gugus kromofor dan struktur kimianya yang memberi daya ikat terhadap serat yang diwarnainya. Kromofor zat warna reaktif biasanya merupakan sistem azo dan antrakuinon dengan berat molekul relatif kecil. Daya serap terhadap serat tidak besar. Sehingga zat warna yang tidak bereaksi dengan serat mudah dihilangkan. Gugus-gugus penghubung dapat mempengaruhi daya serap dan ketahanan zat warna terhadap asam atau basa. Gugus-gugus reaktif merupakan bagian-bagian dari zat warna yang mudah lepas. Dengan lepasnya gugus reaktif ini, zat warna menjadi mudah bereaksi dengan serat kain. Pada umumnya agar reaksi dapat berjalan dengan baik maka diperlukan penambahan alkali atau asam sehingga mencapai pH tertentu (Renita Manurung, Rosdanelli Hasibuan, dan Irvan, 2004).

Tabel 1. Nama dan Struktur Kimia Kromofor

Nama Gugus	Struktur Kimia
Nitroso	NO atau (-N-OH)
Nitro	NO ₂ atau (NN-OOH)
Grup Azo	-N=N-
Grup Etilen	-C=C-
Grup Karbonil	-CO-
Grup Karbon-Nitrogen	-C=NH ; CH=N-
Grup Karbon Sulfur	-C=S ; -C-S-S-C-

*) Sumber: Renita Manurung, Rosdanelli Hasibuan, dan Irvan, 2004

3. Adsorpsi

Pengertian adsorpsi secara umum adalah proses terakumulasinya atom atau molekul pada permukaan. Zat yang mengadsorpsi disebut adsorbat, sedangkan material tempat terakumulasinya adsorbat disebut adsorben (Atkins, 1996:427). Adsorpsi terjadi pada permukaan zat padat karena adanya gaya tarik antar atom atau molekul zat padat. Energi potensial permukaan akan turun dengan mendekatnya molekul ke permukaan (Farrington, 1983:254).

Adsorpsi dapat dikelompokkan menjadi dua (Zahrul Mufrodi, Nur Widiastuti, dan Ranny Cintia Kardika, 2008), yaitu:

1. Adsorpsi fisik (*physical adsorption*), yaitu berhubungan dengan gaya Van der Waals dan merupakan suatu proses bolak-balik apabila daya tarik menarik antara zat terlarut dan adsorben lebih besar dari daya tarik menarik antara zat terlarut dengan pelarutnya maka zat yang terlarut akan diadsorpsi pada permukaan adsorben.
2. Adsorpsi kimia (*chemical adsorption*), yaitu reaksi kimia yang terjadi antara zat padat dan zat terlarut yang teradsorpsi.

Menurut Benefield (1982) dalam Asep Saepudin (2009:17-18), faktor-faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi, antara lain:

1. Luas permukaan adsorben

Semakin luas permukaan adsorben maka semakin banyak adsorbat yang teradsorpsi sebab semakin banyak pula situs-situs aktif yang tersedia pada adsorben untuk kontak dengan adsorbat. Luas permukaan sebanding dengan jumlah situs aktif adsorben.

2. Ukuran molekul adsorbat

Molekul yang besar akan lebih mudah teradsorpsi daripada molekul yang kecil. Tetapi, pada difusi pori molekul-molekul yang besar akan mengalami kesulitan untuk teradsorpsi akibat konfigurasi molekul yang tidak mendukung. Sehingga adanya batas ukuran molekul adsorpsi tertentu pada setiap adsorpsi.

3. Konsentrasi adsorbat

Konsentrasi adsorbat yang tinggi akan menghasilkan daya dorong (*driving force*) yang tinggi bagi molekul adsorbat untuk masuk ke dalam situs aktif adsorben.

4. Suhu

Karena adsorpsi merupakan proses kinetika maka pengaturan suhu akan mempengaruhi kecepatan proses adsorpsi.

5. pH

pH mempengaruhi terjadinya ionisasi ion hidrogen dan ion ini sangat kuat teradsorpsi. Asam organik lebih mudah teradsorpsi pada pH rendah sedangkan basa organik terjadi pada pH tinggi.

6. Waktu pengadukan

Waktu pengadukan yang relatif lama akan memberikan waktu kontak yang lebih lama terhadap adsorben untuk berinteraksi dengan adsorbat.

Isoterm adsorpsi merupakan fungsi konsentrasi adsorbat yang terjerap pada adsorben terhadap konsentrasi adsorbat. Tipe isoterm adsorpsi dapat digunakan untuk mempelajari mekanisme adsorpsi. Adsorpsi fase cair-padat pada umumnya mengikuti tipe isoterm Freundlich dan Langmuir (Atkins, 1999:439).

a. Langmuir

Isoterm adsorpsi Langmuir menggambarkan adsorpsi secara kimia pada satu lapis (monolayer) di permukaan adsorben, artinya terjadi ikatan kimia yang

sangat kuat antara adsorbat dengan situs aktif permukaan adsorben (Lowell dan Shields, 1984:14).

Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat dijelaskan sebagai berikut (Diatta, 2002):

$$X_n = \frac{X_m b C_a}{1 + b C_a} \dots \dots \dots (1)$$

Keterangan:

X_n = jumlah bahan yang teradsorpsi (mg/gram)

X_m = jumlah zat terlarut yang diserap per gram zat penyerap yang membentuk sebuah lapisan tunggal (mg/gram)

C_a = konsentrasi larutan dalam kesetimbangan (ppm)

b = konstanta Langmuir

persamaan (1) jika diubah menjadi bentuk linear maka dapat diperoleh persamaan sebagai berikut:

$$\frac{C_a}{X_n} = \frac{1}{b X_m} + \frac{C_a}{X_m} \dots \dots \dots (2)$$

Bila digambarkan grafik hubungan antara C_a/X_n (sebagai ordinat) dengan C_a (sebagai absis) akan diperoleh garis lurus dengan slope $1/X_m$ dan intersep $1/bX_m$.

b. Freundlich

Isoterm adsorpsi Freundlich menggambarkan adsorpsi fisik (fisisorpsi), yaitu terbentuknya beberapa lapis molekul adsorbat. Pada fisisorpsi molekul adsorbat tidak berikatan secara spesifik dengan situs aktif permukaan adsorben, sehingga molekul adsorbat dapat bebas untuk memasuki situs aktif permukaan adsorben dan ikatannya tidak kuat (Lowell dan Shields, 1984:8-9).

Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dapat dijelaskan sebagai berikut (Adamson, 1997:391):

$$X_n = k \cdot C_a^{1/n} \dots \dots \dots (3)$$

Keterangan:

X_n = jumlah bahan yang diadsorpsi (mg/gram)

C_a = konsentrasi larutan dalam kesetimbangan (ppm)

k, n = tetapan, tergantung jenis adsorben

Jika persamaan (3) dibuat dalam bentuk grafik, maka akan terbentuk parabola. Agar menjadi persamaan garis lurus, maka ditulis dalam bentuk logaritma sebagai berikut:

$$\log X_n = \log k + \frac{1}{n} \log C_a \dots \dots \dots (4)$$

Bila digambarkan grafik hubungan antara $\log X_n$ (sebagai ordinat) dengan $\log C_a$ (sebagai absis) akan diperoleh garis lurus dengan slope $\frac{1}{n}$ dan intersep $\log k$.

4. Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri ultra violet dan sinar tampak (UV-Vis) merupakan suatu metode yang digunakan dalam menentukan gugus kromofor yang terikat pada suatu senyawa. Serapan cahaya oleh molekul dalam daerah spektrum ultraviolet dan sinar tampak tergantung pada struktur elektronik dari senyawa-senyawa berkaitan erat dengan transisi-transisi diantara tingkatan-tingkatan tenaga elektronik (Hardjono Sastrohamidjojo, 2007:11). Penyerapan sinar tampak atau ultra violet oleh suatu molekul dapat menyebabkan terjadinya eksitasi molekul dari *ground state* (tingkat energi dasar) ke *excited state* (tingkat energi lebih tinggi) (Sumar Hendayana, dkk., 1994:155).

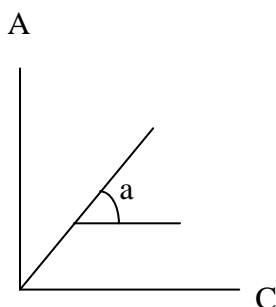
Pengukuran absorbansi dilakukan pada panjang gelombang maksimum, di mana pada panjang gelombang tersebut absorbansinya maksimum (Sumar Hendayana, dkk., 1994:176). Secara matematik bila sistem merupakan sistem ideal akan diperoleh garis lurus antara absorbansi dengan konsentrasi menurut hukum Lambert-Beer yang dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut (Hardjono Sastrohamidjojo, 2007:15):

$$-\log T = A = \varepsilon b c \dots \dots \dots (5)$$

dengan:

T	= transmitansi	b	= panjang jalan sinar
A	= absorbansi	c	= konsentrasi
ε	= koefisien ekstingsi molar		

Grafik hubungan absorbansi (A) dengan konsentrasi (C), dimana a merupakan kemiringan (slope) diperlihatkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Grafik Hubungan antara Absorbansi dengan Konsentrasi

Konsentrasi suatu analit dapat ditentukan melalui pengukuran absorbansi. Syarat utama analit harus larut sempurna dan larutannya berwarna atau dibuat berwarna. Spektrofotometer UV-Vis dalam penelitian ini digunakan untuk menghitung konsentrasi *methylene blue* pada adsorpsi.

5. Spektrofotometri Inframerah

Spektrofotometri inframerah merupakan metode analisis kimia yang didasarkan pada penyerapan sinar inframerah (IR) oleh molekul senyawa. Panjang gelombang inframerah tergolong pendek yakni sekitar 0,78 sampai dengan 1000 μm , sehingga tidak mampu mentransisikan elektron melainkan hanya menyebabkan molekul bergetar (vibrasi) (Khopkar, 1990:242).

Preparasi sampel berupa serbuk dan padatan dapat digunakan teknik pellet KBr. Teknik pellet KBr adalah mencampur sampel dengan KBr sampai homogen, kemudian campuran tersebut ditekan sampai menjadi pellet yang transparan dengan alat penekan hidrolik (Khopkar, 1990:243).

Cara mengidentifikasi senyawa yang tak dikenal adalah dengan membandingkan spektrum inframerah dengan sederet spektrum standar yang dibuat pada kondisi yang sama. Senyawa-senyawa yang memberikan spektrum inframerah yang sama adalah identik (Hardjono Sastrohamidjojo, 2007:71).

Agar mempermudah dalam interpretasi, daerah IR dapat dikategorikan sebagai berikut:

1. Daerah ulur hidrogen ($3700\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$)

2. Daerah ikatan rangkap tiga ($2700-1850\text{ cm}^{-1}$)
3. Daerah ikatan rangkap dua ($1950-1550\text{ cm}^{-1}$)
4. Daerah sidik jari berada pada $1500-700\text{ cm}^{-1}$, di mana sedikit saja perbedaan dalam struktur dan susunan molekul, akan menyebabkan distribusi puncak absorpsi berubah. Pada daerah ini, untuk memastikan suatu senyawa adalah dengan cara membandingkan dengan pembandingnya. Pita absorpsi dalam daerah ini disebabkan karena bermacam-macam interaksi, sehingga tidak mungkin kita dapat menginterpretasikan dengan tepat (Khopkar, S. M., 1990:251).

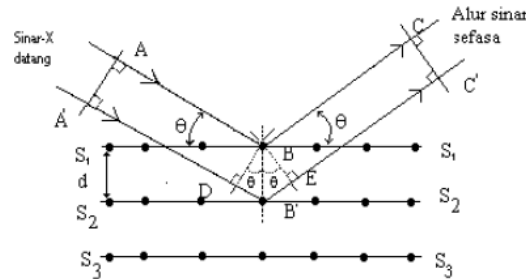
Berdasarkan penelitian Awala dan El Jamal (2011) daerah vibrasi ulur O-H pada 3440 cm^{-1} , vibrasi ulur Si-O pada $1155,27$ dan $1096,48\text{ cm}^{-1}$, sedangkan Al-OH pada $762,11\text{ cm}^{-1}$. Berdasarkan penelitian Ridla Bakri, Tresye Utari dan Indra Puspita Sari (2008) daerah Si-OH pada 1.630 cm^{-1} .

6. Difraksi Sinar-X

Jika seberkas sinar-X menumbuk partikel berukuran atom, sinar tersebut akan dipantulkan ke segala arah oleh setiap partikel atomik yang ditumbuknya. Berkas sinar-X tersebut, apabila melalui atom yang tersusun secara teratur seperti pada kristal, maka akan terjadi interferensi konstruktif (saling memperkuat) karena fasanya sama. Berkas inilah yang disebut sebagai berkas difraksi (Bird, 1987:34-35). Analisis menggunakan difraksi sinar-X akan memberikan hasil yang paling baik apabila menggunakan kristal tunggal. Tetapi, analisis difraksi sinar-X ini juga dapat dilakukan dengan menggunakan padatan dalam bentuk serbuk yang sebenarnya terdiri dari kristal-kristal yang sangat kecil (Bird, 1987:39).

Gambar 5 memperlihatkan sinar-X yang menumbuk suatu perangkat bidang pada kisi dua dimensi. Andaikan 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'. Supaya gelombang dari B' dapat menguatkan gelombang yang dipantulkan dari B di C C' , kedua gelombang pastilah sefasa. Dengan kata lain,

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



Gambar 5. Pantulan Sinar-X oleh Bidang Atom S₁S₁ dan S₂S₂ Terpisah pada Jarak d

$$(A'B' + B'C') - (AB + BC) = n \lambda \dots\dots\dots(6)$$

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

$$2 d \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots(7)$$

Persamaan (7) 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 $n = 1, 2, 3, \dots\dots$ (Asmuni, 2000).

B. Penelitian yang Relevan

Shofwatun Nisaa melakukan adsorpsi pewarna *methylene blue* menggunakan kaolin. Di dalam kaolin terdapat mineral kaolinit sebanyak 85-95%. Kaolinit termasuk aluminosilikat. Daya adsorpsi *methylene blue* menggunakan kaolin adalah 28,93 mg/g. Pada pasir vulkanik juga terdapat aluminosilikat, sehingga pasir vulkanik dapat digunakan sebagai adsorben pewarna *methylene blue*.

Awala dan Jamal melakukan adsorpsi pewarna *methylene blue* menggunakan feldspar. Feldspar termasuk aluminosilikat. Adsorpsi menunjukkan peningkatan yang cepat pada persentase pewarna *methylene blue* yang teradsorpsi mulai dari waktu kontak 20 menit, sehingga dalam penelitian ini dilakukan adsorpsi pewarna *methylene blue* mulai waktu kontak 10 menit agar dapat dilihat secara jelas peningkatan daya adsorpsinya.

Endang Widjajanti, Regina Tutik P. dan M. Pranjoto Utomo melakukan adsorpsi pewarna metil merah dan metil jingga menggunakan zeolit. Zeolit

memiliki satuan berulang berupa tetrahedral SiO_2 dan Al_2O_3 . Pada rasio 0,5 gram adsorben : 50 mL adsorbat atau rasio 1:100 menunjukkan daya adsorpsi yang terbesar. Pasir vulkanik juga memiliki kandungan SiO_2 , sehingga dalam penelitian ini menggunakan rasio 0,5 gram pasir vulkanik : 50 mL pewarna *methylene blue* untuk adsorpsi.

C. Kerangka Berfikir

Industri tekstil yang berkembang saat ini menimbulkan dampak negatif berupa limbah cair dari proses pewarnaan. Salah satu pewarna yang menjadi limbah adalah *methylene blue*. Salah satu upaya yang umum digunakan untuk pengurangan pewarna adalah dengan metode adsorpsi karena adsorbennya mudah dipisahkan setelah digunakan.

Gunung Merapi merupakan gunung api yang masih aktif dan mempunyai fase erupsi periodik yaitu lima tahun sekali. Setiap kali erupsi, Gunung Merapi mengeluarkan banyak material, seperti batu dan pasir, sehingga sangat mudah untuk memperoleh pasir vulkanik. Selama ini pasir banyak digunakan sebagai bahan bangunan, tetapi belum dimanfaatkan sebagai adsorben. Di dalam pasir vulkanik terdapat kandungan silika dan *allophan*, yaitu aluminosilikat *amorf* yang dapat membentuk ikatan kompleks dengan bahan organik, sehingga pasir vulkanik berpotensi digunakan sebagai adsorben pewarna. Namun, sebelum pasir vulkanik digunakan sebagai adsorben, terlebih dahulu harus diaktivasi menggunakan asam kuat HNO_3 sehingga dapat memperbesar ukuran pori pada pasir vulkanik.

Dalam penelitian ini, pasir vulkanik digunakan sebagai adsorben pewarna *methylene blue*. Adsorpsi dilakukan dengan cara perendaman, yaitu dengan penambahan pasir vulkanik yang telah diaktivasi ke dalam larutan pewarna *methylene blue*. Faktor adsorpsi seperti waktu kontak adsorbat dengan adsorben dan konsentrasi adsorbat juga dipelajari. Variasi waktu kontak pada adsorpsi *methylene blue* dilakukan untuk mengetahui waktu maksimum adsorpsi. Sebelum pasir vulkanik diaktivasi dan setelah diaktivasi, dianalisis menggunakan XRD. Selain itu juga dilakukan analisis menggunakan spektrofotometer FTIR pada pasir vulkanik sebelum dan setelah adsorpsi untuk mengetahui gugus fungsi yang ada.