

BAB II

KAJIAN PUSTAKA

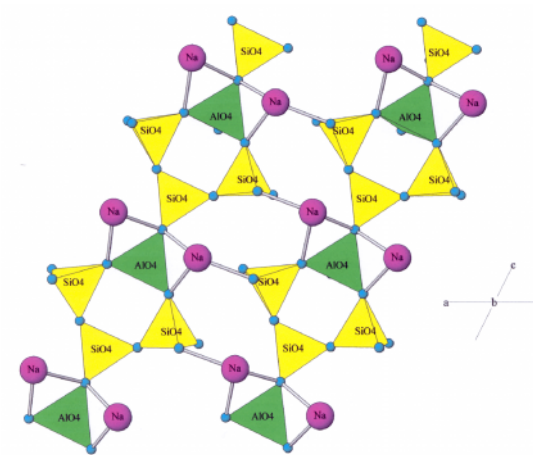
A. Kajian Teori

1. Pasir Vulkanik Merapi

Pasir merupakan fraksi anorganik tanah yang berukuran 2,00-0,02 mm dan dibagi menjadi dua, yaitu pasir kasar dan pasir halus (Tejoyuwono, 1999:108). Mineral yang biasa terdapat dalam pasir adalah silikat dan *feldspar*. Silikat tanah diklasifikasikan menjadi enam kelompok berdasarkan ikatan tetrahedral silika yaitu nesosilikat, sorosilikat, siklosilikat, inosilikat, filosilikat, dan tektosilikat (Tan, 1991:2).

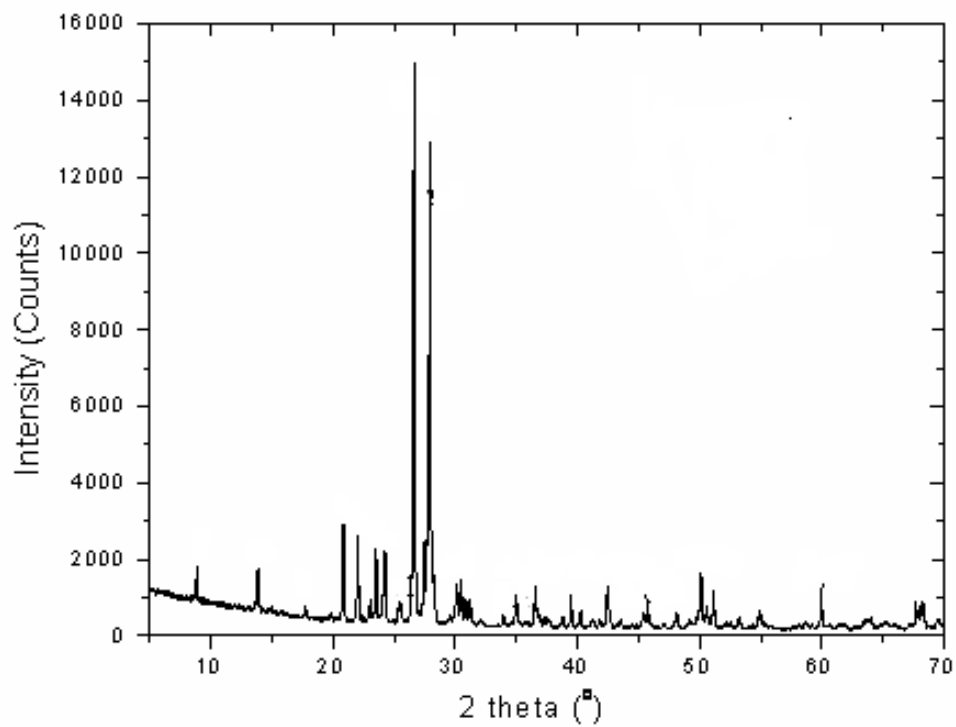
Pasir vulkanik sisa erupsi Gunung Merapi memiliki nilai ekonomi yang tinggi. Pasir vulkanik Merapi merupakan pasir yang memiliki kualitas bagus. Kandungan silika pada pasir tersebut dapat dijadikan sebagai bahan adsorben khususnya untuk penjernihan air serta dapat digunakan sebagai pasir beton. Menurut hasil penelitian Sudaryo dan Sutjipto dengan menggunakan analisis aktivasi neutron cepat, kandungan logam dalam tanah vulkanik di sekitar wilayah Merapi yaitu untuk logam Al berkisar 1,8-5,9%, Mg sebesar 1-2,4%, Si sebesar 2,6-28%, dan Fe sebesar 1,4-9,3% (Sudaryo dan Sutjipto, 2009).

Pasir vulkanik merapi merupakan jatuhan piroklastik dari Gunung Merapi. Jatuhan piroklastik berupa hujan abu/pasir vulkanik terjadi saat letusan dan menyebar ke segala arah sesuai dengan arah hembusan angin. Kandungan kimia sampel abu vulkanik merapi yaitu SiO₂ sebesar 63,90%, Al₂O₃ sebesar 17,67%, CaO sebesar 7,10%, Na₂O₃ sebesar 3,27%, MgO, K₂O, Fe₂O₃, dan SO₃ yang masing-masing kurang dari 3% (Lasino, Bambang Sugiharto, Dany Cahyadi, 2011). Berdasarkan data XRD pada penelitian Anthanasius P. Bayuseno, Susilo Adi Widyanto, dan Juwantono (2010) bahwa senyawa utama penyusun abu vulkanik Gunung Merapi adalah albit. Struktur albit dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur Albit

Pola difraksi sinar-X untuk mineral albit (Prasanphan dan Nuntiya, 2006) dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Pola Difraksi Sinar-X Mineral Albit

Albit ($\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$) atau natrium feldspar merupakan mineral tektosilikat dengan bentuk jaringan tetrahedral silika yang celah-celahnya ditempati oleh Na^+ (Tan, 1991). Permukaan feldspar terdiri atas muatan positif yang berupa ion Na^+ dan muatan negatif yang berupa gugus silanol atau siloksan (Prasanphan dan Nuntiya, 2006).

2. Adsorpsi

Adsorpsi merupakan peristiwa terakumulasinya partikel pada permukaan (Atkins, 1999:427). Adsorpsi dapat terjadi pada antarfasa padat-cair, padat-gas, atau gas-cair. Zat yang teradsorpsi disebut adsorbat. Adsorbat dapat berupa zat padat, cair, maupun gas. Sedangkan zat yang mengadsorpsi disebut adsorben. Contoh adsorben yang banyak digunakan antara lain arang aktif, silika, alumina, zeolit, maupun selulosa.

Adsorpsi secara fisik (fisisorpsi) dapat terjadi bila ada perbedaan energi atau gaya tarik Van der Waals antara adsorben dan adsorbat yang menyebabkan adsorbat tertarik atau terikat pada molekul adsorben. Ikatan pada fisisorpsi biasanya bersifat lemah, *reversible*, dan melibatkan perubahan energi yang rendah. Gaya Van der Waals bertanggungjawab pada adsorpsi fisik yang ditandai dengan laju adsorpsi yang tinggi dan pembentukan lapisan multilayer. Sedangkan kemisorpsi (adsorpsi kimia), partikel melekat pada permukaan dengan membentuk ikatan kimia dan cenderung mencari tempat yang memaksimalkan bilangan koordinasinya dengan substrat. Molekul yang terkemisorpsi dapat terpisah karena valensi atom permukaan yang tidak terpenuhi. Adsorpsi yang terjadi pada kemisorpsi bersifat kuat, *irreversible*, dan terbatas pada lapisan monolayer (Somasundaran, *et.al.*, 2009:166)

Proses sorpsi terjadi karena perbedaan massa molekul, bentuk atau polaritas yang menyebabkan molekul terikat kuat atau ukuran pori yang kecil sehingga molekul yang lebih besar dari pori-pori tidak bisa masuk (Allen dan Koumanova, 2005). Adsorpsi oleh zat padat ditandai dengan kenyataan-kenyataan bahwa adsorpsi bersifat selektif yang artinya suatu adsorben dapat menyerap banyak sekali suatu zat, tetapi

tidak menyerap zat-zat tertentu. Selain itu, banyaknya zat yang diserap juga mempengaruhi kecepatan adsorpsi oleh zat padat. Faktor-faktor yang mempengaruhi adsorpsi adalah :

1. Sifat permukaan adsorben

Karakter fisik pada adsorben (permukaan, porositas, dll) menentukan area yang tersedia untuk adsorpsi. Jumlah pori yang banyak dan lebar akan memperbesar kapasitas adsorpsi. Sedangkan sifat kimia menjelaskan reaktivitas adsorben terhadap adsorbat (Somasundaran *et.al.*, 2009:167).

2. Konsentrasi adsorbat

Semakin tinggi konsentrasi adsorbat, maka semakin cepat laju adsorpsinya. Namun, pada kondisi tertentu akan menjadi stabil karena sudah mencapai titik jenuh sehingga terjadi proses kesetimbangan (Adamson dan Gast, 1991:394).

3. Suhu

Suhu dapat mempengaruhi adsorpsi dengan mengubah sifat dari komponen dasar sistem adsorpsi seperti adsorbat, adsorben, dan permukaan dalam interaksinya. Kenaikan suhu menyebabkan reaktivitas energi ion menjadi semakin besar sehingga lebih banyak ion yang dapat melewati tingkat energi untuk melakukan interaksi secara kimia dengan pori-pori permukaan.

4. Waktu Kontak

Waktu kontak mempengaruhi kapasitas adsorpsi suatu adsorbat. Waktu kontak yang lebih lama antara adsorben dan adsorbat memungkinkan terjadinya difusi dan penempelan molekul adsorbat berlangsung lebih baik. Namun, konsentrasi zat organik akan turun jika waktu kontak telah optimum (Reynolds,1982:165-166).

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. 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).

3. *Methyl Orange*

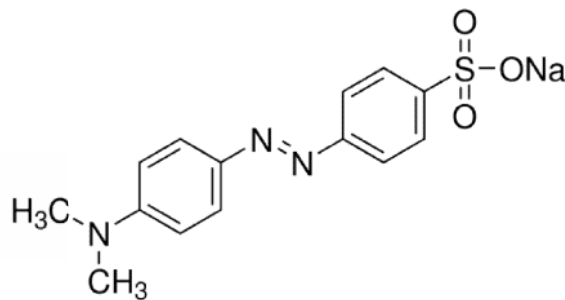
Molekul zat warna merupakan gabungan dari zat organik tidak jenuh dengan kromofor dan auksokrom. Gugus kromofor merupakan gugus yang menyebabkan molekul menjadi berwarna. Pada Tabel 1 dapat dilihat beberapa nama gugus kromofor dan struktur kimianya. Sedangkan auksokrom berperan sebagai pengikat warna dengan serat. Gugus auksokrom terdiri dua golongan (Renita Manurung, Rosdanelli Hasibuan, Irvan, 2009), yaitu :

1. Golongan kation : $-NII_2$; $NIIR$; $j-NR_2$ seperti $-NR_2Cl$
2. Golongan anion : $-SO_3H$; $-OH$; $-COOH$ seperti $-O$; $-SO_3$

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	-C=O-
Grup Karbon-Nitrogen	-C=NH ; CH=N-
Grup Karbon Sulfur	-C=S; -C-S-S-C-

Methyl orange merupakan molekul zat warna dengan rumus molekul C₁₄H₁₄N₃NaO₃S dan mempunyai berat molekul 327,33 g/mol. Panjang gelombang maksimum larutan *methyl orange* adalah sekitar 465 nm (Oakes dan Gratton, 1998). *Methyl orange* termasuk jenis zat warna azo. Zat warna azo mempunyai sistem kromofor dari gugus azo (-N=N) yang berikatan dengan gugus aromatik. Struktur *methyl orange* dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur *Methyl Orange*

Methyl orange digunakan sebagai pewarna tekstil, dalam industri gelas, dan cat (Sabnis, 2010:302). Sedangkan di laboratorium digunakan sebagai indikator titrasi. Trayek pH *methyl orange* berkisar 3,0 hingga 4,4.

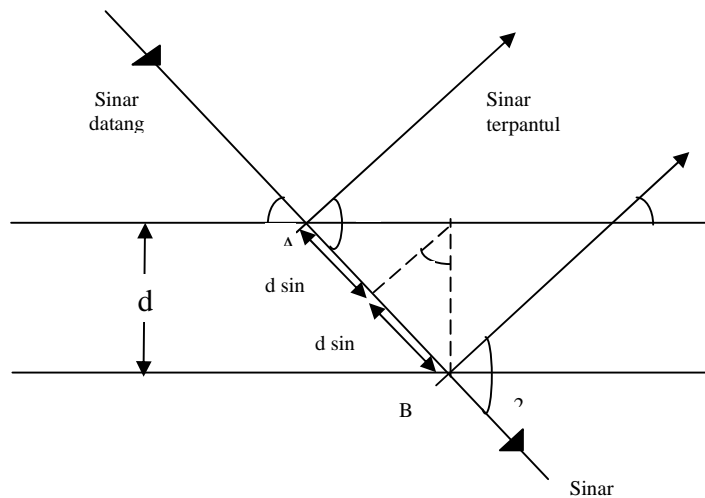
4. Difraksi Sinar-X

Difraksi sinar-X (*X-Ray Diffraction/XRD*) merupakan salah satu metode untuk karakterisasi material kristalin antara lain berupa struktur kristal, komposisi, dan keadaan suatu material polikristalin. Sampel yang digunakan dapat berupa padatan

maupun dalam bentuk serbuk. Jumlah sampel minimum yang diperlukan hanya beberapa milligram. Karakterisasi zat padat dapat ditentukan dengan membandingkan pada pola difraksi standar. Pola difraksi standar yang digunakan adalah JCPDS (*Joint Commite on Powder Diffraction Standard*) atau ASTM file (*American Society for Testing Material*) (West, 1984:146).

Prinsip difraksi sinar-X yaitu jika sinar-X monokromatis diarahkan pada suatu material kristalin, maka akan terlihat pantulan atau difraksi sinar-X pada berbagai sudut yang mengenai sinar utama (Sibilia, 1996:143). Jika seberkas sinar-X menumbuk partikel berukuran atom maka sinar tersebut akan dipantulkan kesegala arah oleh partikel atomik yang ditumbuknya (Bird, 1987:34).

Difraksi sinar-X dapat dilihat sebagai proses yang sama dengan pemantulan dari bidang atom pada kristal. Bidang kristal dikenai sumber radiasi pada sudut α dan sinar-X dihamburkan dengan sudut pemantulan yang juga sama dengan α . Jika ditinjau dari radiasi yang dipantulkan oleh bidang, yang tersusun secara paralel dan sejajar, maka pada Gambar 4, nampak kemungkinan adanya sinar datang yang dipantulkan oleh setiap bidang dan saling berinterferensi secara konstruktif untuk menghasilkan penguatan secara menyeluruh terhadap sinar pantul.



Gambar 4. Ilustrasi Hukum Bragg

Kondisi untuk interferensi konstruktif menggambarkan bahwa perbedaan lintasan antara kedua sinar, $AB = 2d \sin \theta$, akan sama dengan paduan sejumlah panjang gelombang yang dinyatakan sebagai hukum Bragg (Gautreau dan Savin, 1999:68), yaitu :

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Keterangan :

λ = panjang gelombang radiasi (\AA)

d = jarak antara tiap satuan bidang atom pada kisi kristal

θ = sudut difraksi (derajat)

n = tingkat difraksi

5. Spektroskopi Ultraviolet-Visibel (UV-Vis)

Spektroskopi ultraviolet-visibel (UV-Vis) digunakan untuk analisis kimia secara kuantitatif maupun kualitatif spesies kimia. Prinsip kerja spektrofotometer UV-Vis didasarkan pada penyerapan sinar oleh spesi kimia tertentu di daerah ultraviolet dan sinar tampak (*visible*). Daerah ultraviolet berada di sekitar 100 nm-400 nm, sedangkan spektrum tampak berada pada daerah sekitar 400 nm (ungu) sampai 750 nm (merah) (Fessenden & Fessenden, 2001: 436). Hubungan warna dengan warna komplementer pada berbagai panjang gelombang dapat dilihat pada Tabel 2.

Serapan cahaya oleh molekul dalam daerah spektrum UV-Vis tergantung pada struktur elektronik dari suatu molekul. Spektra UV-Vis dari senyawa-senyawa organik berkaitan erat dengan transisi diantara tenaga elektronik. Transisi tersebut biasanya terjadi antara orbital ikatan atau orbital pasangan bebas dan orbital non ikatan tak jenuh atau orbital anti ikatan. Panjang gelombang serapan merupakan ukuran dari pemisahan tingkatan-tingkatan energi dari orbital-orbital yang bersangkutan (Hardjono Sastrohamidjojo, 1991:11). Serapan suatu senyawa pada suatu panjang gelombang tertentu bertambah dengan banyaknya molekul yang

mengalami transisi. Oleh karena itu, serapan atau absorpsi bergantung pada struktur elektronik senyawanya dan juga pada kepekatan sampel dan panjang sel sampel (Fessenden & Fessenden, 2001:439).

Tabel 2. Warna dan Warna Komplementer pada Berbagai Panjang Gelombang

Panjang Gelombang (nm)	Warna	Warna Komplementer
400 – 435	Violet (ungu)	Hijau kekuningan
435 – 480	Biru	Kuning
480 – 490	Biru kehijauan	Jingga
490 – 500	Hijau kebiruan	Merah
500 – 560	Hijau	Ungu kemerahan
560 – 580	Hijau kekuningan	Ungu
595 – 610	Jingga	Biru kehijauan
610 – 680	Merah	Hijau Kebiruan
680 – 700	Ungu kemerahan	Hijau

Serapan dinyatakan dengan nilai intensitas absorpsi pada panjang gelombang maksimal. Absorptivitas molar diperoleh dari turunan hukum Lambert-Beer dengan persamaan sebagai berikut :

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Keterangan :

A = intensitas absorpsi

ϵ = koefisien ekstingsi molar

b = panjang lintasan

c = konsentrasi larutan.

Jika konsentrasi diberikan dalam gram/liter, maka ϵ diganti menjadi a yang disebut sebagai serapan spesifik (Hardjono Sastrohamidjojo, 1991 :14).

6. Spektroskopi Inframerah

Spektroskopi inframerah digunakan untuk menentukan gugus fungsi suatu senyawa. Spektrofotometer inframerah dapat mendeteksi pengabsorpsian energi pada

berbagai frekuensi dengan memplot jumlah radiasi inframerah yang diteruskan melalui cuplikan sebagai fungsi frekuensi atau panjang gelombang radiasi. Plot tersebut adalah spektrum inframerah yang memberikan informasi penting tentang gugus fungsional suatu molekul. Gugus fungsional dari suatu senyawa dapat diketahui dengan membandingkan spektrum inframerah dari dua senyawa yang diperkirakan identik (Hardjono Sastrohamidjojo, 1992:3- 4).

Daerah vibrasi untuk gugus fungsi pada *methyl orange* yaitu gugus S=O berkisar pada panjang gelombang 1375-1300 cm^{-1} , gugus N=N pada daerah 1630-1575 cm^{-1} , dan adanya cincin aromatik ditunjukkan dengan serapan pada daerah 1650-1450 cm^{-1} . Sedangkan rentangan vibrasi Si-O-Si berada pada daerah sekitar 1081,17 cm^{-1} dan vibrasi rentang Si-O berada pada pita serapan 694,35 cm^{-1} (Aldes Lesbani, 2011).

B. Penelitian yang Relevan

Penelitian Zhang, *et.al.* (2009) menunjukkan bahwa senyawa azobenzena dapat diadsorpsi oleh mineral aluminosilikat, kaolinite, karena kemampuan afinitas siloksan pada permukaan terhadap senyawa azobenzena menyebabkan azobenzena dapat diadsorpsi oleh kaolinite. Daya adsorpsi kaolinite terhadap azobenzena sebesar 11 mg/g atau 60 mmol/kg. Pasir vulkanik Merapi mengandung mineral aluminosilikat yang tinggi, sehingga dapat dimanfaatkan sebagai adsorben zat warna azobenzena yaitu *methyl orange*.

Endang Widjajanti, Regina Tutik P., dan M.Pranjoto Utomo (2011) berhasil mengadsorpsi *methyl orange* dengan menggunakan zeolit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa perbandingan massa adsorben (zeolit) dengan adsorbat (*methyl orange*) yang optimum adalah 0,5 gram adsorben dan 50 ml adsorbat atau rasio 1:100.

M.Pranjoto Utomo, Endang Widjajanti, dan Kun Sri Budiasih (2010) menunjukkan bahwa aktivasi dengan asam nitrat dapat meningkatkan daya adsorpsi zeolit karena aktivasi dengan asam mineral mampu mengurangi efek hambatan dari

pertukaran kation dengan cara pencucian kation. Proses aktivasi dengan asam mineral akan menambah luas permukaan adsorben.

C. Kerangka Berfikir

Penggunaan zat warna sintetis pada pewarnaan tekstil dewasa ini semakin meningkat. Limbah sisa pewarnaan akan mempengaruhi ekosistem makhluk hidup dalam perairan dan mengubah kualitas air sehingga tidak sesuai dengan standar konsumsi makhluk hidup. Jenis zat warna yang banyak digunakan dalam industri adalah zat warna azo. Salah satu jenis zat warna azo adalah *methyl orange*.

Berbagai metode telah dilakukan untuk mengurangi pencemaran air. Adsorpsi merupakan salah satu metode yang banyak digunakan. Proses adsorpsi merupakan peristiwa terakumulasinya partikel di permukaan. Faktor yang mempengaruhi adsorpsi antara lain konsentrasi adsorbat, waktu kontak, pH, luas permukaan adsorben, dan suhu. Kelebihan metode adsorpsi dibandingkan dengan proses pengolahan limbah yang lain karena penggunaan yang mudah dan jenis bahan adsorben yang bervariasi.

Melimpahnya pasir vulkanik Merapi masih belum dimanfaatkan secara maksimal. Kandungan mineral aluminosilikat yang tinggi dapat memungkinkan pasir vulkanik Merapi dimanfaatkan sebagai adsorben karena aluminosilikat dapat berikatan dengan senyawa organik. Sebelum digunakan sebagai adsorben, pasir vulkanik direndam dalam asam nitrat pekat agar pengotor seperti oksida-oksida dalam pasir vulkanik dapat larut.

Penggunaan pasir vulkanik Merapi sebagai adsorben diharapkan mampu mengadsorpsi zat warna azo seperti *methyl orange*. Parameter yang akan dikaji dalam penelitian ini adalah waktu adsorpsi dan konsentrasi adsorbat. Daya adsorpsi pasir vulkanik pada berbagai konsentrasi pewarna dapat diketahui dari penentuan konsentrasi sampel sebelum dan sesudah adsorpsi menggunakan spektroskopi UV-Vis. Karakterisasi pasir vulkanik sebelum dan sesudah perendaman dengan asam nitrat pekat menggunakan difraksi sinar-X (*X-Ray Diffraction/ XRD*) dan

spektroskopi inframerah. Spektroskopi inframerah juga digunakan untuk karakterisasi pasir vulkanik setelah proses adsorpsi.