

## KAJIAN ADSORPSI REMAZOL YELLOW FG OLEH MONTMORILLONIT-KITOSAN

**Endaruji Sedyadi<sup>1</sup> dan Khaerul Huda<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi UIN Sunan Kalijaga  
Jl. Marsda Adisucipto Yogyakarta 55281 Telp. +62-274-519739  
Email: endaruji@yahoo.com<sup>1</sup>, mr.boombastic17@gmail.com<sup>2</sup>

### *Abstrak*

*Adsorpsi zat warna Remazol Yellow FG menggunakan komposit Montmorillonit-Kitosan telah berhasil dilakukan. Preparasi komposit Montmorillonit-Kitosan dilakukan dengan mencampurkan montmorillonit dengan kitosan pada suhu 28 °C selama 60 menit. Kajian adsorpsi meliputi variasi pH, waktu kontak dan konsentrasi adsorbat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorpsi Remazol Yellow FG oleh komposit Montmorillonit-Kitosan optimum pada pH 3 selama 30 menit dengan kapasitas adsorpsi sebesar 215 mg/Luntuktiap 0,05 gram adsorben. Adsorpsi yang terjadi mengikuti model kinetika orde 2 dengan pola isoterm adsorpsi Langmuir yang menunjukkan bahwa ikatan yang terbentuk antara adsorbat dan adsorben adalah ikatan kimia.*

*Kata kunci: adsorpsi, komposit montmorillonit-kitosan, remazol yellow FG*

## PENDAHULUAN

Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi secara langsung mendorong pertumbuhan industri di Indonesia. Berbagai macam industri dapat memberikan dampak negatif pada lingkungan dan manusia. Pengolahan bahan baku menjadi bahan setengah jadi atau bahan jadi pada kegiatan industri, akan menghasilkan limbah cair dan dapat menimbulkan permasalahan bagi lingkungan (Krim *et al.*, 2006). Demikian pula dengan perkembangan industri tekstil yang semakin maju, dapat menyebabkan bertambahnya limbah yang dihasilkan baik volume maupun jenisnya.

Limbah zat warna tekstil menjadi perhatian karena konsumsi tekstil akan selalu mengikuti peningkatan populasi penduduk dan sebagian besar zat warna dibuat agar mempunyai resistensi terhadap pengaruh lingkungan seperti efek pH dan suhu (Albanis *et al.*, 2000). Zat warna dibagi menjadi zat warna anionik dan kationik. Zat warna anionik sebagian besar digunakan di industri tekstil. Macam-macam zat warna yang digunakan untuk pewarna tekstil antara lain *Remazol Brilliant Blue (RB)*, *Remazol Red 133 (RR)*, *Rifacion Yellow HED (RY)* (Kara *et al.*, 2006), dan *remazol yellow FG*.

Pengolahan limbah zat warna menjadi sulit karena struktur aromatik pada zat warna sulit terdegradasi serta dapat mengganggu estetika badan perairan akibat munculnya bau busuk dari pencemaran air. Limbah dari zat warna tekstil merupakan salah satu pencemar organik yang bersifat *nonbiodegradable*. Limbah tekstil cair memiliki warna yang pekat dan umumnya berasal dari sisa-sisa zat warna yang merupakan suatu senyawa kompleks aromatik. Senyawa berupa senyawa azo dan turunannya dari gugus benzen yang sulit terdegradasi, sehingga keberadaannya di lingkungan dapat menjadi sumber penyakit karena bersifat karsinogen dan mutagenik (Sa'adah *et al.*, 2013).

Berbagai cara telah dilakukan untuk meminimalkan limbah zat warna yaitu dengan metode konvensional maupun dengan teknologi modern. Metode untuk menghilangkan limbah zat warna yaitu koagulasi, flokulasi, *reverse osmosis*, dan adsorpsi. Metode yang paling banyak digunakan adalah metode adsorpsi. Keuntungan metode adsorpsi yaitu memiliki efisiensi yang tinggi untuk meminimalkan senyawa yang tidak diinginkan, dapat digunakan untuk mengatasi senyawa organik beracun, cara penggunaan yang mudah, dan jenis adsorben yang bervariasi (Inglezakis *et al.*, 2006).

Peristiwa adsorpsi merupakan suatu fenomena permukaan. Interaksi antar dua fasa menyebabkan terjadinya akumulasi partikel pada permukaan adsorbat (Pujiastuti *et al.*, 2008). Proses adsorpsi dipengaruhi oleh banyak faktor antara lain luas permukaan adsorben, pH sistem, waktu adsorpsi, ukuran partikel, porositas, konsentrasi adsorbat, dan suhu (Allen *et al.*, 2005).

Bentonit merupakan kelompok mineral lempung (*clay mineral*) yang didominasi oleh mineral montmorillonit (85 %). Montmorillonit termasuk mineral lempung yang memiliki sifat mudah mengembang, memiliki kation-kation yang dapat dipertukarkan dan luas permukaan yang cukup besar. Sifat-sifat tersebut menjadikan montmorillonit cocok dimanfaatkan sebagai adsorben, tetapi montmorillonit yang tidak dimodifikasi terlebih dahulu akan memberikan hasil yang kurang maksimal karena sifat montmorillonit mudah menyerap air sehingga kurang stabil jika digunakan sebagai bahan penjerap, (Wijaya, 2002).

Montmorillonit merupakan mineral lempung berstruktur lapis tipe 2:1. Montmorillonit memiliki struktur berlapis-lapis. Bahan berlapis umumnya mampu menginterkalasi senyawa-senyawa organik ataupun ion. Montmorillonit memiliki lapisan-lapisan silikat bermuatan negatif dengan kation-kation di dalam antar lapisnya dan memiliki kemampuan mengembang, sifat penukar ion dan luas permukaan yang besar sehingga kajian adsorpsi pada permukaannya sangat menarik untuk dipelajari. Agar kinerja montmorillonit meningkat, maka montmorillonit tersebut perlu dimodifikasi terlebih dahulu. Modifikasi dapat dilakukan dengan cara fisik seperti memanaskan atau secara kimiawi dengan penambahan asam. Pengasaman dan pemanasan akan membersihkan antar lapis dari bahan-bahan organik atau mineral lain yang tidak diperlukan (Wijaya, 2002).

Kitosan merupakan suatu polisakarida kationik alami dari deasetilasi kitin yang sumbernya banyak ditemukan di alam. Kitin dapat berasal dari cangkang kepiting atau udang. Kitosan merupakan padatan amorf yang sukar larut di dalam air tetapi kitosan memiliki kelarutan yang cukup baik dalam larutan asam asetat 2 %, asam format 10 %, dan asam sitrat 10 %. Kitosan memiliki sifat unik yang dapat digunakan dalam berbagai cara serta memiliki kegunaan yang beragam, antara lain sebagai bahan perekat, aditif untuk kertas dan tekstil, penjernihan air minum, mempercepat penyembuhan luka, dan memperbaiki sifat pengikatan warna. Kitosan dapat dikarakterisasi menurut kualitasnya, dan sifat-sifat intrinsiknya (kemurnian, berat molekul, viskositas, dan derajat deasetilasi). Derajat deasetilasi kitosan merupakan salah satu sifat kimia yang penting, karena dapat mempengaruhi karakter dalam aplikasinya. Kitin dengan derajat deasetilasi lebih dari 75% dikenal sebagai kitosan. Derajat deasetilasi menentukan jumlah muatan gugus amina bebas dalam polisakarida. Semakin banyak gugus amina bebas maka kitosan semakin murni (Khan *et al.*, 2002).

Kitosan merupakan adsorben yang baik tapi memiliki kelemahan. Meskipun kitosan adsorben yang baik terhadap zat organik, ternyata kitosan sulit digunakan sebagai adsorben karena mempunyai daya apung yang tinggi (Dultz *et al.*, 2006), untuk memperbaiki sifat ini maka kitosan diinterkalasikan ke dalam montmorillonit.

## **METODE PENELITIAN**

### **Alat dan Bahan**

Alat-alat yang digunakan adalah seperangkat alat gelas, ayakan 106 mikron, sentrifuge, spektrofotometer UV-Vis, *spectronic 20 D Thermo*, *X-Ray Diffraction (XRD)* dan *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Bahan-bahan yang digunakan adalah Na-bentonit yang diperoleh dari CV. Alam Makmur, kitosan teknis dengan derajat deasetilasi 75,36%, asam asetat glasial Merck, HCl 37% p.a Merck, Pellet NaOH p.a Merck, Padatan *remazol yellow FG* teknis, dan akuades.

### **Pembuatan Komposit Montmorillonit-Kitosan**

Kitosan 0,2 g didispersikan dalam 100 mL asam asetat 1% dan diaduk selama satu jam. Suspensi kitosan kemudian dicampur dengan montmorillonit 1 g yang terlebih dulu telah didispersikan dalam akuades 100 mL. Campuran kemudian diaduk selama 60 menit pada suhu 28 0C. Campuran disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH netral. Residu dikeringkan pada suhu 40 0C selama 12 jam dan disaring dengan ayakan 106 mikron. Komposit montmorillonit-kitosan yang didapat kemudian dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dan *X-Ray Diffraction* (XRD).

### **Penentuan pH optimum**

Larutan *remazol yellow FG* sebanyak 25 mL dibuat dengan konsentrasi 30 ppm. Keasaman larutan diatur sehingga memiliki pH 1, 2, 3, 4, dan 5. Masing-masing larutan kemudian ditambah 0,05 g komposit montmorillonit-kitosan dan diaduk selama 30 menit pada suhu kamar. Campuran diendapkan dengan *sentrifuge* dengan kecepatan 3000 rpm selama 10 menit. Filtrat yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan *spectronic 20 D*.

### **Penentuan waktu optimum**

Larutan *remazol yellow FG* sebanyak 25 mL dengan konsentrasi 50 ppm pada pH optimum, kemudian ditambah 0,05 g komposit montmorillonit-kitosan. Campuran diaduk pada suhu kamar dengan variasi waktu 5-50 menit. Campuran diendapkan menggunakan *sentrifuge* dengan kecepatan 3000 rpm selama 10 menit. Filtrat yang diperoleh dianalisis menggunakan *spectronic 20 D*.

### **Penentuan konsentrasi optimum**

Larutan *remazol yellow FG* sebanyak 25 mL dibuat dengan konsentrasi 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, dan 300 ppm. Larutan kemudian ditambah 0,05 g komposit montmorillonit-kitosan. Campuran diaduk pada suhu kamar selama waktu optimum pada pH optimum. Campuran diendapkan menggunakan *sentrifuge* dengan kecepatan 3000 rpm selama 10 menit. Filtrat yang diperoleh dianalisis menggunakan *spectronic 20 D*.

### **Karakterisasi**

#### **FT-IR**

Karakterisasi gugus fungsional dilakukan dengan spektrofotometer inframerah dengan metode pelet KBr. Satu mg sampel dicampurkan dengan 200 mg serbuk KBr. Sampel yang telah tercampur dalam KBr dibentuk menjadi pelet tipis transparan menggunakan tekanan 10 ton (2000 psi). Pelet sampel kemudian diukur serapan inframerahnya pada bilangan gelombang 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

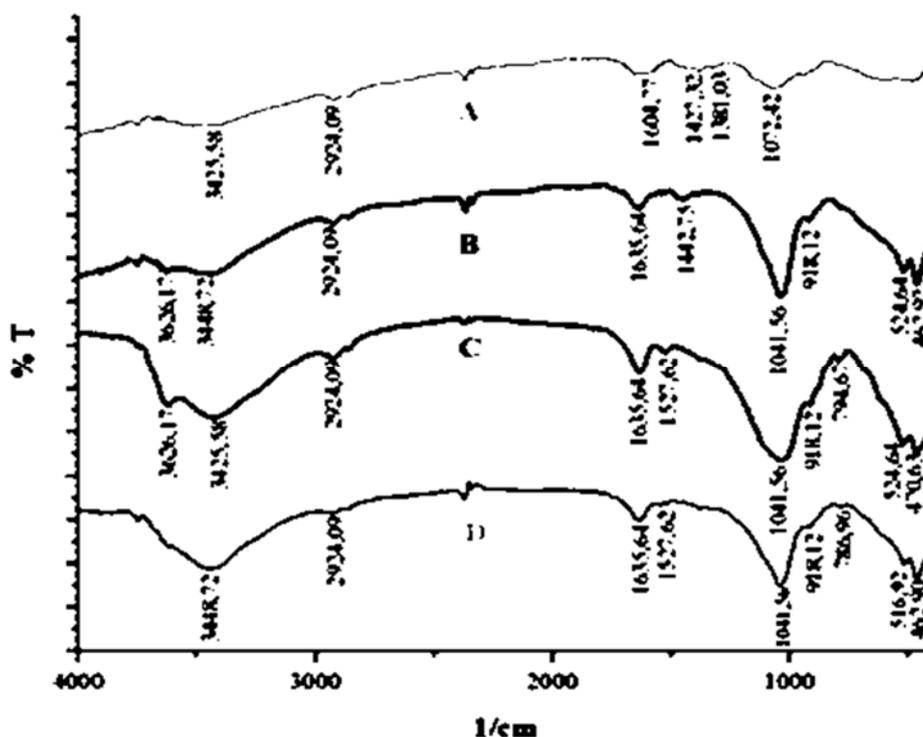
#### **X-Ray Diffraction**

Karakterisasi difraksi sinar-X dilakukan dengan menggunakan metode untuk sampel serbuk (*powder*). Sampel dalam bentuk serbuk diletakkan dalam wadah sampel kemudian diukur sudut difraksinya. Pengukuran metode difraksi sinar-X dilakukan dengan menggunakan sumber radiasi Cu  $K\alpha$  ( $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$ ) pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA, logam filter nikel, *scanning rate* 5°/menit pada daerah  $2\theta$  3-80°. Difraktogram hasil analisis XRD dibandingkan dengan data *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) untuk mengetahui bidang-bidang hkl dari sampel.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Komposit

Gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam sampel menyerap energi dengan bilangan gelombang tertentu pada daerah infra merah. Gambar 1 menunjukkan spektrum FTIR dari berbagai sampel.

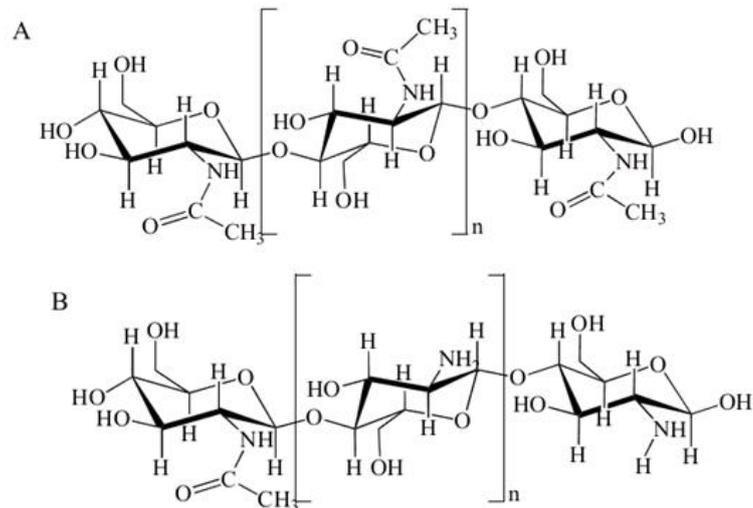


Gambar 1. Spektra FTIR Kitosan (A), Montmorillonit (B), Montmorillonit-Kitosan (C) dan Montmorillonit-Kitosan terkontakkan Zat Warna (D)

Spektrum kitosan ditunjukkan pada gambar 1.A. Tampak serapan pada daerah  $3425,58 \text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya vibrasi ulur -OH dan vibrasi ulur  $\text{NH}_2$  yang saling bertumpang tindih. Adanya serapan pada bilangan gelombang  $1604,77 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi tekuk dari gugus  $\text{-NH}_2$ . Serapan ini menguatkan dugaan bahwa sampel mengandung gugus  $\text{-NH}_2$ . Serapan pada bilangan gelombang  $2924,09 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur C-H (C-H ring,  $\text{CH}_2$  dan  $\text{CH}_3$ ). Serapan pada bilangan gelombang  $1427,32 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1381,03 \text{ cm}^{-1}$  memperkuat dugaan adanya gugus C-H pada sampel karena serapan ini merupakan serapan vibrasi tekuk C-H (C-H ring,  $\text{-CH}_2$ ,  $\text{-CH}_3$ ) dan C-C. Puncak  $1072,42 \text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi ulur C-O (Erdawati *et al.*, 2013).

Kitosan dihasilkan dari deasetilasi kitin pada kondisi basa. Kitosan umumnya dipreparasi dari deasetilasi  $\alpha$ -kitin menggunakan 40-50% larutan basa encer pada temperatur  $100\text{-}160^\circ\text{C}$  selama beberapa jam. Kitosan yang dihasilkan memiliki derajat deasetilasi (DD) sampai 95%. Struktur dari kitosan dibandingkan dengan kitin diperlihatkan pada Gambar 2.

Semakin banyak gugus asetil yang hilang maka kekuatan ikatan hidrogen intramolekuler antara gugus  $\text{-C=O}$  dan  $\text{-OH}$  semakin rendah digantikan sebagian besar oleh ikatan hidrogen intramolekuler  $\text{-NH}_2$  dan  $\text{-OH}$ . Ikatan hidrogen antara  $\text{-NH}_2$  dan  $\text{-OH}$  relatif lebih lemah dibandingkan ikatan hidrogen  $\text{-C=O}$  dan  $\text{-OH}$  mengingat oksigen yang lebih elektronegatif dibandingkan nitrogen sehingga dipol negatif oksigen lebih kuat daripada nitrogen dan menyebabkan momen dipol hidrogen yang terikat pada oksigen lebih positif daripada hidrogen yang terikat pada nitrogen.



Gambar 2. Struktur polimer kitin (A) dan kitosan (B)

Sementara itu, ikatan hidrogen intermolekular  $-NH_2$  dan  $-OH$  dapat diperlemah oleh adanya faktor sterik molekul karena panjang ikatan gugus amina yang lebih pendek dibandingkan panjang ikatan gugus asetil. Semakin banyak gugus asetil yang tersubstitusi menjadi gugus amina menyebabkan jarak antar bidang rantai polimer semakin pendek dan halangan sterik yang semakin besar. Adanya faktor sterik yang lebih besar menyebabkan ikatan hidrogen menjadi kurang stabil dan keteraturan struktur polimer kitosan juga ikut berkurang.

Di antara banyak sifat karakteristik kimia dari kitosan, derajat deasetilasi adalah salah satu karakteristik kimia penting yang mempengaruhi performa kitosan pada aplikasinya. Derajat deasetilasi, yang menunjukkan kandungan gugus amina bebas pada polisakarida, dapat digunakan untuk membedakan kitin dan kitosan. Secara umum, kitin dengan derajat deasetilasi di atas 70% dapat disebut sebagai kitosan. Hal ini menyebabkan derajat deasetilasi sebagai sifat penting pada produksi kitosan karena dapat mempengaruhi sifat kimiafisiknya untuk aplikasi tertentu. Deasetilasi juga berpengaruh terhadap aktivitas biodegradabilitas dan imunilogikal.

Proses deasetilasi adalah penghilangan gugus asetil dari rantai molekular kitin dan menghasilkan senyawa kitosan dengan gugus amina ( $-NH_2$ ) yang reaktif. Mekanisme deasetilasi adalah hidrolisis dari gugus asetamida ( $-NHCOCH_3$ ), yang berubah menjadi gugus amina ( $-NH_2$ ) dengan perlakuan basa dalam larutan NaOH. Tidak semua gugus asetamida berubah menjadi amina dan jumlah gugus asetamida yang tergantikan ditunjukkan oleh derajat deasetilasi yang pada aplikasi komersial biasanya bernilai antara 80-90%. Berdasarkan penghitungan yang dilakukan dari data FTIR dengan menggunakan metode *base line b* yang dipopulerkan oleh Baxter, dapat diketahui bahwa derajat deasetilasi kitosan yang digunakan pada penelitian ini adalah 75,36 %.

Spektrum IR dari montmorillonit ditunjukkan pada gambar 1.B. Tampak bahwa terdapat serapan pada daerah  $3100-3700\text{ cm}^{-1}$  yang terbentuk karena adanya vibrasi ulur O-H dan diperkuat oleh serapan pada bilangan gelombang  $1600-1700\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi tekuk H-O-H. Pita serapan yang muncul dari bilangan gelombang  $3100-1700\text{ cm}^{-1}$  dan  $1600-1700\text{ cm}^{-1}$  berasal dari molekul  $H_2O$  yang terikat melalui ikatan hidrogen pada montmorillonit (Hidajati *et al.*, 2012). Serapan pada daerah  $1041,56\text{ cm}^{-1}$  dan  $462,92\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi ulur dari Si-O-Si. Serapan pada  $918,12\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi tekuk gugus hidroksi Al-OH-Al. Puncak  $524,64\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi tekuk Si-O-Al, di mana Al merupakan kation pusat oktahedral.

Data spektroskopi inframerah tersebut memberikan informasi bahwa sampel lempung alam yang dianalisis terdiri dari mineral yang memiliki gugus fungsi  $-OH$  dan Si-O. Dengan

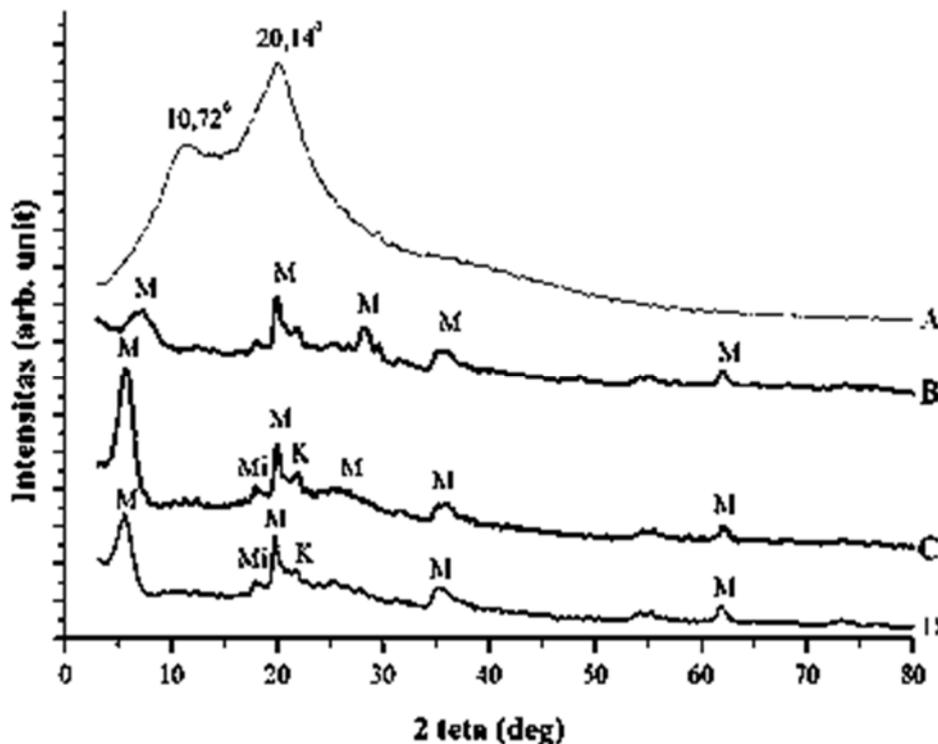
demikian dapat diperkirakan bahwa sampel mengandung keluarga mineral silikat yang menyerap air seperti kaolin, illit, klorit, smektit dan halloysit (Umpuch *et al.*, 2013).

Spektrum IR montmorillonit-kitosan disajikan pada gambar 1.C. Pola serapan IR montmorillonit-kitosan secara keseluruhan tidak terlalu jauh berbeda dengan spektrum montmorillonit, karena montmorillonit digunakan sebagai matriks dan kitosan sebagai *filler* pada komposit. Interaksi antara kitosan dengan montmorillonit ditunjukkan oleh adanya pergeseran beberapa serapan. Beberapa pergeseran meliputi serapan  $462,92\text{ cm}^{-1}$  pada montmorillonit yang merupakan vibrasi tekuk Si-O bergeser menjadi  $470,63\text{ cm}^{-1}$ , dan serapan  $3448,72\text{ cm}^{-1}$  pada montmorillonit bergeser menjadi  $3425,58\text{ cm}^{-1}$  pada spektra montmorillonit-kitosan yang menunjukkan adanya vibrasi ulur tumpang tindih O-H dan N-H. Serapan pada puncak  $1442,75\text{ cm}^{-1}$  montmorillonit bergeser ke  $1527,62\text{ cm}^{-1}$  pada spektra montmorillonit-kitosan yang menunjukkan vibrasi tekuk gugus N-H pada kitosan yang terprotonasi (Erdawati *et al.*, 2013).

Demikian pula halnya dengan spektrum montmorillonit-kitosan terkontakkan zat warna pada gambar 1.D. Tampak bahwa secara keseluruhan pola serapannya hampir mirip dengan pola serapan IR montmorillonit dan montmorillonit-kitosan. Hal ini dimungkinkan bahwa montmorillonit-kitosan berinteraksi dengan zat warna *remazol yellow FG* dengan membentuk ikatan ionik antara  $\text{NH}_3^+$  pada kitosan dengan  $\text{SO}_3^-$  pada zat warna sehingga tidak terbaca oleh FTIR.

### Analisis X-Ray Diffraction (XRD)

Analisis *X-Ray Diffraction* (XRD) dilakukan untuk mengetahui struktur kristal dalam sampel. Jenis mineral sampel dapat ditunjukkan oleh pola munculnya puncak difraksi pada sudut tertentu. Tingkat kristalinitas struktur material ditunjukkan oleh tinggi rendahnya intensitas puncak difraksi. Gambar 3 menunjukkan difraktogram Sinar-X beberapa sampel.



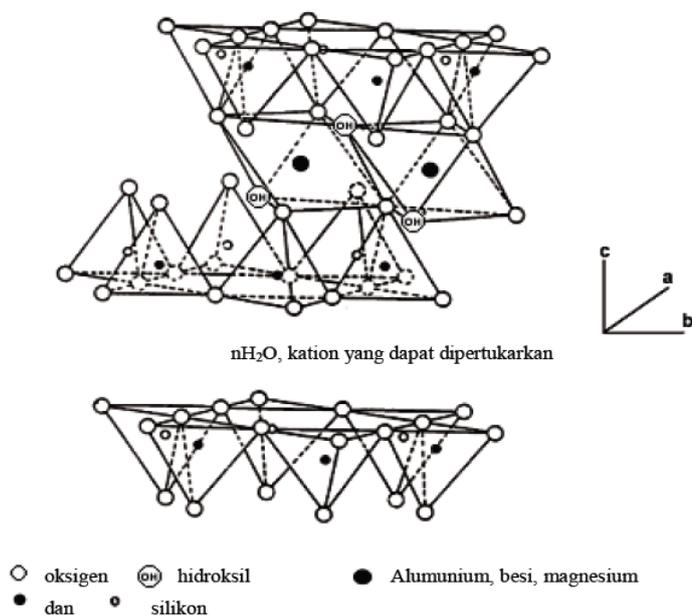
Gambar 3. Difraktogram XRD Kitosan (A), Montmorillonit (B), Montmorillonit-Kitosan (C) dan Montmorillonit-Kitosan terkontakkan Zat Warna (D)

Difraktogram Sinar-X kitosan disajikan pada gambar 3.A. Pola difraksi sampel menunjukkan bahwa sampel A memiliki pola difraksi yang mirip dengan pola difraksi kitosan. Munculnya puncak dengan intensitas tinggi pada  $2\theta$  di sekitar  $9-10^\circ$  dan  $2\theta$  di sekitar

20-21° menunjukkan keberadaan pola difraksi kitosan. Hal ini diperkuat oleh penelitian Tajik *et al.* (2008) yang mendapati puncak karakteristik kitosan pada 10,15° ( $d=8,67 \text{ \AA}$ ) ( $hkl=020$ ), 20,10° ( $d=4,41 \text{ \AA}$ ) ( $hkl=200$ ) dan 22,04° ( $d=4,03 \text{ \AA}$ ) ( $hkl=220$ ). Data difraksi sinar X menguatkan bukti yang didapatkan dari data serapan IR pada gambar 1.A. Berdasarkan data ini maka dapat disimpulkan bahwa sampel yang digunakan adalah kitosan.

Difraktogram Sinar-X montmorillonit disajikan pada gambar 3.B. Tampak adanya puncak-puncak utama pada daerah  $2\theta = 6,46^\circ$  ( $d = 13,67 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 19,96^\circ$  ( $d = 4,44 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 28,21^\circ$  ( $d = 3,16 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 35,08^\circ$  ( $d = 2,55 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 61,92^\circ$  ( $d = 1,49 \text{ \AA}$ ) yang merupakan karakteristik dari mineral montmorillonit. Puncak karakteristik dari montmorillonit terlihat pada daerah  $2\theta = 6,46^\circ$  ( $d = 13,67 \text{ \AA}$ ) yang menunjukkan adanya bidang 001. Pada daerah  $2\theta = 17,97^\circ$  ( $d = 4,93 \text{ \AA}$ ) mengindikasikan adanya mineral mika, dan pada daerah  $2\theta = 20,76^\circ$  ( $d = 4,27 \text{ \AA}$ ) mengindikasikan adanya mineral kuarsa. Data difraksi sinar X menguatkan bukti yang didapatkan dari data serapan IR pada gambar 1.B. Berdasarkan data ini maka dapat disimpulkan bahwa sampel yang digunakan adalah bentonit yang mengandung mineral montmorillonit. Gambar 4 menunjukkan struktur dasar dari montmorillonit.

Mineral montmorillonit memiliki struktur lembaran tetrahedral:oktahedral = 2:1 tersubstitusi yang menyebabkan mineral montmorillonit memiliki muatan total negatif yang cukup tinggi. Montmorillonit juga memiliki kapasitas pertukaran kation dan viskositas yang tinggi. Kaolin merupakan mineral lempung dengan struktur 1:1, di mana satu unit tetrahedral dan satu unit oktahedral membentuk lapisan. Kaolin sangat sulit untuk diinterkalasi dengan molekul lain karena kuatnya ikatan hidrogen pada antar lapisnya. Illit memiliki struktur komposisi 2:1, namun illit tidak mampu mengembang secara penuh apabila diinteraksikan dengan polimer. Sementara itu, mineral silikat berupa kuarsa tidak dapat menukarkan kation, karena muatan permukaannya hampir netral (Sedyadi, 2012).

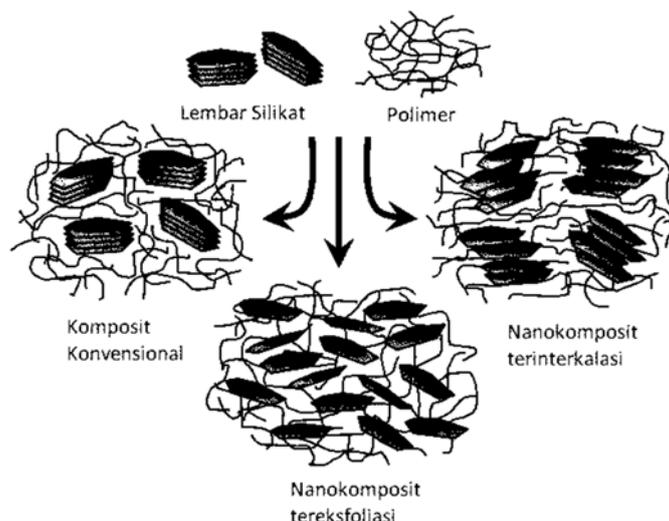


Gambar 4. Struktur Montmorillonit

Difraktogram Sinar-X montmorillonit-kitosan disajikan pada gambar 3.C. Puncak-puncak utama difraksi terdapat pada sudut  $2\theta = 5,67^\circ$  ( $d = 15,55 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 19,98^\circ$  ( $d = 4,43 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 28,04^\circ$  ( $d = 3,17 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 35,63^\circ$  ( $d = 2,51 \text{ \AA}$ ) dan  $2\theta = 62,12^\circ$  ( $d = 1,49 \text{ \AA}$ ). Tampak bahwa puncak difraksi sampel pada daerah 5-10° menunjukkan adanya pergeseran dibandingkan puncak montmorillonit. Pergeseran tersebut menunjukkan adanya peningkatan jarak antar bidang ( $d$ ) yang awalnya pada sudut  $2\theta = 6,46^\circ$  dengan jarak antar bidang ( $d$ ) =  $13,67 \text{ \AA}$  pada montmorillonit menjadi  $2\theta = 5,67^\circ$  dengan jarak antar bidang ( $d$ )  $15,55 \text{ \AA}$  pada montmorillonit-kitosan.

Hal ini menunjukkan bahwa ada kemungkinan kitosan terinterkalasi ke dalam montmorillonit dan terjadi pertukaran kation antara gugus  $\text{NH}_3^+$  dari kitosan dengan  $\text{Na}^+$  dari montmorillonit. Pergeseran puncak difraksi dari  $6,46^\circ$  menjadi  $5,67^\circ$  untuk montmorillonit-kitosan ini mengakibatkan jarak antar bidang ( $d$ ) pada montmorillonit bertambah besar dengan adanya penyisip baru yang memiliki massa yang lebih besar (Erdawati *et al.*, 2013). Data difraksi sinar X menguatkan bukti yang didapatkan dari data serapan IR pada gambar 1.C. Berdasarkan data ini maka dapat disimpulkan bahwa kitosan yang digunakan telah masuk ke dalam galeri ruang montmorillonit yang dikonfirmasi oleh adanya pergeseran puncak difraksi. Namun, interaksi antara kitosan dan montmorillonit tidak dapat dikonfirmasi oleh serapan IR karena interaksi yang terjadi pada kedua material tersebut adalah interaksi ionik.

Demikian juga halnya dengan Difraktogram Sinar-X montmorillonit-kitosan terkontakkan zat warna yang disajikan pada gambar 3.D. Pola difraksi ini sekali lagi menunjukkan pola difraksi yang mirip dengan pola montmorillonit. Pola difraksi menunjukkan adanya pergeseran pada puncak  $2\theta = 5,67, 19,98, \text{ dan } 35,63$  dengan jarak antar bidang ( $d$ ) berturut-turut  $15,55 \text{ \AA}, 4,43 \text{ \AA}, \text{ dan } 2,51 \text{ \AA}$  dari komposit bergeser menjadi  $5,53, 19,81, \text{ dan } 35,45$  dengan jarak antar bidang ( $d$ ) berturut-turut  $15,95 \text{ \AA}, 4,47 \text{ \AA}, \text{ dan } 2,57 \text{ \AA}$  pada komposit yang terkontakkan zat warna.

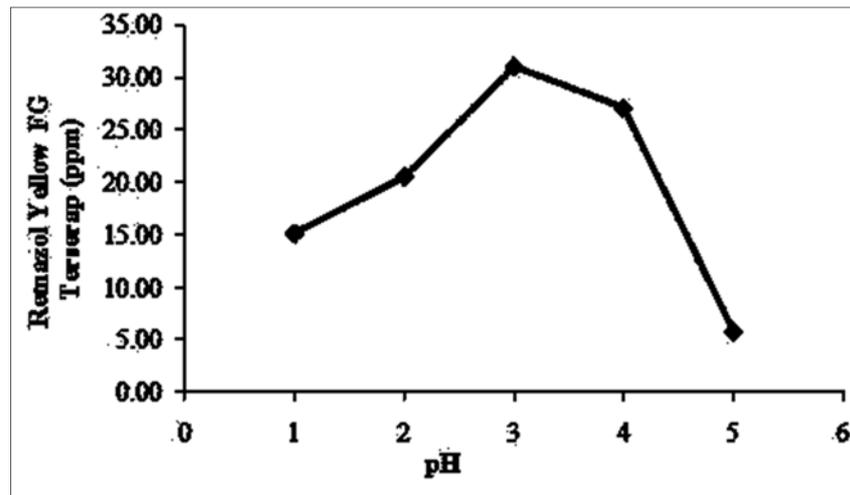


Gambar 5. Skema komposit polimer-lempung

Hal ini menunjukkan bahwa struktur dari montmorillonit secara umum tidak mengalami kerusakan atau tereksfoliasi. Perubahan yang terjadi hanyalah berupa penambahan jarak antar bidang pada bidang  $[001]$ . Puncak difraksi karakteristik  $[001]$  dari montmorillonit yang bergeser dari  $2\theta = 5,67^\circ$  ( $d=15,55 \text{ \AA}$ ) menjadi  $2\theta = 5,53^\circ$  ( $d=15,95 \text{ \AA}$ ) menunjukkan bahwa penambahan jarak antar bidangnya tidak terlalu signifikan. Jarak antar bidang ( $d$ ) yang bertambah besar ini menunjukkan bahwa zat warna *remazol yellow FG* telah terinterkalasi ke dalam komposit dalam jumlah yang tidak terlalu banyak. Zat warna *remazol yellow FG* sebagian besar kemungkinan hanya teradsorb di permukaan komposit saja. Skema interaksi yang terjadi antara polimer dengan lempung disajikan pada gambar 5.

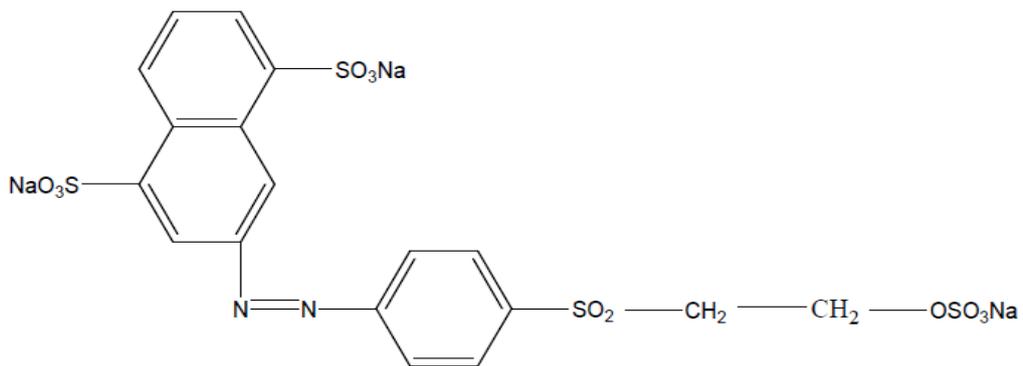
### Kajian Adsorpsi

Kajian adsorpsi dari komposit dilakukan dengan terlebih dahulu menentukan kondisi optimum agar adsorpsi dapat berjalan dengan baik. Kondisi optimum adsorpsi meliputi variasi pH, waktu, dan konsentrasi. Hasil percobaan menunjukkan bahwa adsorpsi *remazol yellow FG* optimum terjadi pada pH 3 yaitu sebesar  $30,99 \text{ mg/L}$ , dengan daya serap sebesar  $15,49 \text{ mg/g}$  adsorben. Grafik hubungan zat warna yang terserap dengan variasi pH ditunjukkan pada gambar 6.



Gambar 6. Grafik Hubungan Konsentrasi Zat Warna Remazol Yellow FG Teradsorp vs pH larutan.

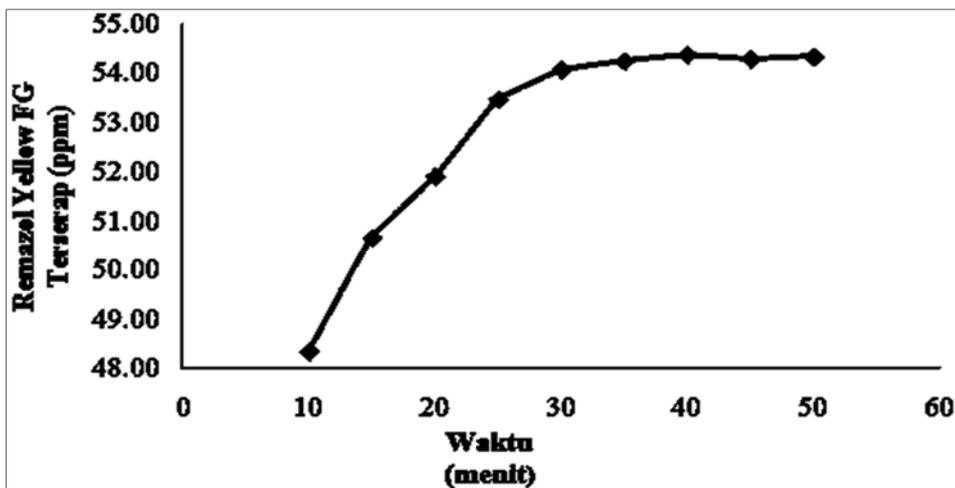
Zat warna *remazol yellow FG* merupakan zat warna reaktif yang banyak digunakan dalam industri batik. Gugus reaktif pada zat warna merupakan bagian dari zat warna yang mudah lepas sehingga zat warna mudah bereaksi dengan serat. Gugus reaktif pada *remazol yellow FG* berupa senyawa sulfon. Agar reaksi berjalan dengan baik diperlukan penambahan alkali atau asam hingga mencapai pH tertentu (Rasjid *et al.*, 1976). Struktur dari zat warna *remazol yellow FG* ditunjukkan pada gambar 7.



Gambar 7. Struktur Remazol Yellow FG

Gugus amina komposit montmorillonit-kitosan pada pH rendah akan terprotonasi menjadi  $\text{-NH}_3^+$  dan mengakibatkan terjadinya daya tarik elektrostatis antara  $\text{NH}_3^+$  kitosan dengan gugus aktif zat warna yang negatif ( $\text{-SO}_3^-$ ). Hal ini mengakibatkan peningkatan kapasitas adsorpsi zat warna dan ketika pH dinaikkan muatan positif pada  $\text{NH}_3^+$  kitosan akan menurun (Umpuch *et al.*, 2013). Ikatan hidrogen juga bisa terjadi antara gugus  $\text{-OH}$  pada  $\text{Mg-Al-OH}$  montmorillonit dengan gugus aktif zat warna yang negatif ( $\text{-SO}_3^-$ ).

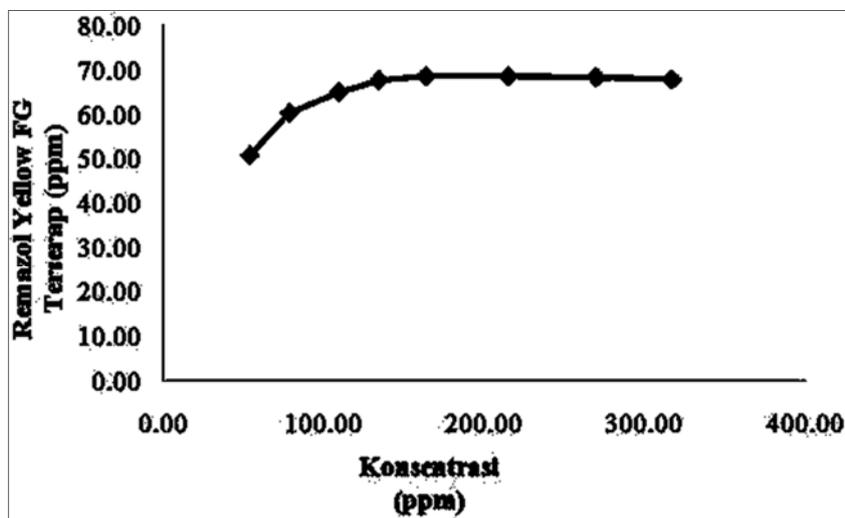
Gambar 8 menunjukkan bahwa adsorpsi optimum terjadi pada waktu 30 menit. Konsentrasi zat warna yang teradsorp sebesar 54,06 mg/L dengan daya serap sebesar 27,03 mg/g adsorben. Tampak bahwa adsorpsi zat warna oleh komposit pada menit awal menunjukkan kenaikan jumlah zat warna teradsorp yang naik secara signifikan. Hal ini diduga karena masih banyaknya jumlah situs aktif yang tersedia pada permukaan komposit, sehingga memudahkan zat warna untuk berinteraksi dengan komposit. Jumlah zat warna yang teradsorp relatif tetap terhadap bertambahnya waktu kontak setelah adsorpsi berlangsung lebih dari 30 menit. Hal ini karena bertambahnya waktu kontak yang lebih lama menyebabkan situs aktif komposit terisi penuh oleh zat warna dan mencapai kesetimbangan untuk adsorpsi zat warna *remazol yellow FG* oleh komposit montmorillonit-kitosan.



Gambar 8. Hubungan Konsentrasi Zat Warna Remazol Yellow FG Teradsorp vs Waktu.

Hasil dari penentuan waktu optimum digunakan dalam mengetahui model kinetika adsorpsi. Model kinetika reaksi dapat digunakan dalam mengolah data untuk penanganan limbah cair dengan adsorpsi dan menentukan variabel yang terlibat dalam adsorpsi serta mekanisme adsorpsi yang terjadi. Model kinetika adsorpsi juga digunakan dalam memprediksikan kecepatan perpindahan adsorbat dari larutan ke adsorben yang dirancang (Atkins, 1999).

Variasi konsentrasi dilakukan dengan konsentrasi 50, 75, 100, 125, 150, 200, 250, dan 300 ppm pada pH 3 dan waktu kontak 30 menit. Gambar 9 menunjukkan bahwa konsentrasi optimum yang adsorpsi adalah 215 mg/L di mana konsentrasi zat warna yang teradsorp sebesar 68,60 mg/L dengan daya serap sebesar 34,30 mg/g adsorben.

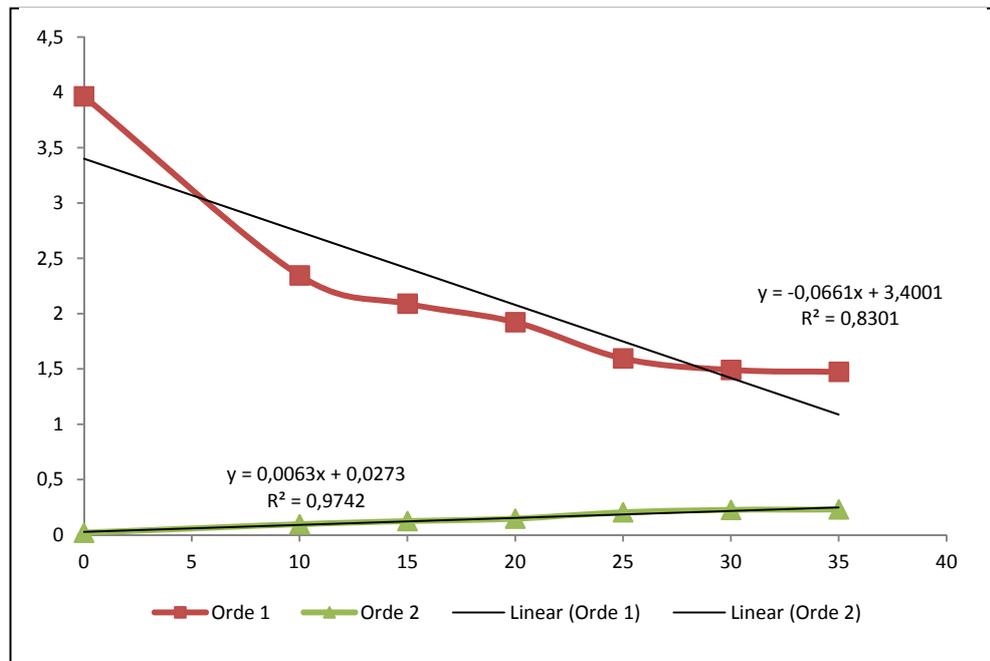


Gambar 9. Hubungan Konsentrasi Remazol Yellow FG Teradsorp vs Konsentrasi.

Berdasarkan pada grafik dapat dilihat bahwa konsentrasi terserap semakin naik dengan meningkatnya konsentrasi awal larutan, kemudian konstan pada konsentrasi 215 ppm. Pada konsentrasi di bawah 215 ppm, situs aktif komposit belum jenuh untuk berikatan dengan zat warna, dan ketika konsentrasi 215 ppm komposit sudah dalam keadaan setimbang yang mengidentifikasi bahwa situs aktif komposit telah jenuh oleh zat warna.

### Kinetika Reaksi

Model kinetika yang digunakan pada penelitian ini adalah model orde satu dan model orde dua. Penghitungan menggunakan persamaan orde satu dan orde dua dapat menghasilkan harga koefisien regresi linier ( $R^2$ ), seperti yang ditampilkan pada Gambar 10.



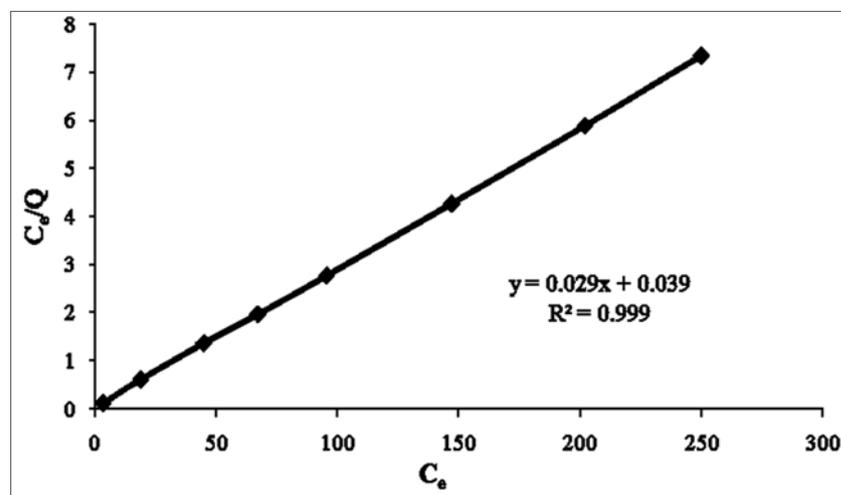
Gambar 10. Grafik kinetika adsorpsi orde pertama

Nilai linearitas pada adsorben komposit montmorillonit-kitosan menggunakan model kinetika orde satu adalah 0,8301 dan menggunakan model kinetika orde dua adalah sebesar 0,9742. Berdasarkan nilai linearitasnya dapat disimpulkan bahwa adsorben cenderung mengikuti model kinetika orde dua.

### Isoterm Adsorpsi

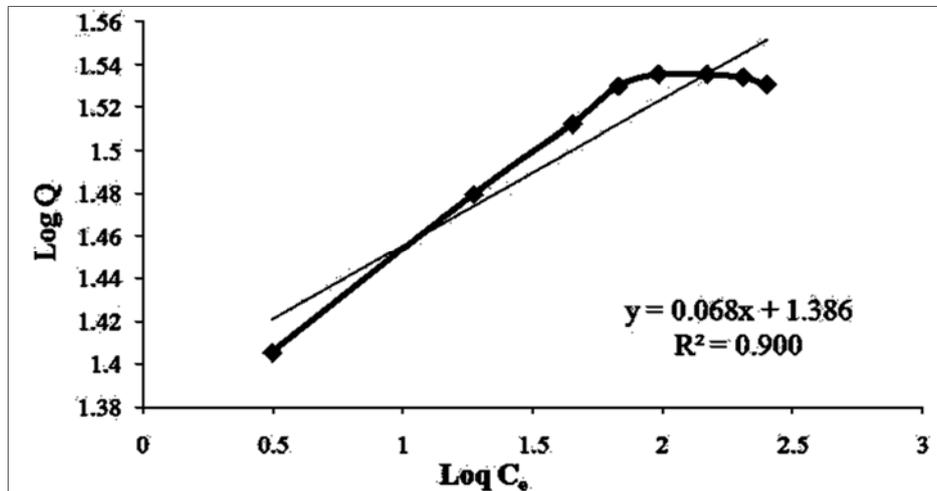
Isoterm adsorpsi merupakan fungsi konsentrasi zat terlarut yang teradsorpsi pada adsorben terhadap konsentrasi adsorbat dalam larutan. Kesetimbangan terjadi pada saat laju peningkatan adsorben terhadap adsorbat sama dengan laju pelepasannya. Terdapat beberapa tipe isoterm yang digunakan untuk menggambarkan interaksi antar adsorben dan adsorbat. Tipe isoterm adsorpsi yang umum digunakan untuk fenomena adsorpsi padat-cair adalah tipe isoterm Langmuir dan Freundlich (Atkins, 1999).

Data variasi konsentrasi digunakan untuk menentukan isoterm adsorpsi zat warna remazol yellow FG oleh komposit montmorillonit-kitosan. Penentuan isoterm adsorpsi dilakukan dengan menggunakan dua model persamaan, yaitu model persamaan isoterm Langmuir dan model isoterm Freundlich. Grafik persamaan isoterm Langmuir ditunjukkan pada gambar 11 dan grafik persamaan isoterm Freundlich ditunjukkan pada gambar 12.



Gambar 11. Persamaan Isoterm Langmuir.

Isoterm adsorpsi digunakan untuk mengetahui bagaimana adsorbat berinteraksi dengan adsorben melalui dua model isoterm, yaitu isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich. Adsorpsi zat warna remazol yellow FG dengan menggunakan komposit montmorillonit-kitosan cenderung mengikuti isoterm Langmuir karena memiliki harga koefisien regresi linieritas ( $R^2$ ) 0,999, sedangkan harga koefisien regresi linieritas ( $R^2$ ) isoterm Freundlich hanya 0,900.



Gambar 12. Persamaan Isoterm Freundlich

Isoterm Langmuir menjelaskan bahwa pada permukaan penjerap terdapat sejumlah tertentu sisi aktif sebanding dengan luas permukaan penjerap. Pada setiap sisi aktif hanya satu molekul yang dapat dijerap. Ikatan antara adsorbat dan adsorben dapat terjadi secara fisika maupun secara kimia. Isoterm Freundlich adalah isoterm yang paling umum digunakan karena dipandang lebih baik dalam mencirikan proses adsorpsi (Atkins, 1999). Persamaan adsorpsi isoterm Freundlich adalah persamaan yang menggambarkan hubungan antara jumlah zat yang terserap dengan konsentrasi zat dalam larutan. Berdasarkan pada gambar 11 dan 12 adsorpsi zat warna remazol yellow FG dengan komposit montmorillonit-kitosan mengikuti persamaan isoterm Langmuir karena memiliki harga koefisien regresi linieritas ( $R^2$ ) lebih mendekati satu.

Gaya tarik menarik dari suatu padatan dibedakan menjadi dua jenis gaya yaitu gaya fisika dan gaya kimia yang masing-masing menghasilkan adsorpsi fisika (*physisorption*) dan adsorpsi kimia (*chemisorption*) (Hidajati *et al.*, 2012). Molekul-molekul teradsorpsi pada permukaan dengan ikatan yang lemah dalam adsorpsi fisika. Adsorpsi ini umumnya bersifat reversibel sehingga substansi yang telah teradsorpsi relatif mudah dilepaskan kembali dengan cara menurunkan tekanan gas atau konsentrasi zat terlarut. Energi yang menyertai fisisorpsi adalah rendah berkisar antara 10kJ/mol dan lebih rendah dari energi adsorpsi kimia (Adamson, 1990).

Pada adsorpsi kimia terjadi pembentukan dan pemutusan ikatan, sehingga energi adsorpsinya berada pada kisaran yang sama dengan reaksi kimia. Ikatan antara adsorben dengan adsorbat cukup kuat sehingga tidak terjadi spesiasi, karena zat yang teradsorpsi menyatu dengan adsorben membentuk lapisan tunggal dan relatif reversibel. (Atkins, 1997).

## SIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa:

Hasil karakterisasi komposit montmorillonit-kitosan yang diperoleh dari pengujian *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dan *X-Ray Diffraction* (XRD) menunjukkan bahwa kitosan telah berhasil diinterkalasi ke dalam montmorillonit membentuk komposit montmorillonit-kitosan.

Adsorpsi optimum pada pH 3 selama 30 menit dengan kapasitas adsorpsi sebesar 215 mg/L untuk tiap 0,05 gram adsorben.

Adsorpsi yang terjadi mengikuti model kinetika orde 2 dengan pola isoterm adsorpsi Langmuir yang menunjukkan bahwa ikatan yang terbentuk antara adsorbat dan adsorben adalah ikatan kimia.

## **DAFTAR PUSTAKA**

- Albanis, T. A, D. G., Hela, T. M., Sakelariou dan Danies, T. G., 2000. Removal of Dyes From Aqueous Solution by Adsorption on Mixtures of Fly Ash and Soil in Batch and Column Techniques. *Global Nest : The Int. J.*, 2 (3), 237-244.
- Allen, S. J., dan Koumanova, B., 2005. Dekolourisation of Water/Wastewater Using Adsorption (Review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40(3).
- Atkins, P.W., 1999, *Kimia Fisika Jilid 2*, Edisi ke 4, Terjemahan Kartohadiprojo, Jakarta : Erlangga.
- Dultz, S., dan Jong-Hyok, 2006. Adsorption of Tannic Acid on Kitosan-Montmorillonite as a Function of pH and Surface Charge Properties. *Applied Clay Science*, 36, 256-264.
- Erdawati, dan Sari, R. P., 2013. Adsorpsi Congo Red dengan Nanokomposit Chitosan-Montmorillonite Secara Kolum. *Seminar Nasional Material*. Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- Erdawati, dan Slamet, R., 2013. Adsorpsi Of Congo Red Using Chitosan Montmorillonite In Batch and Column Method. *International Journal Of Chemistry and Petrochemical*, 3 (2), 13-24.
- Hidajati, N., dan Dewi, M. T. I., 2012. Peningkatan Mutu Minyak Goreng Curah Menggunakan Adsorben Bentonit Teraktivasi. *UNESA Jurnal Of Chemistry*, 1 (2), 47-53.
- Inglezakis, V. J., dan Pouloupoulos, S. G., 2006. *Adsorption, Ion Exchange, and Catalysis Design of Operation and Environmental Application*. Elsevier, Amsterdam.
- Kara, S., Aidiner, C., Damirbas, E., Kobya, M., dan Dizge, N., 2006. Modeling the Effects of Adsorbent Dose and Particle Size on the Adsorption of Reactive Textile Dyes by Fly Ash. *J. Desalination*, 212, 282-293.
- Khan, T. A., Peh, K. K., dan Hung, S. C., 2002. Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan : The Influence Analytical Methods. *J. Pharm Pharmaceut Sci*, 5 (3), 205-212.
- Krim, L., Sahmoune, N., dan Goma, B., 2006. Kinetics of Chromium Sorption on Biomass Fungi from Aqueous Solution. *American journal of Environmental Sciences*, 2 (1), 31-36.
- Nugroho, A., Nurhayati, N. D., dan Utami, B., 2011. Sintesis dan Karakterisasi Membran Kitosan Untuk Aplikasi Sensor Deteksi Logam Berat. *Molekul*, 6 (2), 123-136
- Pujiastuti, C., dan Saputro, A., 2008. Model Matematika Adsorpsi Zeolit Alam Terhadap Ion Zn Pada Air Limbah Elektroplating. *Jurnal Teknik Kimia*, 2 (2).
- Rasjid, D., Kasoenarno, G. A., Astini, S., Arifin, L., 1976, *Tekhnologi Pengelantangan, Pencelupan, dan Pencapan*. Bandung : Institut Teknologi Tekstil.
- Sa'adah, N., Hastuti, R., dan Prasetya, N. B. A. 2013. Pengaru Asam Formiat Pada Bulu Ayam Sebagai Adsorben Terhadap Penurunan Kadar Larutan Zat Warna Tekstil Remazol Golden Yellow RNL. *Jurnal Penelitian UNDIP Semarang*, 1 (1), 202-209.

- Tajik, H., Moradi, M., Rohani, S. M. R., Erfani, A. M., and Jalali, F. S. S., 2008, Preparation of Chitosan from Brine Shrimp (*Artemia urmiana*) Cyst Shells and Effects of Different Chemical Processing Sequences on the Physicochemical and Functional Properties of the Product, *J. Molec.*, 13: 1263-1274
- Sedyadi, E., 2012, *Plastik Nanokomposit Kitosan-Lempung-TiO<sub>2</sub>*, Thesis, FMIPA Universitas Gadjah Mada
- Umpuch, C., dan Sakaew, S., 2013. Removal of Methyl Orange From Aqueous Solutions by Adsorption Using Chitosan Intercalated Montmorillonite. *Songklanakarinn J. Sci. Technol*, 35 (4), 451-459.
- Wijaya, K., 2002. Bahan Berlapis dan Berpori Sebagai Bahan Multifungsi. *Indonesia Journal of Chemistry*, 2 (2), 142-154.