

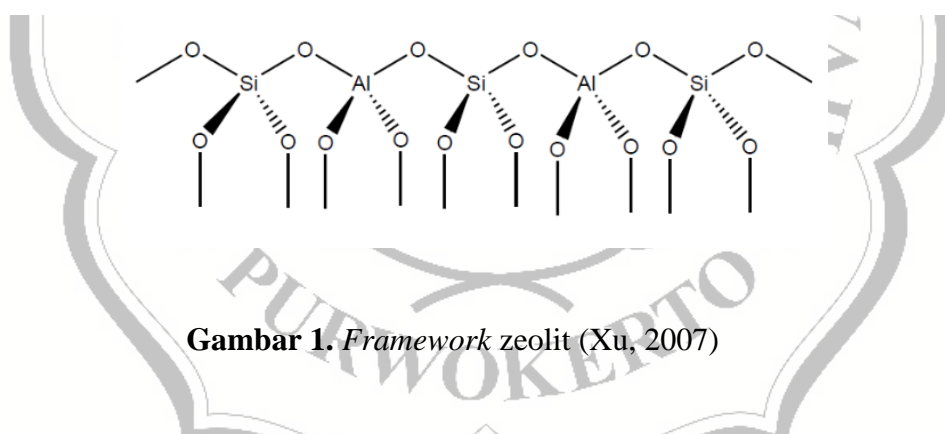
BAB II

LANDASAN TEORI

II.1. Zeolit Alam Aktif (ZAA)

II.1.1 Zeolit sebagai Adsorben Zat Warna

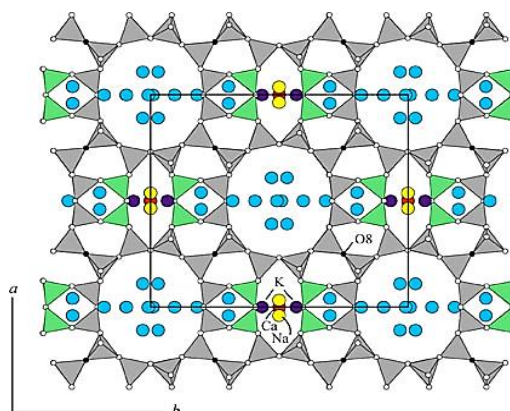
Zeolit merupakan material berpori yang termasuk ke dalam salah satu jenis mineral kristal aluminosilikat yang terdiri dari unit-unit SiO_4 atau AlO_4 secara tetrahedral (Gambar 1) (Montalvo *et al.*, 2012). Unit-unit tetrahedral tersebut saling terhubung satu sama lain melalui atom oksigen membentuk suatu rantai polimer dan kerangka tiga dimensi terbuka yang memiliki kanal-kanal dan rongga-rongga (Dehghani *et al.*, 2017 dan Saltali *et al.*, 2007). Hal tersebut memungkinkan zeolit untuk terisi oleh ion-ion logam, seperti logam alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas. Oleh karena itu, zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring, penukar ion, bahan penyerap dan katalisator.



Gambar 1. Framework zeolit (Xu, 2007)

Zeolit secara luas telah digunakan sebagai material adsorben. Beberapa peneliti sebelumnya telah menggunakan zeolit sintetik maupun zeolit alam sebagai adsorben berbagai macam adsorbat, seperti logam-logam berat, senyawa-senyawa organik (senyawa fenolik, surfaktan, minyak bumi, dan lain-lain), ammonia dan zat warna (Wang dan Peng, 2010; Dehghani *et al.*, 2017; Humelnicu *et al.*, 2016 dan Saputra *et al.*, 2017). Zeolit alam memiliki sifat yang relatif murah dan melimpah dibandingkan dengan zeolit sintetik (Oliveira *et al.*, 2004 dan Ngah *et al.*, 2012)

Kelimpahan zeolit alam di Indonesia tergolong relatif melimpah. Keberadaannya dapat ditemukan di berbagai wilayah Indonesia, seperti pulau Jawa, Sumatra, Kalimantan dan Sulawesi. Menurut Trisunaryati *et al* (2013), setidaknya ± 285 juta ton dari jumlah zeolit yang ada telah terdistribusi di beberapa wilayah pulau Jawa, salah satunya adalah di daerah Wonosari. Khairinal, Trisunaryanti (2000) melaporkan bahwa zeolit alam dari Wonosari merupakan mineral alam dengan komposisi utama 70% berupa mordenit, dan selebihnya terdiri dari material pengotor (impuritis) baik yang bersifat kristalin maupun amorf. Selain itu, umumnya zeolit alam memiliki kandungan air sebesar 10-25% (Montalvo *et al.*, 2012). Sebagai material adsorben, adanya pengotor pada zeolit alam akan menurunkan tingkat aktivitas adsorpsinya. Oleh karena itu, perlu dilakukan aktivasi guna meningkatkan karakternya terutama aktivitas adsorpsinya. Adapun model proyeksi struktur kimia Mordenit menurut Simoncic dan Armbruster (2004) ditunjukkan pada Gambar 2.



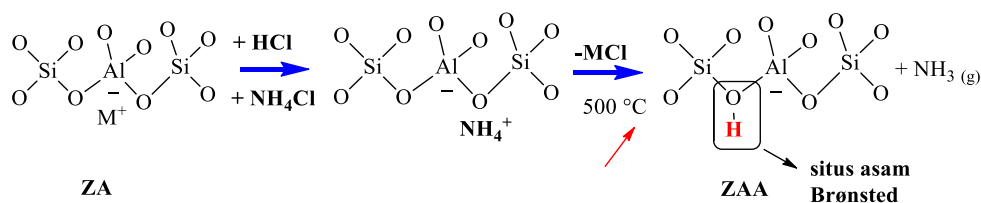
Gambar 2. Model proyeksi struktur kimia Mordenit
(Simoncic dan Armbruster, 2004)

II.1.2 Aktivasi Zeolit Alam

Proses aktivasi pada ZA bertujuan untuk mengurangi kadar pengotor sehingga dapat meningkatkan aktivitas adsorpsinya sebagai adsorben. Proses aktivasi ZA dapat dilakukan secara fisika maupun secara kimia. Aktivasi secara fisika meliputi proses memperkecil ukuran butir zeolit, proses pengayakan zeolit dan proses

pemanasan pada suhu tinggi, yaitu berkisar antara 200 hingga 400 °C. Sedangkan, proses aktivasi secara kimia bertujuan untuk menghilangkan pengotor pada zeolit, yaitu dengan cara menggunakan suatu basa atau asam. Aktivasi suatu katalis secara asam dapat diawali dengan melarutkan logam-logam oksidanya terlebih dahulu, yaitu menggunakan HF 1%. Logam-logam oksida seperti alumina (Al₂O₃) dan silika bebas (SiO₂) di sekitar zeolit lepas sebagai gas SiF₄ disertai dengan adanya pelepasan molekul air sehingga menyebabkan pori-pori dari zeolit menjadi lebih terbuka dan mempermudah terjadinya dealuminasi. Selain itu, Cakicioglu-Ozkan dan Ulku (2005) melaporkan bahwa aktivasi zeolit alam daerah Turki menggunakan larutan HCl dapat menyebabkan terjadinya penurunan logam-logam pengotor lain, seperti Fe, Mg dan Ca. Keberadaan logam-logam tersebut dapat mengurangi aktivitas dari suatu zeolit untuk digunakan sebagai katalis. Adapun reaksi kimia dealuminasi zeolit akibat perlakuan asam dengan HCl ditunjukkan pada Gambar 3.

Trisunaryanti *et al* (2013), Saputra *et al* (2017) dan Prasetyo (2018) melaporkan bahwa proses aktivasi zeolit alam secara asam dapat dilanjutkan dengan proses pertukaran kation logam pada zeolit menjadi kation H⁺. Adanya proses pemanasan pada zeolit menggunakan larutan NH₄Cl akan menyebabkan terjadinya pertukaran ion di dalam zeolit, yang mana kation-kationnya akan digantikan dengan ion ammonium dari NH₄Cl membentuk Zeolit-NH₄⁺. Sedangkan, ion-ion Cl⁻ dari NH₄Cl akan berikatan dengan logam-logam monovalen. Adapun reaksi kimia perlakuan zeolit dengan NH₄Cl ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Reaksi kimia perlakuan zeolit dengan HCl dan NH₄Cl
(Tadeus *et al.*, 2013)

Proses pemanasan pada suhu 400-500 °C akan menyebabkan ion-ion ammonium akan terurai menjadi ion H^+ dan gas NH_3 . Gas NH_3 yang terbentuk akan lepas, sedangkan ion H^+ akan tetap berada pada zeolit sebagai situs asam Brønsted pada zeolit dan akan menyebabkan tingkat kekuatan keasaman dari zeolit meningkat (Hagen *et al.*, 2006; Kim *et al.*, 2014 dan Nur *et al.*, 2017). Situs asam Brønsted pada zeolit terletak pada proton yang terikat oleh oksigen-oksigen yang berada di dalam gugus alumina (AlO_4^-).

Golongan kation : $-NH_2$; $-NHCH_3$; $-N(CH_3)_2$

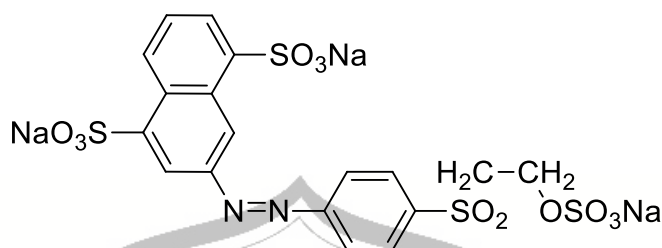
Golongan anion : $-SO_3H$; $-OH$; $-COOH$ seperti $-O$; $-SO_3$ dan lain-lain.

II.2. Zat Warna *Remazol Yellow*

Zat warna merupakan senyawa organik yang memiliki gugus kromofor sebagai gugus pembawa warna atau gugus ausokrom sebagai gugus pengikat warna (Ngah *et al.*, 2011). Gugus ausokrom terdiri dari dua golongan, yaitu golongan kation ($-NH_2$; $-NHCH_3$; $-N(CH_3)_2$) dan golongan anion : $-SO_3$; $-OH$; $-COOH$; $-O$; $-SO_3$. Berdasarkan kegunaannya zat warna diklasifikasikan menjadi beberapa jenis, diantaranya adalah golongan asam, basa, langsung, *mordant*, kompleks logam, *azoat*, sulfur, *vessel*, dispersi dan reaktif. Zat warna reaktif merupakan zat warna yang banyak digunakan untuk pewarnaan pada industri tekstil. Zat-zat warna reaktif yang dapat mengalami reaksi substitusi diantaranya adalah *Procion*, *Cibracon*, *Drimaren* dan *Lavafix*. Sedangkan zat-zat warna yang dapat mengalami reaksi adisi adalah golongan azo, diantaranya adalah *Remazol* dan *Primaxin* (Handayani *et al.*, 2016 dan Yan *et al.*, 2016).

Remazol Yellow FG merupakan salah satu jenis zat warna azo yang telah digunakan secara komersial di dalam industri tekstil (Aydin, 2011). Sekitar 27,2 % industri tekstil menggunakan zat warna tersebut sebagai pewarna tekstil sintetis. Secara kimia *Remazol Yellow FG* terdiri dari gugus kromofor dari gugus azo ($-N=N-$) yang terikat terhadap dua gugus aromatic. Adanya cincin aromatic tersebut menyebabkan *Remazol Yellow FG* bersifat toksik, karsinogenik, mutagenik, alergi

dan penyakit kulit (Gao *et al.*, 2013). Adapun struktur kimia dari *Remazol Yellow FG* (Aydin, 2011) ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur kimia Remazol Yellow FG (Aydin, 2011)

II.3. Adsorpsi

Beberapa upaya untuk menangani permasalahan limbah zat warna adalah melalui proses filtrasi, koagulasi, sedimentasi, pertukaran ion dan adsorpsi (Wahyuningsih *et al.*, 2017). Akan tetapi, metode adsorpsi dikenal sebagai metode yang paling umum digunakan diantara metode-metode lainnya. Metode adsorpsi memiliki keunggulan-keunggulan diantaranya adalah prosesnya yang bersifat sederhana, relatif murah, *biodegradable*, efektif dan efisien (Gao *et al.*, 201; Yola *et al.*, 2014 dan Yan *et al.*, 2016).

Adsorpsi merupakan peristiwa penyerapan suatu zat (adsorbat) pada permukaan material penyerap (adsorben) baik yang terjadi secara fisika maupun kimia. Banyak sedikitnya adsorbat yang dapat diadsorpsi tergantung pada luaspermukaan zat pengadsorpsi dan gugus-gugus aktifnya (Auliah, 2009). Adsorpsi dibedakan menjadi dua jenis, yaitu adsorpsi fisik atau phisorpsi dan adsorpsi kimia atau kemisorpsi.

II.3.1 Adsorpsi Fisika

Peristiwa adsorpsi secara fisika terjadi karena adanya perbedaan energi atau gaya tarik-menarik kelistrikan (gaya Van Der Waals) dan dapat terjadi pada permukaan yang polar dan nonpolar. Adsorpsi ini bersifat reversibel atau atom-atom ion yang telah terikat memungkinkan untuk dilepaskan kembali dengan

bantuan pelarut tertentu yang sesuai dengan sifat atom atau ion yang diikat. Adsorpsi secara fisika memiliki gaya tarik Van der Waals yang kekuatannya relatif kecil.

II.3.2 Adsorpsi kimia

Sedangkan adsorpsi secara kimia merupakan system adsorpsi yang terjadi karena adanya gaya-gaya kimia dan diikuti oleh reaksi kimia. Pada system adsorpsi secara kimia menghasilkan ikatan yang relatif kuat sehingga spesies aslinya tidak dapat ditemukan lagi. Menurut Mahatmanti dan Woro (2003), pada adsorpsi kimia molekul adsorbat dan adsorben membentuk sistem homogen dengan energi adsorpsi lebih tinggi (>10 kJ/mol). Interaksi adsorbat dengan adsorben yaitu diawali dengan adsorpsi fisika kemudian diikuti oleh adsorpsi kimia dengan membentuk ikatan kimia (ikatan ion atau kovalen).

Isoterm adsorpsi merupakan suatu keadaan kesetimbangan, yaitu tidak ada lagi perubahan konsentrasi adsorbat baik di fase terjerap maupun pada fase gas atau cair. Isoterm adsorpsi merupakan hal yang mendasar dalam penentuan kapasitas adsorpsi suatu adsorbat pada permukaan adsorben. Isoterm adsorpsi umumnya digambarkan dalam bentuk kurva berupa plot distribusi kesetimbangan adsorbat antara fase padat dengan fase gas atau cair pada suhu konstan. Kurva isoterm untuk adsorpsi logam dalam sistem cair-padat didasarkan pada pengukuran konsentrasi logam di fase cair pada kesetimbangan, sedangkan konsentrasi logam pada fase padat diperoleh dari neraca massa menggunakan larutan pada saat awal dan akhir waktu percobaan dengan persamaan seperti berikut (Kundari dan Wiyuniati, 2008).

1. Isoterm Langmuir

Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat diturunkan secara teoritis dengan menganggap terjadinya kesetimbangan antara molekul-molekul zat yang diadsorpsi pada permukaan adsorben dengan molekul-molekul zat yang tidak teradsorpsi (Day dan Underwood, 2002). Isoterm Langmuir biasanya digunakan untuk menggambarkan proses kemisorpsi. Sistem adsorpsi isoterm Langmuir didasarkan pada beberapa asumsi, yaitu:

- Adsorpsi hanya terjadi pada lapisan tunggal (monolayer)
- Panas adsorpsi tidak tergantung pada penutupan permukaan
- Semua situs dan permukaannya bersifat homogen

Adapun persamaan isoterm adsorpsi Langmuir menurut Aydin (2011) dapat ditulis pada Persamaan 1:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{KL \cdot q_m} + \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e \dots \dots \dots (1)$$

dimana:

C_e = Konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan pada fasa cair (mg/L)

q_e = Konsentrasi adsorbat pada fase padat / adsorben (mg/g)

q_m = Kapasitas adsorpsi optimum (mg/g)

KL = Langmuir Coefficient (L/mg)

2. Isoterm Freundlich

Isoterm Freundlich menggambarkan hubungan antara sejumlah komponen yang teradsorpsi per unit adsorben dan konsentrasi komponen tersebut pada kesetimbangan. Isoterm Freundlich didasarkan pada asumsi bahwa adsorben mempunyai permukaan heterogen dan tiap molekul mempunyai potensipenjerapan yang berbeda-beda (multilayer). Isoterm Freundlich biasanyadigunakan untuk menggambarkan proses fisisorpsi. Adapun persamaan isoterm adsorpsi Langmuir menurut Aydin (2011) dapat ditulis pada Persamaan 2:

$$q_e = KCe^{1/n} \dots \dots \dots (2)$$

dimana:

q_e = Jumlah teradsorp (mg/L)

m = Massa adsorben (gram)

- Ce = Konsentrasi larutan pada keadaan setimbang (mg/L)
- K = Kapasitas adsorpsi optimum (mg/g)

Persamaan di atas dapat diubah menjadi persamaan linier sebagai berikut:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \dots \dots \dots (3)$$

dimana:

- q_e = Konsentrasi adsorbat pada fase padat/adsorben (mg/g)
- C_e = Konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan pada fase cair (mg/L)
- n = Faktor heterogenitas
- K = Kapasitas adsorpsi optimum (mg/g)

II.4. Penelitian Terdahulu

Penelitian terdahulu ini menjadi salah satu acuan penulis dalam melakukan penelitian sehingga penulis dapat memperkaya teori yang digunakan dalam mengkaji penelitian yang dilakukan. Dari penelitian terdahulu, penulis tidak menemukan kesamaan judul yang sama seperti judul penelitian penulis. Namun penulis mengangkat beberapa penelitian sebagai referensi dalam memperkaya bahan kajian pada penulisan. Berikut merupakan beberapa penelitian terdahulu yang terkait dengan penelitian yang dikakulan penulis.

Penelitian dari Wega Trisunaryanti, E Triwahyuni dan Sri Sudiono pada tahun 2005 dengan judul Preparasi, Modifikasi dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeolit Alam dan Mo-Ni/Zeolit Alam, menunjukkan bahwa peningkatan muatan Ni menyebabkan turunnya acidity katalis sedangkan peningkatan Mo menyebabkan peningkatan acidity katalis. Sampel katalis yang diproduksi memiliki acidity dan kristalinitas tinggi, demikian

menjanjikan digunakan untuk proses konversi limbah plastik ke fraksi gasoline.

Ayşe Kuleyin and Fulya Aydın tahun 2010 melakukan penelitian dengan judul Removal of Reactive Textile Dyes (Remazol Brilliant Blue R and Remazol Yellow) by Surfactant-Modified Natural Zeolite. Studi menunjukkan bahwa nilai kapasitas adsorpsi Langmuir dari Remazol Brilliant Blue dan Remazol Yellow adalah 13.9 dan 38.31 mg/g.

Sementara itu M.H Dehghani, A Dehghan, Alidadi D, M Dolatabadi, M Mahrabpour & A Converti melakukan penelitian Removal of methylene blue dye from aqueous solution by a new chitosan/zeolite composite from shrimp pada tahun 2017. Hasil menunjukkan bahwa kondisi optimum dalam penghilangan methylene blue dye dengan absorben 2.5 g/L dan pH 9.0 dan konsentrasi awal 43.75 mg/L dengan waktu kontak 138.65 min. Sesuai dengan isoterm Freundlich, kapasitas adsorpsi maksimum adalah 24.5 mg/g.

