



**INTERKALASI MONTMORILONIT DENGAN
KITOSAN SERTA APLIKASINYA SEBAGAI
ADSORBEN *METHYLENE BLUE***

Skripsi

disajikan sebagai salah satu syarat
untuk memperoleh gelar Sarjana Sains
Program Studi Kimia

UNNES
oleh
Dhonirul Machiril
4311411065

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG
2017**

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa yang tertulis dalam skripsi ini bebas plagiarisme, dan apabila di kemudian hari terbukti terdapat plagiarisme dalam skripsi ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai ketentuan peraturan perundang-undangan. Rujukan dalam skripsi ini dikutip berdasarkan kode etik ilmiah.

Semarang, 05 Januari 2017



Dhonirul Machiril
4311411065

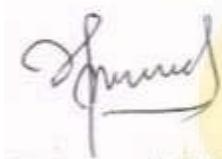
UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PERSETUJUAN PEMBIMBING

Skripsi ini telah disetujui oleh pembimbing untuk diajukan di hadapan sidang Panitia Ujian Skripsi Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang.

Semarang, 27 Desember 2016

Pembimbing I



Dr. Jumaeri, M.Si.

NIP. 196210051993031002

Pembimbing II



Ella Kusumastuti, S.Si, M.Si.

NIP. 198212142009122004



UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul

Interkalasi Montmorilonit dengan Kitosan serta Aplikasinya sebagai
Adsorben *Methylene Blue*

disusun oleh

Dhonirul Machiril

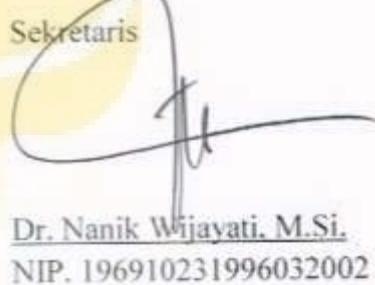
4311411065

telah dipertahankan di hadapan sidang Panitia Ujian Skripsi Fakultas Matematika
dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang pada tanggal 05 Januari
2017.



Ketua :
Prof. Dr. Zaenuri, S.E., M.Si, Akt.
NIP. 196412231988031001

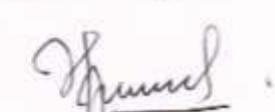
Sekretaris


Dr. Nanik Wijayati, M.Si.
NIP. 196910231996032002

Ketua Pengaji


Dr. F. Widhi Mahatmanti, M.Si.
NIP. 196912171997022001

Anggota Pengaji/
Pembimbing Utama


Dr. Jumaeri, M.Si.
NIP. 196210051993031002

Anggota Pengaji/
Pembimbing Pendamping


Ella Kusumastuti, S.Si, M.Si.
NIP. 198212142009122004

MOTTO DAN PERSEMBAHAN

MOTTO

Maka sesungguhnya bersama kesulitan ada kemudahan. Sesungguhnya bersama kesulitan ada kemudahan. Maka apabila engkau telah selesai (dari suatu urusan), tetaplah bekerja keras (untuk urusan yang lain). Dan hanya kepada Tuhanmulah engkau berharap. (Q.S. Al - Insyirah: 5-8)

A person who never made a mistake never tried anything new (Albert Einstein)

Karya tulis ini saya persembahkan untuk

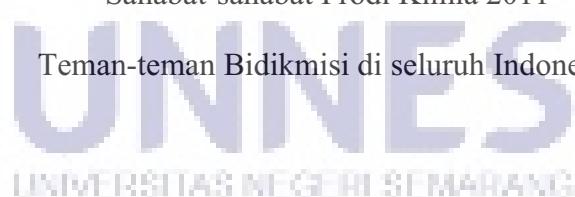
Bapak dan Ibuku tercinta

Kedua Adikku Tri Yuwono dan Ahmad Syaefudin

Nur Hasanah teman terbaikku

Sahabat-sahabat Prodi Kimia 2011

Teman-teman Bidikmisi di seluruh Indonesia



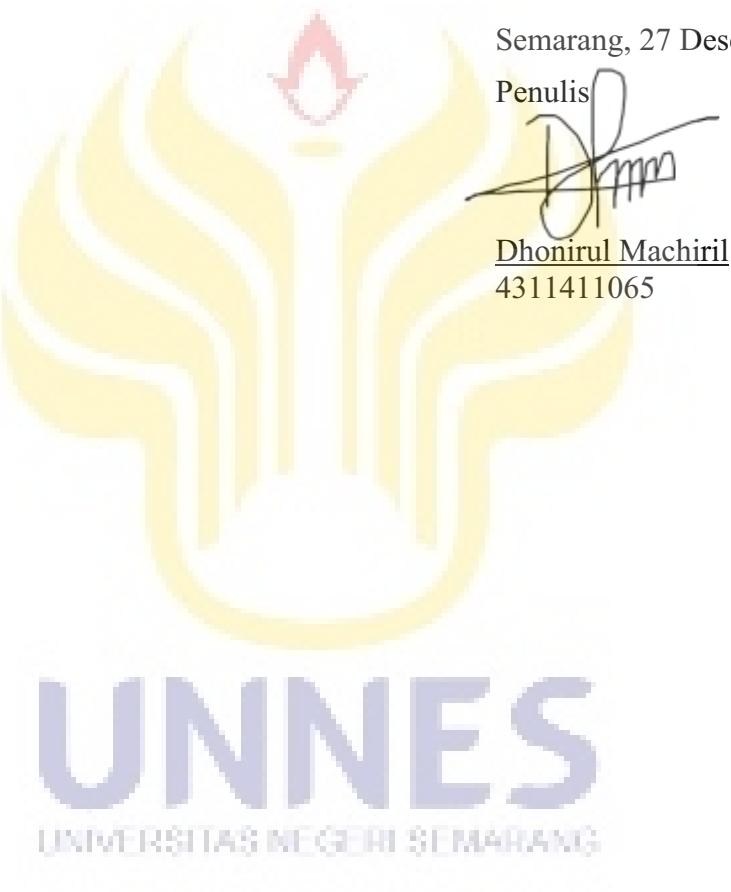
PRAKATA

Puji syukur kami panjatkan kehadirat Allah SWT atas segala rahmat dan hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul **“Interkalasi Montmorilonit dengan Kitosan serta Aplikasinya sebagai Adsorben Methylene Blue”** dengan baik. Tidak lupa dalam kesempatan yang baik ini penulis menyampaikan ucapan terima kasih atas bantuan, kerjasama, dan sumbangannya pemikiran selama menyusun skripsi ini kepada:

1. Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
2. Ketua Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
3. Ketua Prodi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
4. Dr. Jumaeri, M.Si selaku Dosen Pembimbing I yang telah memberikan petunjuk, arahan, dan bimbingan dalam penyusunan skripsi ini.
5. Ella Kusumastuti, S.Si, M.Si selaku Dosen Pembimbing II yang telah memberikan bimbingan dan masukan dalam penyusunan skripsi ini.
6. Dr. F. Widhi Mahatmanti, M.Si selaku penguji yang telah memberi saran kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini.
7. Bapak dan Ibu Dosen Jurusan Kimia yang telah memberikan bekal dalam penyusunan skripsi.
8. Kepala Laboratorium Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam beserta seluruh teknisi dan staf.

9. Sahabat-sahabat EX-TRIHA House yang terus memberikan semangat.
10. Semua pihak yang telah membantu dalam proses penyelesaian skripsi ini.

Akhir kata penulis berharap skripsi ini dapat bermanfaat bagi pembaca dan semua pihak yang membutuhkan.



Semarang, 27 Desember 2016

Penulis

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Dhonirul Machiril", is placed over a stylized orange and yellow flame graphic.

Dhonirul Machiril
4311411065

ABSTRAK

Machiril, D. 2016. *Interkalasi Montmorilonit dengan Kitosan serta Aplikasinya sebagai Adsorben Methylene Blue*. Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang. Pembimbing Utama Dr. Jumaeri, M.Si. dan Pembimbing Pendamping Ella Kusumastuti, M.Si.

Kata kunci: adsorpsi, interkalasi, kitosan, *methylene blue*, montmorilonit

Methylene blue merupakan zat warna kationik yang bersifat *non biodegradable* yang terdapat pada limbah industri tekstil. Salah satu metode untuk menurunkan konsentrasi *methylene blue* dari limbah cair adalah dengan adsorpsi menggunakan adsorben yang bersumber dari alam. Montmorilonit mempunyai luas permukaan dan kapasitas tukar kation yang tinggi serta sifat mudah mengembang (*swelling*) sehingga dapat dimodifikasi dengan cara menyisipkan kitosan ke dalam antar lapisnya dengan metode interkalasi. Pertama, kation montmorilonit di homogenkan dengan larutan NaCl untuk menghasilkan jarak *layer* yang sama. Hasil penyeragaman kation disebut Na-montmorilonit yang selanjutnya diinterkalasi dengan kitosan. Penelitian ini dilakukan untuk mempelajari pengaruh interkalasi terhadap karakteristik adsorben dan efektivitas adsorben dalam mengadsorpsi larutan *methylene blue*. Karakteristik adsorben dianalisis menggunakan *X-ray diffraction*, *fourier transform infrared*, dan *surface area analyzer*. Efektivitas adsorpsi dilihat dari konsentrasi *methylene blue* setelah adsorpsi pada berbagai variasi pH, waktu kontak, dan konsentrasi awal larutan *methylene blue*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa interkalasi kitosan ke dalam antar lapis montmorilonit menyebabkan peningkatan *basal spacing* dari 8,92725 Å menjadi 9,64672 Å dan munculnya serapan baru pada bilangan gelombang 2931,73 cm⁻¹ dan 1561,1 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur C-H dan vibrasi N-H. Interkalasi juga menyebabkan naiknya luas permukaan dari 30,454 m²/g menjadi 74,006 m²/g dan volume total pori dari 0,06804 cm³/g menjadi 0,1568 cm³/g. Na-montmorilonit efektif digunakan untuk adsorpsi *methylene blue* pada pH 4, waktu kontak 60 menit, dan konsentrasi awal larutan *methylene blue* 1000 mg/L dengan efisiensi 62,432%. Sedangkan montmorilonit-kitosan efektif digunakan untuk adsorpsi *methylene blue* pada pH 2, waktu kontak 90 menit, dan konsentrasi awal larutan *methylene blue* 1000 mg/L dengan efisiensi 10,173%.

ABSTRACT

Machiril, D. 2016. *Montmorillonite Intercalation with Chitosan and Its Application as Adsorbent Methylene Blue*. Undergraduate Thesis, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Semarang State University. Primary Supervisor Dr. Jumaeri, M.Si. and Supervising Companion Ella Kusumastuti, M.Si.

Keywords: adsorption, chitosan, intercalation, methylene blue, montmorillonite

Methylene blue is non-biodegradable cationic dye in the waste textile industry. One of the method to reduce the concentration of methylene blue from wastewater is by adsorption using adsorbents from natural resources. Montmorillonite has a high surface area, cation exchange capacity, and has swelling characteristic that it can be modified by inserting the chitosan into interlayer of clay by intercalation method. Firstly, cations of montmorillonite was homogenize with a solution of NaCl to produce within the same layer. The results called

Na-montmorillonite, and will be intercalated with chitosan in the next step. This research was conducted to study the effect of intercalation on the characteristics of the adsorbent and the effectiveness of the adsorbent to adsorb methylene blue solution. Adsorbent was analyzed by X-ray diffraction, fourier transform infrared, and surface area analyzer. The effectiveness of adsorption shown from the concentration of methylene blue after adsorption at variety of pH, contact time and initial concentration of methylene blue solution. The results showed that chitosan intercalation into interlayer of montmorillonite make an increase in basal spacing of 8,92725 Å being 9,64672 Å and appearance of new absorption at wave number 2931,73 cm⁻¹ and 1561,1 cm⁻¹ which indicates the stretching vibration of C-H and bending vibration N-H. Intercalation increase the surface area of 30,454 m²/g to 74,006 m²/g and a total pore volume of 0,06804 cm³/g to 0,1568 cm³/g. Na-montmorillonite effectively used for adsorption of methylene blue at pH 4, contact time of 60 minutes, and initial concentration of methylene blue solution at 1000 mg/L with an efficiency 62,432%. While the results of intercalation (montmorillonite-chitosan) effectively used for adsorption of methylene blue at pH 2, contact time of 90 minutes, and the initial concentration of methylene blue solution 1000 mg/L with an efficiency 10,173%.

DAFTAR ISI

| | |
|-------------------------------------|-------------|
| | Halaman |
| HALAMAN JUDUL | i |
| PERNYATAAN..... | ii |
| PERSETUJUAN PEMBIMBING | iii |
| PENGESAHAN | iv |
| MOTTO DAN PERSEMBAHAN..... | v |
| PRAKATA | vi |
| ABSTRAK | viii |
| ABSTRACT..... | ix |
| DAFTAR ISI..... | x |
| DAFTAR TABEL | xii |
| DAFTAR GAMBAR..... | xiii |
| DAFTAR LAMPIRAN | xv |
| BAB 1 PENDAHULUAN | 1 |
| 1.1 Latar Belakang | 1 |
| 1.2 Rumusan Masalah | 5 |
| 1.3 Tujuan Penelitian | 6 |
| 1.4 Manfaat Penelitian | 6 |
| BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA..... | 7 |
| 2.1 Lempung | 7 |
| 2.2 Kitosan | 16 |
| 2.3 Interkalasi..... | 20 |

| | |
|--|-----------|
| 2.4 Modifikasi Montmorilonit dengan Kitosan..... | 24 |
| 2.5 Zat Warna..... | 25 |
| 2.6 Adsorpsi | 28 |
| 2.7 Karakterisasi | 31 |
| 2.8 Spektrofotometer UV-Vis | 36 |
| BAB 3 METODE PENELITIAN..... | 39 |
| 3.1 Lokasi Penelitian..... | 39 |
| 3.2 Variabel Penelitian..... | 39 |
| 3.3 Alat dan Bahan..... | 41 |
| 3.4 Langkah Kerja..... | 42 |
| BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN | 49 |
| 4.1 Preparasi Na-Montmorilonit | 49 |
| 4.2 Interkalasi Na-montmorilonit dengan Kitosan..... | 53 |
| 4.3 Karakterisasi Na-montmorilonit dan Montmorilonit-Kitosan | 55 |
| 4.4 Efektivitas Adsorpsi Adsorben terhadap <i>Methylene Blue</i> | 65 |
| BAB 5 PENUTUP..... | 80 |
| 5.1 Simpulan | 80 |
| 5.2 Saran | 81 |
| DAFTAR PUSTAKA | 82 |
| LAMPIRAN..... | 90 |

DAFTAR TABEL

| | Halaman |
|--|---------|
| Tabel | Halaman |
| 2.1 Klasifikasi mineral lempung | 11 |
| 2.2 Spesifikasi mutu kitosan | 18 |
| 2.3 Nama dan struktur kimia kromofor..... | 26 |
| 2.4 Serapan khas gugus fungsi | 34 |
| 4.1 Sifat fisik adsorben Na-montmorilonit dan montmorilonit-kitosan..... | 54 |
| 4.2 Data <i>basal spacing</i> montmorilonit..... | 56 |
| 4.3 Interpretasi spektra IR sebelum dan sesudah interkalasi..... | 59 |
| 4.4 Data hasil karakterisasi SAA | 61 |

UNNES
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

DAFTAR GAMBAR

| Gambar | Halaman |
|---|---------|
| 2.1 Sketsa susunan dari lembar oktahedral | 8 |
| 2.2 Sketsa susunan dari lembar tetrahedral | 9 |
| 2.3 Peta persebaran bentonit di Indonesia | 13 |
| 2.4 Struktur montmorilonit | 14 |
| 2.5 Struktur kimia kitosan | 17 |
| 2.6 Pola geometris 2 dimensi | 21 |
| 2.7 Proses interkalasi dalam lempung | 23 |
| 2.8 Struktur kimia molekul <i>methylene blue</i> | 28 |
| 4.1 Proses sedimentasi bentonit | 50 |
| 4.2 Ilustrasi proses penjenuhan NaCl | 51 |
| 4.3 Bentuk fisik montmorilonit dan Na-montmorilonit | 52 |
| 4.4 Skema interkalasi kitosan ke dalam Na-montmorilonit | 53 |
| 4.5 Bentuk fisik montmorilonit-kitosan | 54 |
| 4.6 Difraktogram XRD adsorben | 55 |
| 4.7 Spektra FT-IR adsorben | 58 |
| 4.8 Kurva BET isoterm linear Na-montmorilonit | 62 |
| 4.9 Kurva BET isoterm linear montmorilonit-kitosan | 62 |
| 4.10 Klasifikasi isoterm fisisorpsi tipe IVa dan ikal <i>hysteresis</i> tipe H3 | 63 |

| | |
|--|----|
| 4.11 Adsorpsi, kondensasi kapiler, dan <i>hysteresis</i> perilaku fluida dalam mesopori silinder tunggal | 64 |
| 4.12 Grafik absorbansi penentuan panjang gelombang maksimum | 65 |

| Gambar | Halaman |
|---|---------|
| 4.13 Panjang gelombang maksimum vs pH..... | 67 |
| 4.14 Hubungan antara pH dengan jumlah <i>methylene blue</i> teradsorpsi | 68 |
| 4.15 Skema Ilustrasi pembuatan montmorilonit-kitosan dan mekanisme logis penghapusan <i>methylene blue</i> dari larutan | 69 |
| 4.16 Hubungan antara waktu kontak dengan jumlah <i>methylene blue</i> teradsorpsi . | 73 |
| 4.17 Hubungan antara konsentrasi awal larutan <i>methylene blue</i> dengan jumlah <i>methylene blue</i> teradsorpsi dan % adsorpsi pada Na-montmorilonit..... | 76 |
| 4.18 Hubungan antara konsentrasi awal larutan <i>methylene blue</i> dengan jumlah <i>methylene blue</i> teradsorpsi dan % adsorpsi pada montmorilonit-kitosan | 77 |

DAFTAR LAMPIRAN

| Lampiran | Halaman |
|---|---------|
| 1. Diagram Alir Penelitian | 90 |
| 2. Pembuatan Larutan..... | 97 |
| 3. Hasil Karakterisasi | 99 |
| 4. JCPDS (<i>Joint Committee Powder on Difraction Standards</i>)..... | 112 |
| 5. Panjang Gelombang Maksimum | 114 |
| 6. Data Absorbansi pada λ Maksimum pH 1-14 dan λ 663,5 nm | 116 |
| 7. Grafik Panjang Gelombang Maksimum pH 1-14 | 116 |
| 8. Data Pengaruh pH Terhadap Adsorpsi..... | 118 |
| 9. Data Pengaruh Waktu Kontak Terhadap Adsorpsi | 121 |
| 10. Laju Difusi Montmorilonit-kitosan..... | 124 |
| 11. Data Pengaruh Konsentrasi Awal Larutan Terhadap Adsorpsi | 125 |
| 12. Dokumentasi Penelitian | 128 |

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi secara langsung mendorong pertumbuhan industri di Indonesia. Industri Tekstil dan Produk Tekstil (TPT) merupakan salah satu industri andalan sebagai penggerak pembangunan ekonomi nasional. Hal ini dikarenakan kontribusi industri TPT sangat signifikan dalam peningkatan nilai tambah, penyerapan tenaga kerja, dan perolehan devisa ekspor, serta mampu memberikan kontribusi yang besar dalam pembentukan daya saing nasional (Pusat Komunikasi Publik Kemenperin, 2015). Pesatnya perkembangan industri TPT tidak hanya memberikan manfaat namun juga menimbulkan dampak negatif bagi lingkungan, salah satunya adalah pencemaran perairan oleh limbah zat warna (Dhamayanti *et al.*, 2005).

Zat warna merupakan persenyawaan organik tidak jenuh dengan kromofor sebagai pembawa warna dan auksokrom sebagai pengikat warna dengan serat. Isminingsih (1978) menjelaskan bahwa berdasarkan asalnya zat warna tekstil digolongkan menjadi dua jenis, yaitu: zat pewarna alam dan zat pewarna sintetis. Zat pewarna alam yaitu zat warna yang berasal dari bahan-bahan alam pada umumnya dari hasil ekstrak tumbuhan atau hewan. Zat pewarna sintetis adalah zat warna buatan atau sintesis dari reaksi kimia dengan bahan dasar arang batu bara

atau minyak bumi yang merupakan hasil senyawa turunan hidrokarbon aromatik seperti benzena, naftalena, dan antrasena.

Limbah zat warna yang bersumber dari industri TPT mengakibatkan perubahan warna badan penerima air dan juga perubahan temperatur badan penerima air (Ginting, 2007). Sebagian besar zat warna mempunyai struktur molekul aromatis yang sangat stabil di lingkungan dan ukuran molekulnya yang besar sehingga sulit untuk diolah secara biologi. Dengan demikian, penghilangan zat warna pada limbah cair masih merupakan masalah yang besar (Tuny, 2013).

Methylene blue merupakan salah satu zat warna *thiazine* yang sering digunakan dalam industri tekstil, karena harganya yang ekonomis dan mudah diperoleh. Dalam pewarnaan, senyawa *methylene blue* hanya digunakan sekitar 5% sedangkan sisanya yaitu 95% dibuang sebagai limbah. Senyawa ini sangat stabil sehingga sulit terdegradasi di alam dan berbahaya bagi lingkungan apabila dalam konsentrasi yang sangat besar karena dapat meningkatkan nilai *chemical oxygen demand* (COD) yang dapat merusak keseimbangan ekosistem lingkungan (Riyanto & Julianto, 2009). Penggunaan *methylene blue* dapat menimbulkan beberapa efek, seperti iritasi saluran pencernaan jika tertelan, menimbulkan sianosis jika terhirup, dan iritasi pada kulit jika tersentuh oleh kulit (Hamdaoui & Chiha, 2006). Penanganan limbah zat warna *methylene blue* pada industri TPT menjadi sangat penting dilakukan karena selain dapat merusak keseimbangan ekosistem lingkungan juga berbahaya bagi tubuh manusia.

Menurut Ismadji *et al.*, (2015) saat ini telah tersedia beberapa teknologi untuk meremediasi limbah cair, seperti perlakuan biologis secara aerobik dan

anaerobik, fotokatalisis, oksidasi kimia, pemisahan menggunakan membran, dan proses adsorpsi. Di antara teknologi yang ada, proses adsorpsi merupakan teknologi yang ekonomis dan sangat efektif di berbagai konsentrasi larutan.

Adsorpsi merupakan suatu fenomena permukaan dimana terjadi interaksi antar dua fasa yang menyebabkan terjadinya akumulasi partikel pada permukaan adsorbat (Pujiastuti & Saputro, 2008). Proses adsorpsi dipengaruhi oleh banyak faktor antara lain luas permukaan adsorben, pH sistem, waktu adsorpsi, ukuran partikel, porositas, konsentrasi adsorbat, dan suhu (Allen & Koumanova, 2005). Adsorpsi juga diketahui sebagai salah satu metode yang efektif digunakan untuk menghilangkan warna pada limbah tekstil. Pemisahan dengan adsorpsi dapat menggunakan berbagai macam adsorben seperti zeolit, silika gel, karbon aktif, grafit, kitosan, dan bentonit (Panda, 2012). Langkah awal untuk mendapatkan proses adsorpsi yang efektif adalah dengan memilih adsorben yang memiliki selektivitas dan kemampuan adsorpsi tinggi serta dapat digunakan berulang-ulang, dalam penelitian ini digunakan montmorilonit sebagai adsorben zat warna.

Montmorilonit merupakan mineral yang ada di permukaan tanah yang tersusun dari mineral alumina silikat yang mempunyai struktur kristal berlapis dan berpori. Montmorilonit dimanfaatkan sebagai adsorben zat warna karena memiliki luas permukaan dan kapasitas tukar kation yang tinggi. Namun, montmorilonit alam pada umumnya bersifat hidrofilik sehingga memiliki kapasitas adsorpsi yang rendah terhadap senyawa organik. Untuk memperbaiki sifat montmorilonit tersebut, perlu dilakukan modifikasi. Modifikasi montmorilonit bertujuan untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi montmorilonit dengan menggunakan

berbagai jenis asam, basa, garam, surfaktan, dan bahan kimia organik atau anorganik lainnya (Ismadji *et al.*, 2015). Montmorilonit yang dimodifikasi dengan surfaktan telah banyak diteliti dan diaplikasikan dalam pengolahan limbah, tetapi penggunaan surfaktan untuk memodifikasi montmorilonit dikhawatirkan dapat menimbulkan masalah baru terhadap lingkungan, karena surfaktan dapat menghasilkan polutan dari residunya (Della *et al.*, 2011). Oleh karena itu, dalam penelitian ini dilakukan modifikasi montmorilonit menggunakan kitosan sehingga lebih aman untuk digunakan.

Modifikasi montmorilonit dapat dilakukan dengan cara menyisipkan kitosan ke dalam antar lapis (*interlayer*) dengan metode interkalasi. Interkalasi adalah peristiwa masuknya suatu atom, molekul atau ion ke dalam molekul lain yang berbentuk rongga atau lapisan *layer*. Atom, molekul atau ion yang masuk disebut *guest* atau interkalator sedangkan molekul yang dimasuki disebut *host* (Schubert & Hüsing, 2000). Interkalasi kitosan pada *interlayer* montmorilonit diharapkan dapat mengubah sifat hidrofilik montmorilonit menjadi organofilik (Ismadji *et al.*, 2015). Adanya kitosan dalam *interlayer* montmorilonit akan menambah daya adsorpsi montmorilonit terhadap senyawa organik. Hal ini karena selain meningkatkan luas permukaan montmorilonit, keberadaan pasangan elektron bebas pada gugus OH dan NH₃ pada kitosan dapat bertindak sebagai ligand dan dapat berinteraksi dengan zat warna kationik atau kation logam melalui mekanisme pembentukan ikatan kovalen koordinasi (Sugita *et al.*, 2009).

Modifikasi montmorilonit menggunakan kitosan telah banyak dilakukan diantaranya adalah sintesis kitosan-bentonit dengan perbandingan 1:1 telah

berhasil dilakukan oleh Hartanti *et al.*, (2012). Hasil sintesis menunjukkan adanya vibrasi ulur dari N-H (amina) pada bilangan gelombang $3749,62\text{ cm}^{-1}$ yang berarti kitosan telah menempel pada permukaan bentonit. Umpuch & Sakaew (2013), dalam penelitiannya mengenai modifikasi montmorilonit dengan menginterkalasikan kitosan ke dalam *interlayer* montmorilonit menyebutkan bahwa adsorben dari bio-komposit dapat dimanfaatkan kembali. Hasil modifikasi tersebut dapat digunakan sebagai adsorben untuk menghilangkan zat warna dalam larutan. Penelitian yang dilakukan oleh Monvisade & Siriphannon (2009) menjelaskan bahwa interkalasi montmorilonit tercapai melalui pertukaran ion-ion Na^+ dengan $-\text{NH}_3^+$ dari kitosan, sehingga terjadi perluasan *basal spacing* dari 1,42 nm pada Na^+ montmorilonit menjadi 2,21 nm pada kitosan-montmorilonit.

Berdasarkan uraian di atas, maka penelitian yang akan dilakukan adalah menginterkalasikan kitosan ke dalam montmorilonit untuk mengadsorpsi zat warna *methylene blue*. Dalam hal ini, peneliti mengambil judul penelitian **“Interkalasi Montmorilonit dengan Kitosan Serta Aplikasinya Sebagai Adsorben Methylene Blue”**. Interkalasi kitosan ke dalam struktur montmorilonit diharapkan kemampuan adsorpsi dari montmorilonit akan meningkat dan lebih efektif sebagai adsorben zat warna *methylene blue*.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian di atas, permasalahan yang timbul dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana karakteristik Na-montmorilonit dan Na-montmorilonit terinterkalasi kitosan ditinjau dari *basal spacing*, gugus fungsi, luas permukaan, volume pori, dan rata-rata ukuran pori?
2. Bagaimana efektivitas adsorpsi Na-montmorilonit dan Na-montmorilonit terinterkalasi kitosan terhadap zat warna *methylene blue* dilihat dari variasi pH, waktu kontak, dan konsentrasi awal larutan *methylene blue*?

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Mengetahui karakteristik Na-montmorilonit dan Na-montmorilonit terinterkalasi kitosan ditinjau dari *basal spacing*, gugus fungsi, luas permukaan, volume pori, dan rata-rata ukuran pori?
2. Mengetahui efektivitas adsorpsi Na-montmorilonit dan Na-montmorilonit terinterkalasi kitosan terhadap zat warna *methylene blue* dilihat dari variasi pH, waktu kontak, dan konsentrasi awal larutan *methylene blue*?

1.4 Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan sumbangannya pemikiran tentang pengolahan limbah yang mengandung zat warna menggunakan montmorilonit termodifikasi kitosan serta dapat mengoptimalkan manfaat sumber daya alam yang melimpah khususnya mineral lempung montmorilonit menjadi adsorben yang mempunyai kemampuan adsorpsi yang lebih baik.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

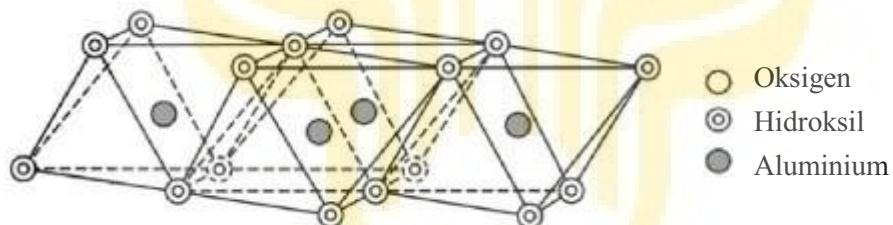
2.1 Lempung

2.1.1 Mineral Lempung

Mineral lempung terbentuk dari hasil dekomposisi mineral silikat primer berupa Si-O tetrahedral di mana satu atom Si^{4+} berikatan dengan 4 atom oksigen dan Al-O oktahedral, yaitu satu atom Al^{3+} berikatan dengan enam atom oksigen. (Evangelou, 1998). Lempung diartikan sebagai mineral di dalam batuan, sebagai batuan atau partikel di dalam analisis mekanik batuan sedimen. Pengertian lempung sebagai material alam merupakan material yang terbentuk di alam dan dapat berkembang menjadi plastis bila bercampur dengan sejumlah air serta mudah dibentuk menurut bentuk yang dikehendaki. Dalam pengertian ukuran butir, fraksi lempung merupakan fraksi ukuran yang terdiri dari partikel -partikel paling kecil atau ukuran partikelnya lebih kecil dari 1/256 mm berdasarkan skala Wentworth (Grim, 1953).

Holtz & Kovacs (1981) menyebutkan bahwa satuan struktur dasar dari mineral lempung terdiri dari silika tetrahedron dan alumina oktahedron. Satuan-satuan dasar tersebut bersatu membentuk struktur lembaran. Jenis-jenis mineral lempung tergantung dari kombinasi susunan satuan struktur dasar atau tumpukan lembaran serta macam ikatan antara masing-masing lembaran.

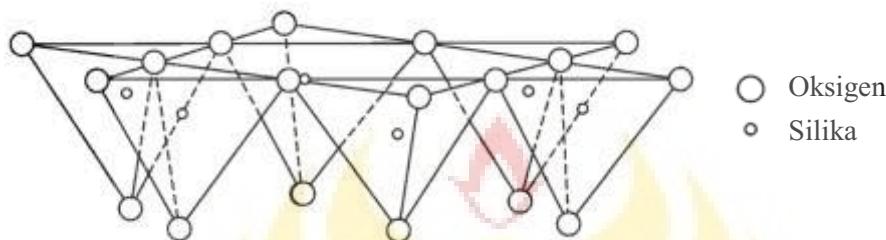
Hal ini diperjelas oleh Murray (2007) bahwa struktur atom dari mineral lempung terdiri dari dua unit dasar, yaitu lembar oktahedral dan lembar tetrahedral. Lembar oktahedral terdiri atas kumpulan oksigen dan hidroksil yang terikat kuat dimana atom aluminium, besi, dan magnesium diatur dalam koordinasi oktahedral (Gambar 2.1). Ketika aluminium dengan tiga kation bervalensi positif mengisi lembar oktahedral, hanya dua per tiga dari posisi yang mungkin diisi untuk menyeimbangkan muatan. Ketika hanya dua per tiga posisi yang terisi, mineral disebut dioktahedral. Ketika magnesium dengan muatan positif mengisi, ketiga posisi akan terisi semua untuk menyeimbangkan struktur dan mineral tersebut disebut trioktahedral.



Gambar 2.1 Sketsa susunan dari lembar oktahedral (Murray, 2007)

Unit struktural kedua adalah *layer* silika tetrahedral dimana atom silikon berjarak sama dari empat atom oksigen atau mungkin hidroksil yang tersusun dalam bentuk tetrahedron dengan atom silikon berada ditengah. Tetrahedron ini disusun untuk membentuk jaringan heksagonal yang terulang tidak terbatas dalam dua arah horizontal untuk membentuk apa yang disebut lembar silika tetrahedral (Gambar 2.2). Lembar silika tertrahedral dan lembar oktahedral bergabung dengan berbagi oksigen atau hidroksil untuk membentuk apa yang disebut mineral lempung tipe *layer 1:1* (misalnya kaolinit) atau mineral lempung tipe *layer 2:1* (misalnya ilit). Struktur dan komposisi utama lempung industri yaitu kaolin,

smektit, dan atapulgit-sepiolit, sangat berbeda meskipun masing-masing terdiri dari lembar oktahedral dan tetrahedral sebagai dasar penyusun blok. Nilai susunan dan komposisi lembar oktahedral dan tetrahedral menunjukkan sebagian besar perbedaan sifat fisik dan kimia.



Gambar 2.2 Sketsa susunan dari lembar tetrahedral (Murray, 2007)

Klasifikasi mineral lempung pertama kali diusulkan oleh Grim (1968), dan klasifikasi ini menjadi dasar untuk menjabarkan nomenklatur dan perbedaan diantara berbagai mineral lempung. Berikut adalah klasifikasi Grim tentang mineral lempung (Murray, 2007):

1. Amorf
 - Kelompok alofan
2. Kristalin
 - a. Tipe dua *layer* (struktur lembar terdiri dari unit satu *layer* silika tetrahedron dan satu *layer* alumina oktahedron)
 - i. Equidimensional
 - Kelompok kaolinit
 - Kaolinit, dickite, dan nacrite
 - ii. Memanjang
 - Haloosit

- b. Tipe tiga *layer* (struktur lembar terdiri dari dua *layer* silika tetrahedron dan satu *layer* pusat dioktahedral atau *layer* trioktahedral)

- i. Kisi mengembang

- Equidimensional

Kelompok smektit

Sodium montmorilonit, Kalsium montmorilonit, dan beidelit

Vermikulit

- Memanjang

Smektit

Nontronit, saponit, hektorit

- ii. Kisi tidak mengembang

Kelompok ilit

- c. Tipe campuran *layer* biasa (susunan teratur dari alternatif *layer* yang berbeda jenis)

Kelompok klorit

- d. Tipe struktur rantai (memperluas kisi seperti rantai dari silika tetrahedron yang saling dihubungkan oleh kelompok oktahedral dari oksigen dan hidroksil yang mengandung atom Al dan Mg)

Sepiolit

Paligorskite (atapulgit)

Ismadji *et al.*, (2015) mengklasifikasikan mineral lempung berdasarkan tipe *layer* dan muatan per unit formula, klasifikasi ini dijabarkan pada Tabel 2.1. Struktur *layer* 1:1 terdiri dari unit yang terbentuk dari satu lembar oktahedral dan

satu lembar tetrahedral, dengan apikal ion O^{2-} dari lembar tetrahedral menjadi bagian dari lembar oktahedral, sedangkan struktur *layer* 2:1 terdiri dari dua lembar tetrahedral dengan satu ikatan untuk setiap sisi lembar oktahedral.

Tabel 2.1 Klasifikasi mineral lempung berdasarkan tipe *layer* dan muatan per unit

| Tipe <i>layer</i> | Kelompok | Sub-kelompok | Jenis |
|-------------------|----------------------------------|--|---|
| 1:1 | Kaolin-Serpentin $x = 0$ | Kaolin | Kaolin, <i>dickite</i> , <i>nacrite</i> , halosit |
| | | Serpentin | <i>Chrysotile</i> , lizardit, amesit |
| 2:1 | <i>Pyrophyllite-talc</i> $x = 0$ | <i>Pyrophyllite</i> | <i>Pyrophyllite</i> |
| | | Talc | Talc |
| | Smektit $x = 0,2-0,6$ | Montmorilonit (Smektitdioktahedral) | Monmorilonit, beidelit, nontronit |
| | | Saponite (Smektittrioktahedral) | Saponit, hektorit |
| | Vermikulit $x = 0,6-0,9$ | Vermikulit dioktahedral | Vermikulit dioktahedral |
| | | Vermikulit trioktahedral | Vermikulit trioktahedral |
| | Mika $x = 0,5-1,0$ | Mika dioktahedral | Muskovit, ilit, glaukonit, paragonit |
| | | Mika trioktahedral | <i>Phlogopite</i> , biotit, lepidolit |
| | Brittle mica $x = 2,0$ | Dioctahedral brittle mica | Margarite |
| | | Trioctahedral brittle mica | <i>Clintonite</i> , <i>anandite</i> |
| | Klorit $x = \text{variabel}$ | Klorit dioktahedral | Donbasit |
| | | Klorit di,trioktahedral | <i>Cookeite</i> , sudoit |
| | | Klorit trioktahedral | <i>Chlinochlore</i> , <i>chamosite</i> , nimfit |
| | Atapulgite-sepiolit | Sepiolit | Sepiolit |
| | | Atapulgite | Atapulgite |

Catatan $x = \text{muatan per unit formula}$

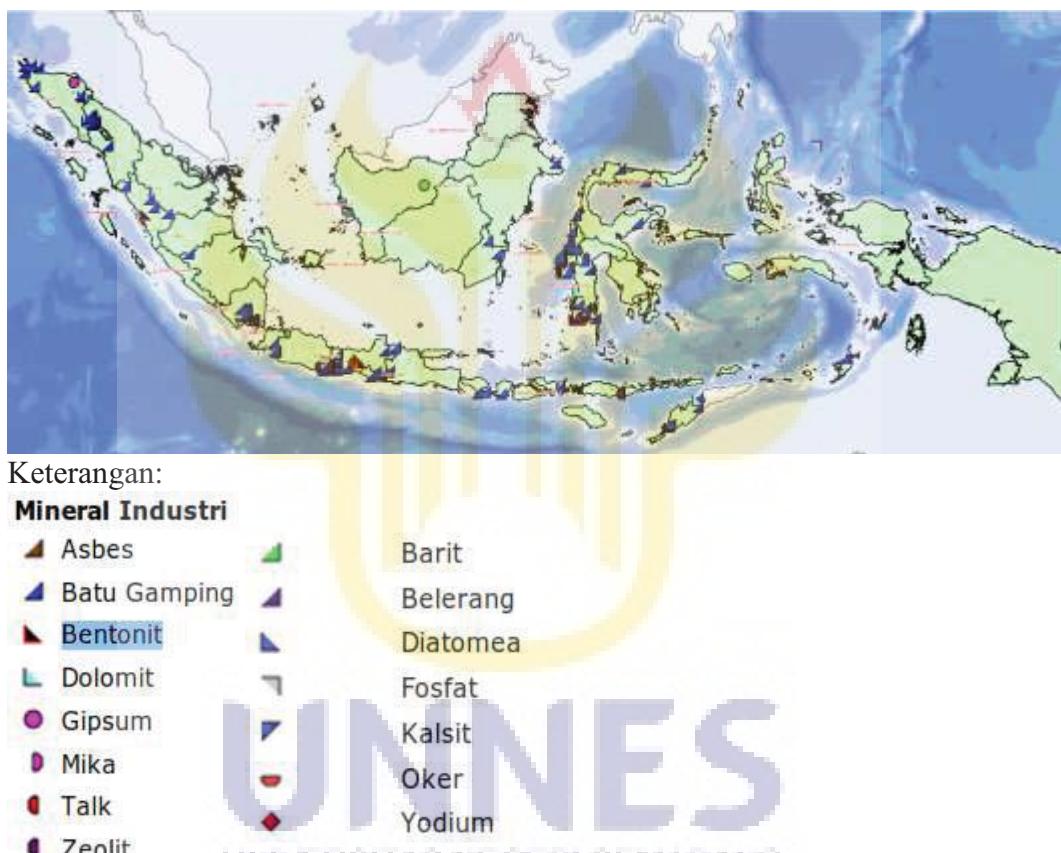
2.1.2 Montmorilonit

Bentonit merupakan nama dagang untuk lempung yang mengandung montmorilonit sebagai komponen utamanya. Istilah bentonit pertama kali digunakan untuk suatu jenis tanah liat pemucat yang terdapat di daerah Benton, Rockcreek, Wyoming, Amerika Serikat (Kirk & Othmer, 1985).

Secara geologi, sumber daya, dan cadangan bentonit di Indonesia masih memiliki potensi yang cukup besar. Berdasarkan rekapitulasi sumber daya dan cadangan mineral non logam di Indonesia, kelimpahan bentonit mencapai 615.199.020 ton yang tersebar di seluruh pulau. Tidak menutup kemungkinan bahwa jumlah tersebut akan bertambah seiring ditemukannya lokasi pertambangan baru. Jawa tengah merupakan daerah dengan potensi pertambangan bentonit terbesar yaitu sekitar 235.655.000 ton (Directorat General of Mineral & Coal, 2013). Peta persebaran bentonit di Indonesia yang diambil dari direktorat jenderal mineral dan batubara, tercantum pada Gambar 2.3.

Mineral lempung memiliki berbagai macam kegunaan karena sifat kimia dan sifat fisikanya (Lin *et al.*, 2004). Kelebihan dari mineral lempung ini di antaranya yaitu memiliki luas permukaan yang besar, stabilitas kimia dan mekanik yang baik, sifat struktur, dan permukaan yang bervariasi serta harganya yang murah (Gecol *et al.*, 2006). Mineral lempung banyak dimanfaatkan sebagai adsorben karena kelebihan yang dimilikinya. Akan tetapi, sifat kimia dan struktur pori lempung umumnya mempengaruhi kemampuan adsorpsinya. Bagaimanapun, sifat hidrofilik dari sebagian besar material lempung, mineral lempung alam pada umumnya tidak efektif untuk mengadsorpsi zat pencemar organik seperti zat

warna, antibiotik, pestisida, dan senyawa bosidal (Kurniawan *et al.*, 2011). Sehingga untuk meningkatkan kapasitas adsorpsinya maka mineral lempung perlu dimodifikasi baik secara fisika maupun kimia. Saat ini modifikasi permukaan lempung menjadi sangat penting terutama untuk meningkatkan kegunaan dari mineral lempung tersebut (van Oss & Giese, 2003).



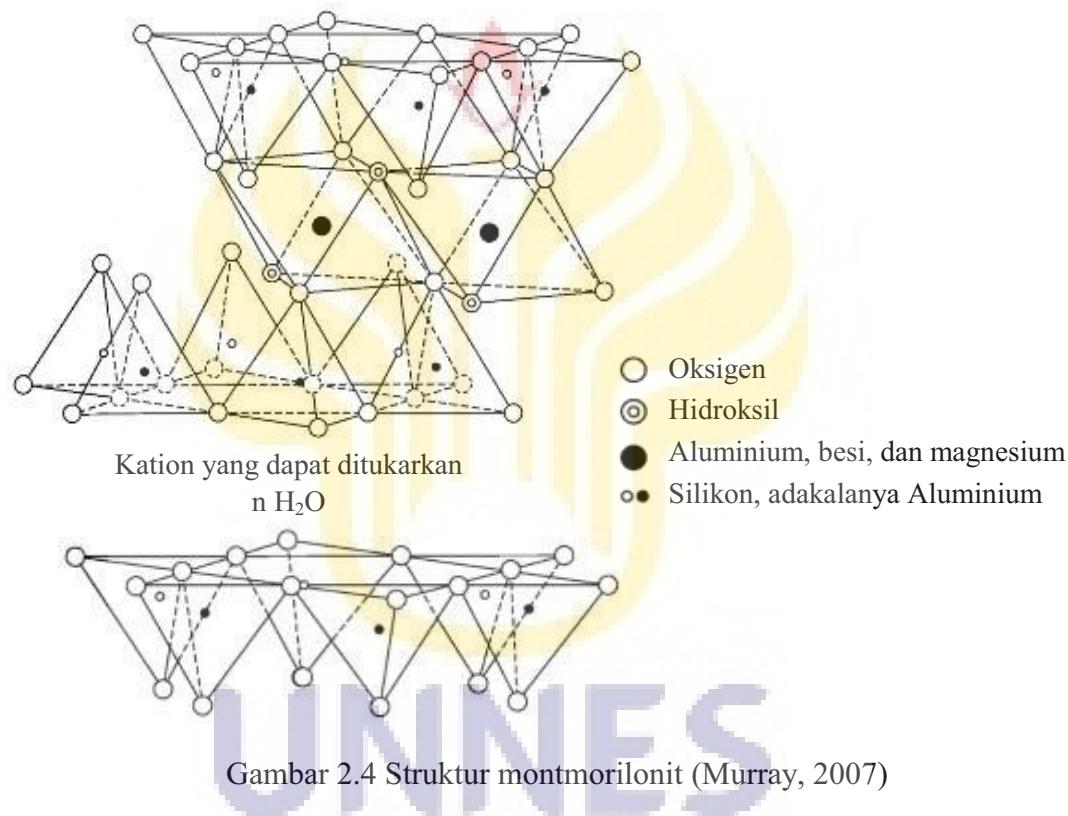
Gambar 2.3 Peta persebaran bentonit di Indonesia 2016

http://203.189.89.150/pmapper_signas/pmapper-4.2.0/map_default.phtml

Lempung termodifikasi memiliki banyak kegunaan terutama sebagai adsorben, diantaranya yaitu sebagai adsorben zat warna, logam berat, dan senyawa fenol. Montmorilonit merupakan salah satu jenis mineral lempung yang mudah didapatkan, ketersediaan yang melimpah di Indonesia, serta harga yang relatif murah. Rumus umum dari montmorilonit yaitu $(OH)_4Si_8(Al_x.4Mg_x)O_{20}$.

Dari struktur kimianya tersebut menunjukkan bahwa montmorilonit memiliki sifat hidrofilik. Montmorilonit memiliki struktur kristal yang digambarkan oleh dua dimensi lapisan yang terdiri dari dua lembar tetrahedral silika yang mengelilingi satu lembar oktahedral alumina atau magnesium (Ray & Okamoto, 2003).

Gambar 2.4 menunjukkan struktur dari montmorilonit.



Kalsium montmorilonit dan natrium montmorilonit merupakan mineral lempung yang paling penting dalam kelompok smektit. Perbedaan struktural utama antara kalsium dan natrium montmorilonit adalah di lapisan air, kalsium montmorilonit mempunyai dua lapisan air dalam posisi *interlayernya* sedangkan natrium montmorilonit hanya memiliki satu lapisan air (Murray, 2007). Dengan hanya memiliki satu lapisan di posisi *interlayernya*, natrium montmorilonit

memiliki sifat yang berbeda secara signifikan dengan kalsium montmorilonit. Natrium montmorilonit memiliki kapasitas *swelling* dan viskositas lebih tinggi dari kalsium montmorilonit (Ismadji *et al.*, 2015).

Substitusi isomorf dari Si^{4+} menjadi menjadi Al^{3+} pada kisi tetrahedral dan Al^{3+} menjadi Mg^{2+} pada lembar oktahedral menyebabkan kelebihan muatan negatif di dalam lapisan montmorilonit (Balakrishnan, 2010). Muatan negatif ini biasanya diseimbangkan dengan kation seperti Na^+ , Ca^{2+} , dan K^+ (Mabrouk & Mourad, 2010). Antar lapisan biasanya terdapat molekul air karena hidrofilisitas yang tinggi pada lapisan silika. Karakteristik mineral lempung yang sangat penting menurut Lim (2006) terdiri atas tingkat kemurnian, kapasitas pertukaran kation, dan rasio bentuk.

1. Tingkat kemurnian

Kemurnian merupakan hal yang kritis untuk mencapai sifat mekanik yang maksimum. Montmorilonit mengandung sekitar 3-35% pengotor yang seharusnya dihilangkan sebelum dilakukan modifikasi permukaan.

2. Kapasitas pertukaran kation

Nilai kapasitas pertukaran kation dari mineral lempung mengacu pada jumlah ion Al^{3+} yang dapat disubstitusi oleh kation dari logam. Nilai ini biasanya menunjukkan persentase jumlah maksimum dari kation yang dapat ditukar oleh satu mol *clay*. Tinggi rendahnya nilai kapasitas pertukaran kation ini bergantung pada tekstur *clay* dan kandungan material organik didalamnya. Kapasitas pertukaran kation montmorilonit timbul terutama dari substitusi isomorf kation divalent (Mg^{2+} , Fe^{2+}) menjadi Al pada lapisan oktahedral. Kapasitas pertukaran

kation montmorilonit bervariasi dari 80 hingga 150 meq/100g sedangkan luas permukaannya berkisar antara 700-800 m²/g. Besarnya nilai ini menunjukkan montmorilonit memiliki sifat plastis dan melekat kuat jika basah.

3. Rasio bentuk

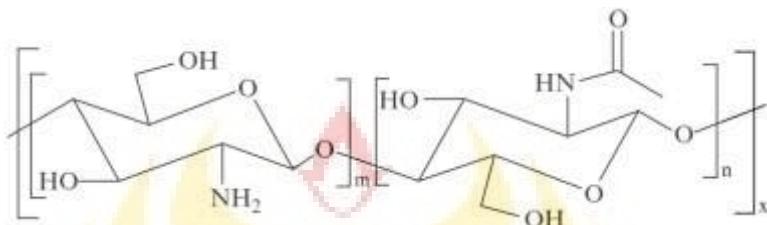
Montmorilonit memiliki sebuah struktur seperti plat dan ketebalan unit beberapa nanometer, sementara dua dimensi lainnya berada di kisaran mikro. Rasio aspek teoritis berkisar 300-1500 nm.

Montmorilonit umumnya berukuran sangat halus, sedangkan komponen-komponen dalam lapisan tidak terikat kuat. Jika bercampur dengan air, maka ruang di antara lapisan mineral mengembang, menyebabkan volume montmorilonit dapat berlipat ganda. Tingginya daya mengembang atau mengkerut dari montmorilonit menjadi penyebab mineral ini dapat menyerap dan mengfiksasi ion-ion logam dan senyawa organik. Adsorpsi senyawa organik dapat menyebabkan terbentuknya kompleks *organoclay*. Ion-ion organik ini dapat menggantikan kedudukan kation-kation organik di dalam ruang antar *layer*. Dari beberapa studi sebelumnya menunjukkan bahwa montmorilonit merupakan jenis mineral lempung yang dapat digunakan sebagai adsorben zat warna kationik karena memiliki kapasitas pertukaran ion yang besar (Lin *et al.*, 2009).

2.2 Kitosan

Kitosan merupakan hasil deasetilasi kitin, yaitu kitin yang telah mengalami penghilangan gugus asetyl. Kitosan merupakan makromolekul berupa polisakarida yang dibentuk dari n-asetyl-2-amino-2-deoksi-d-glukosa melalui ikatan β -(1,4)

glikosida. Pada tiga dekade terakhir kitosan digunakan dalam proses detoksifikasi air. Apabila kitosan disebarluaskan di atas permukaan air, mampu menyerap lemak, minyak, logam berat, dan zat yang berpotensi sebagai toksik lainnya (Kumar *et al.*, 1998). Struktur kimia dari kitosan disajikan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Struktur kimia kitosan (Riva, 2011)

Senyawa kimia kitin dan kitosan mudah menyesuaikan diri, bersifat hidrofilik dan reaktivitas kimianya tinggi karena memiliki kandungan gugus -OH dan gugus -NH₂ bebas. Kedua gugus tersebut memiliki kemampuan membentuk gel sehingga kitosan dapat berperan sebagai komponen yang reaktif, pengkelat, pengikat, pengabsorbsi, penstabil, pembentuk film, penjernih, flokulasi, dan koagulan (Prashanth & Tharanathan, 2006).

2.2.1 Sumber dan Mutu Kitosan

Kitosan merupakan polimer karbohidrat alami yang dapat ditemukan dalam kerangka krustasea, seperti kepiting, udang, dan lobster serta dalam eksoskeleton zooplankton laut, termasuk karang dan ubur-ubur. Selain terdapat pada hewan laut kitin juga ditemukan pada serangga, seperti kupu-kupu dan kepik yang juga memiliki kandungan kitin di sayap mereka, serta terdapat di dinding sel ragi dan jamur (Shahidi & Abuzaytoun, 2005).

Mutu kitosan dapat ditentukan berdasarkan parameter fisika dan kimia, parameter fisis diantaranya kenampakan, ukuran (*mesh size*) dan viskositas, sedangkan parameter kimia yaitu nilai proksimat dan derajat deasetilasi (DD). Semakin baik mutu kitosan semakin tinggi nilai derajat deasetilasinya dan semakin banyak fungsi dalam aplikasinya. Adapun standar spesifikasi mutu kitosan dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Spesifikasi mutu kitosan

| Parameter | Ciri |
|--------------------------|--|
| Ukuran partikel | Serpihan sampai Bubuk |
| Kadar air (berat kering) | $\leq 10\%$ |
| Kadar abu (berat kering) | $\leq 2\%$ |
| Warna larutan | Tidak berwarna |
| Derajat N-deasetilasi | $\geq 70\%$ |
| Kelas viskositas (cps) | |
| - Rendah | < 200 |
| - Medium | 200-799 |
| - Tinggi | 800-2000 |
| - Sangat tinggi | > 2000 |
| Kelarutan | Asam format 0,2-1,0% Asam asetat 1,0-2,0% |

Sumber: Protan Laboratories, 1987; Tang *et al.*, 2007.

Menurut Kolodziesjska *et al.*, (2000), deasetilasi enzimatis terhadap kitin/kitosan dalam bentuk larutan dapat mencapai derajat deasetilasi 88-99%. Proses pembuatan kitosan secara enzimatis lebih mudah dikendalikan, spesifik, dan meminimalkan produk samping. Produk samping yang dapat diminimalkan untuk menjadi produk *zero waste* diantaranya adalah protein dan beberapa produk turunan lainnya. Kitosan sebagian besar diperoleh dari bahan baku cangkang krustasea, kapang, cumi-cumi, dan lain-lain, melalui proses demineralisasi

menggunakan HCl 1:7 (v/v), dilanjutkan dengan proses deproteinasi menggunakan NaOH 1:10 (v/b), dan deasetilasi menggunakan NaOH 50%. Masing-masing proses memiliki tujuan yang berbeda. Proses demineralisasi bertujuan untuk menghilangkan kandungan mineral dalam cangkang, deproteinasi bertujuan untuk menghilangkan protein yang terdapat pada cangkang, sedangkan proses deasetilasi bertujuan untuk menghilangkan gugus asetil. Proses ini dilakukan untuk mengetahui efektivitas fungsi dari kitosan (Angka & Suhartono, 2000).

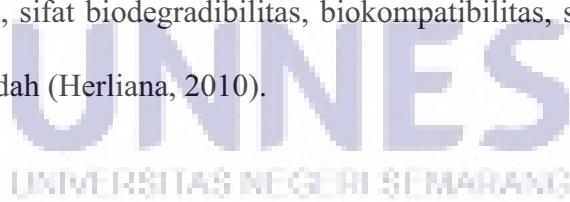
2.2.2 Sifat Fisika-Kimia Kitosan

Kitosan merupakan padatan amorf yang berwarna putih kekuningan dengan rotasi spesifik $[\alpha]D^{11}$ -3 hingga -10° (pada konsentrasi asam asetat 2%). Kitosan larut pada kebanyakan larutan asam organik pada pH sekitar 4,0, tetapi tidak larut pada pH lebih besar dari 6,5, juga tidak larut dalam pelarut air, alkohol, dan aseton. Dalam asam mineral pekat seperti HCl dan HNO₃, kitosan larut pada konsentrasi 0,15-1,1%, tetapi tidak larut pada konsentrasi 10%. Kitosan tidak larut dalam H₂SO₄ pada berbagai konsentrasi, sedangkan di dalam H₃PO₄ tidak larut pada konsentrasi 1% sementara pada konsentrasi 0,1% sedikit larut. Perlu kita ketahui, bahwa kelarutan kitosan dipengaruhi oleh bobot molekul, derajat deasetilasi, dan rotasi spesifiknya yang beragam bergantung pada sumber dan metode isolasi serta perubahannya (Sugita, 2009).

Kitosan merupakan polimer glukosamin yang larut dalam asam tetapi tidak larut asam sulfat pada suhu kamar, juga tidak larut dalam pelarut organik tetapi larut baik dalam pelarut dengan suasana asam. Pelarut kitosan yang baik

adalah asam format dan asam asetat dengan konsentrasi masing-masing 0,2-1,0% dan 1,0-2,0%. Kitosan lebih mudah larut dengan menggunakan asam asetat 1-2% dan membentuk suatu garam ammonium asetat (Tang *et al.*, 2007).

Kitosan merupakan kerangka heksosa yang memiliki gugus amin bermuatan, sehingga menunjukkan sifat yang unik yaitu bermuatan positif, berlainan dengan polisakarida alam lainnya yang bermuatan negatif atau netral. Boddu & Smith (1999) menyatakan bahwa muatan positif pada polimer kitosan mengakibatkan afinitas atau daya tarik menarik yang sangat baik dengan suspensi dalam cairan selulosa dan polimer glikoprotein. Kekuatan ion berpengaruh terhadap struktur kitosan, dengan kata lain peningkatan kekuatan ion meningkatkan sifat kekakuan matriks kitosan, daya gembung dan ukuran pori-pori matriks. Sementara porositas dari kitosan berpengaruh terhadap peningkatan keaktifan grup-grup amino terhadap kitosan (Suhartono, 2006). Kitosan memiliki beberapa keunggulan diantaranya ketersediaannya di alam berkelanjutan, biaya produksi murah, sifat biodegradabilitas, biokompatibilitas, serta modifikasi kimia yang cukup mudah (Herliana, 2010).

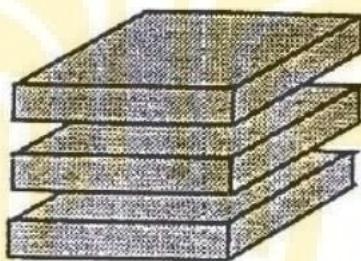


2.3 Interkalasi

Interkalasi adalah suatu penyisipan spesies tamu berupa ion, atom, atau molekul ke dalam *interlayer* senyawa berstruktur lapis. Schubert (2002) mendefinisikan interkalasi adalah suatu penyisipan suatu spesies pada ruang antar lapis dari padatan dengan tetap mempertahankan struktur lapisnya. Atom-atom

atau molekul-molekul yang akan disisipkan disebut sebagai interkalan, sedangkan yang merupakan tempat yang akan dimasuki atom-atom atau molekul-molekul disebut sebagai interkalat. Metode ini akan memperbesar pori material, karena interkalan akan mendorong lapisan atau membuka antar lapisan untuk mengembang.

Montmorilonit merupakan spesies tuan rumah (*host*) dengan struktur lapis yang bermuatan negatif. Montmorilonit mempunyai kisi-kisi atau pola geometris dasar 2 dimensi berupa *layer*. Gambar 2.6 memperlihatkan struktur 2 dimensi dari *host* montmorilonit.



Gambar 2.6 Pola geometris 2 dimensi (Duncan & O'Hare, 1996)

Reaksi interkalasi melibatkan kisi *host* berlapis telah jauh lebih luas diteliti dibandingkan dengan struktur *host* rantai lurus. Fleksibilitas struktur dari struktur lapis mampu untuk menyesuaikan geometri dari spesies *guest* yang disisipkan dengan penyesuaian pemisahan *interlayer*nya, ini dapat menjelaskan terjadinya interkalasi senyawa yang lebih luas untuk jenis struktur ini. Kemampuan penyesuaian tersebut menjadi perkembangan yang luar biasa terlepas dari perbedaan dalam komposisi dan detail dari satuan struktur lembar, reaktivitas kimia tahap ini ternyata berhubungan erat. Bagaimanapun, semua tahap lapisan ini ditandai dengan ikatan *intralayer* yang kuat dan interaksi *interlayer* yang lemah.

Lapisan mungkin secara elektris bersifat netral, atau memiliki muatan keseluruhan yang mungkin positif atau negatif. Dalam senyawa dengan lapisan netral, ikatan *interlayernya* sering digambarkan sebagai ikatan *Van der Waals*, dan ruang *interlayer* terhubung jaringan situs kisi kosong. Dalam sistem berlapis yang bermuatan, lapisannya terbentuk bersama oleh gaya elektrostatik dan sebagian atau seluruh situs *interlayernya* diisi oleh ion atau oleh kombinasi ion dan molekul pelarut (Duncan & O'Hare, 1996).

Menurut Ogawa sebagaimana dikutip dalam Rusman (1999), mekanisme pembentukan interkalasi dapat dikelompokan menjadi lima golongan, yaitu:

1. Senyawa interkalasi yang terbentuk dari pertukaran kation

Senyawa terinterkalasi jenis ini terbentuk dari pertukaran kation tamu dengan kation yang menyeimbangkan muatan lapis. Jumlah kation tamu yang dapat terinterkalasi tergantung pada jumlah muatan yang terkandung pada lapisan bahan inang. Lempung terpilar adalah salah satu contoh senyawa terinterkalasi yang diperoleh dari pertukaran kation. Spesies tamu dalam hal ini berperan sebagai pilar yang akan membuka lapisan-lapisan lempung.

2. Senyawa interkalasi yang dibentuk dari interaksi dipol dan pembentukan ikatan hidrogen

Senyawa terinterkalasi jenis ini terbentuk jika spesies *host* bersifat isolator dan tidak memiliki muatan permukaan. Interaksi antara spesies tamu dan lapisan spesies tuan rumah hanya berupa interaksi dipol dan ikatan hidrogen, oleh karena itu jenis interkalasi ini tidak stabil dan senyawa yang terinterkalasi ini dengan mudah dapat digantikan.

3. Senyawa interkalasi yang dibentuk dari interaksi dipol antara spesies tamu dan ion-ion di dalam antar lapis.

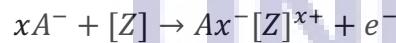
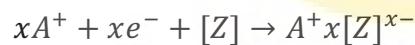
Senyawa interkalasi jenis ini dapat terjadi melalui pertukaran molekul-molekul solven. Pertukaran tersebut terjadi antara molekul-molekul solven yang mensolviasi ion-ion dalam antar lapis dengan molekul-molekul tamu. Hal tersebut terjadi jika molekul tamu mempunyai polaritas yang tinggi. Pada material lempung, molekul monomer dapat terinterkalasi melalui penggantian dengan molekul air.

4. Senyawa interkalasi yang dibentuk dengan ikatan hidrogen

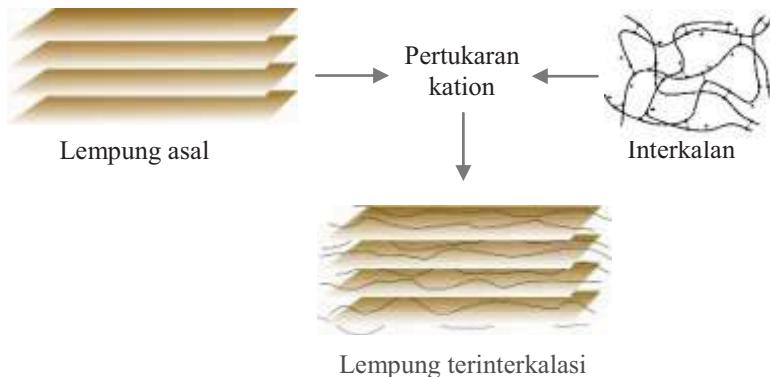
Bila dibandingkan dengan senyawa interkalasi yang lain, maka spesies tamu akan terikat lebih kuat di dalam spesies induk, sehingga deinterkalasi sulit terjadi.

5. Senyawa interkalasi yang dibentuk dari transfer muatan

Senyawa interkalasi yang terbentuk jika lapisan bahan induk bersifat konduktif. Reaksi interkalasinya dapat dinyatakan sebagai berikut:



dimana A adalah ion tamu dan Z adalah spesies induk. Masuknya interkalan ke dalam lapisan interkalat maka susunan yang dimiliki interkalat mengalami perubahan.



Gambar 2.7 Proses interkalasi dalam lempung

Gambar 2.7 menjelaskan tentang proses interkalasi dalam lempung.

Lempung yang semula berbentuk lapisan alumino silikat, dengan masuknya interkalan diantara lapisan mengakibatkan lapisan terdekatnya akan terpisah menjadi lapisan alumino silikat - interkalan - alumino silikat.

2.4 Modifikasi Montmorilonit dengan Kitosan

Montmorilonit banyak dimodifikasi dengan kitosan untuk membentuk komposit. Komposit kitosan montmorilonit ini banyak dikembangkan sebagai adsorben zat warna (Umpuch & Skaew, 2013, Nesic *et al.*, 2012, Monvisade & Siriphannon, 2009). Hal ini dikarenakan kitosan dan montmorilonit sama-sama memiliki kapasitas adsorpsi yang besar. Komposit ini dapat terbentuk karena kitosan mempunyai satu gugus amino dan dua gugus hidroksil, dimana gugus ini dapat membentuk ikatan hidrogen dengan gugus Si-OH dari montmorilonit (Nesic *et al.*, 2012). Hartanti *et al.*, (2012) berhasil membuat komposit kitosan bentonit yang digunakan sebagai penurun kadar insektisida jenis *diazinon*. Proses immobilisasi kitosan dengan bentonit melibatkan gugus fungsional utama kitosan

yaitu -NH_2 yang diaktifasi dengan larutan asam akan mengalami protonasi menghasilkan muatan positif menjadi -NH_3^+ dan gugus fungsional bentonit yang diaktivasi asam akan menghasilkan muatan negatif menjadi -OH^- . Perbedaan muatan diantara kedua situs aktif tersebut memungkinkan terjadinya interaksi elektrostatik. Ikatan hidrogen diperkirakan terjadi antara gugus -NH_3 pada kitosan dengan gugus -OH^- pada bentonit.

Montmorilonit dimodifikasi dengan kitosan juga telah diteliti oleh El-Sherif & El-Masry (2011). Interkalasi montmorilonit menggunakan larutan kitosan dilakukan dengan dua teknik yaitu irradiasi *microwave* dan pemanasan. *Basal spacing* dari montmorilonit meningkat dari 1,21 nm menjadi 1,31 nm untuk yang pertama dan terakhir meningkat menjadi 1,4 nm. Interaksi spesifik montmorilonit dengan gugus -OH dari kitosan terjadi karena adanya ikatan hidrogen.

2.5 Zat Warna

2.5.1 Zat Warna

Zat warna merupakan senyawa organik atau anorganik berwarna yang digunakan untuk memberi warna pada tekstil atau suatu makanan, minuman, obat-obatan, kosmetika, dan lain-lain. Zat warna terdiri dari dua komponen utama, yaitu senyawa kromofor dan auxochromes. Kromofor menentukan warna dari zat warna tersebut sedangkan auxochromes menentukan intensitas warna (Moussavi & Mahmoudi, 2009).

Gugus kromofor adalah gugus yang menyebabkan molekul menjadi berwarna. Pada Tabel 2.3 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 (Manurung *et al.*, 2004).

Tabel 2.3 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: Manurung *et al.*, 2004.

Zat warna yang umumnya digunakan terdiri dari dua macam, yaitu zat warna alami dan zat warna buatan atau sintetik. Zat warna alami yang sering digunakan sejak dahulu berasal dari sumber alam, baik berasal dari tanaman

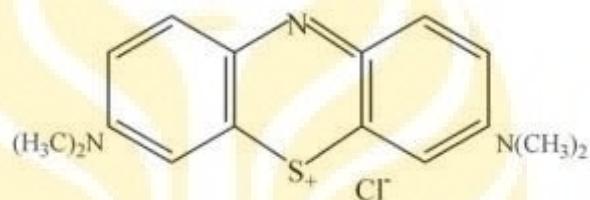
maupun mineral seperti kunyit untuk warna kuning, daun pandan untuk warna hijau, caramel, dan lain-lain. Zat warna alami umumnya mempunyai keterbatasan, di antaranya yaitu seringkali memberikan rasa dan flavor khas yang tidak diinginkan, konsentrasi dan stabilitas pigmen rendah, keseragaman warna kurang baik, spektrum warna tidak seluas seperti pada pewarna sintetis, dan keterbatasan dalam memberi warna.

Zat warna alami mulai banyak ditinggalkan sejak zat warna sintetik ditemukan. Hal ini disebabkan karena biaya produksi zat warna sintetik lebih murah, umumnya mempunyai jenis warna yang lebih banyak, serta kemampuan pewarnaan yang lebih baik. Zat dibuat dengan reaksi kimia dengan bahan dasar arang batu bara atau minyak bumi yang merupakan hasil senyawa turunan hidrokarbon aromatik seperti benzena, naftalena dan antrasena. (Isminingsih, 1978).

Zat warna sintetik merupakan senyawa yang sulit dihilangkan dari perairan karena sifat zat warna yang inert. Pesatnya perkembangan industri tekstil merupakan salah satu faktor pemicu meningkatnya pemakaian zat warna sintetik yang berimbas pada peningkatan pencemaran air (Ngah *et al.*, 2011). Keberadaan zat warna ini bisa menjadi sangat toksik bagi sistem perairan walaupun dalam jumlah dan konsentrasi yang rendah. Hal ini karena kebanyakan pewarna sintetik bersifat beracun, dapat menyebabkan alergi, iritasi kulit, dan kanker (Taleb *et al.*, 2012). Selain itu, kebanyakan pewarna sintetik juga berbahaya karena bersifat mutagenik dan sulit didegradasi secara biologis (Yu *et al.*, 2009).

2.5.2 *Methylene Blue*

Methylene blue yang memiliki rumus kimia C₁₆H₁₈ClN₃S adalah senyawa hidrokarbon aromatik yang beracun dan merupakan zat warna kationik dengan daya adsorpsi yang sangat kuat. 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 x 104 mg/L (Palupi, 2006). Berikut adalah gambar struktur *methylene blue*.



Gambar 2.8. Struktur kimia molekul *methylene blue* (Wang et al., 2011)

Methylene blue merupakan salah satu zat warna thiazine yang sering digunakan, karena harganya ekonomis dan mudah diperoleh. Zat warna *methylene blue* merupakan zat warna dasar yang penting dalam proses pewarnaan kulit, kain mori, dan kain katun. Penggunaan *methylene blue* dapat menimbulkan beberapa efek, seperti iritasi saluran pencernaan jika tertelan, menimbulkan sianosis jika terhirup, dan iritasi pada kulit jika tersentuh oleh kulit (Hamdaoui & Chiha, 2006).

2.6 Adsorpsi

2.6.1 Pengertian Adsorpsi

Adsorpsi adalah suatu proses dimana molekul dalam fasa gas atau larutan terikat dalam permukaan. Molekul yang terikat di permukaan disebut adsorbat, sedangkan zat yang mengikat adsorbat disebut adsorben. Proses pengikatan molekul tersebut disebut adsorpsi. Pelepasan molekul dari permukaan adsorben disebut desorpsi (Masel, 1996).

Berdasarkan interaksi molekular antara permukaan adsorben dengan adsorbat, adsorpsi dibagi menjadi dua jenis, yaitu:

1. Adsorpsi fisika (*Physisorption*)

Adsorpsi fisika berhubungan dengan gaya *Van der Waals* dan merupakan suatu proses dapat balik (*reversible*). Apabila daya tarik menarik antara zat terlarut dan adsorben lebih besar daya tarik menarik antara zat terlarut dengan pelarutnya maka zat terlarut akan diadsorpsi pada permukaan adsorben. Molekul yang terikat sangat lemah dan energi yang dilepaskan pada adsorpsi fisika relatif rendah sekitar 20 kJ/mol (Castellan, 1982).

2. Adsorpsi kimia (*chemisorption*)

Adsorpsi kimia terjadi ketika terbentuknya ikatan kimia antara substansi terlarut dalam larutan dengan molekul dalam media. Adsorpsi kimia terjadi diawali dengan adsorpsi fisik, yaitu partikel-partikel adsorbat mendekat ke permukaan adsorben melalui gaya *Van der Walls* atau melalui ikatan hidrogen. Dalam adsorpsi kimia partikel melekat pada permukaan dengan membentuk ikatan kimia (biasanya ikatan kovalen), dan cenderung mencari tempat yang memaksimumkan bilangan koordinasi dengan substrat (Atkins, 1999).

2.6.2 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Adsorpsi

Proses adsorpsi sangat dipengaruhi oleh berbagai faktor, menurut Weber (1972) secara umum faktor-faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi adalah sebagai berikut:

1. Luas permukaan

Semakin luas permukaan adsorben, maka makin banyak zat yang teradsorpsi. Luas permukaan adsorben ditentukan oleh ukuran partikel dan jumlah dari adsorben.

2. Jenis adsorbat

Peningkatan polarisabilitas adsorbat akan meningkatkan kemampuan adsorpsi molekul yang mempunyai polarisabilitas yang tinggi (polar) memiliki kemampuan tarik menarik terhadap molekul lain dibandingkan molekul yang tidak dapat membentuk dipol (non polar).

Peningkatan berat molekul adsorbat dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi. Adsorbat dengan rantai bercabang biasanya lebih mudah diadsorbsi dibandingkan rantai yang lurus.

3. Struktur molekul adsorbat

Hidroksil dan amino mengakibatkan mengurangi kemampuan penyisihan sedangkan nitrogen meningkatkan kemampuan penyisihan.

4. Konsentrasi adsorbat

Semakin besar konsentrasi adsorbat dalam larutan maka semakin banyak jumlah substansi yang terkumpul pada permukaan adsorben.

5. Temperatur

Pemanasan atau pengaktifan adsorben akan meningkatkan daya serap adsorben terhadap adsorbat menyebabkan pori-pori adsorben lebih terbuka, pemanasan yang terlalu tinggi menyebabkan rusaknya adsorben sehingga kemampuan penyerapannya menurun.

6. pH

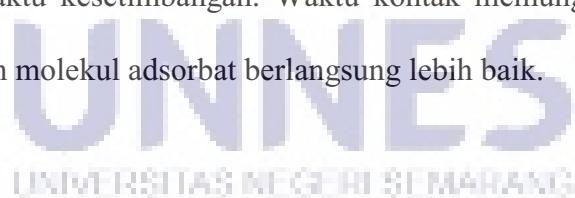
pH larutan mempengaruhi kelarutan ion logam, aktivitas gugus fungsi pada adsorben, dan kompetisi ion logam dalam proses adsorpsi.

7. Kecepatan pengadukan

Kecepatan pengadukan yang terlalu lambat maka proses adsorpsi berlangsung lambat pula, tetapi bila pengadukan terlalu cepat kemungkinan struktur adsorben cepat rusak, sehingga proses adsorpsi kurang optimal.

8. Waktu kontak

Penentuan waktu kontak yang menghasilkan kapasitas adsorpsi maksimum terjadi pada waktu kesetimbangan. Waktu kontak memungkinkan proses difusi dan penempelan molekul adsorbat berlangsung lebih baik.



2.7 Karakterisasi

Karakterisasi merupakan bagian dari unsur metode ilmiah untuk mengetahui sifat khas pada sampel penelitian melalui proses pengamatan dan pengukuran. Proses pengamatan dan pengukuran dalam penelitian ini

menggunakan beberapa instrumen diantaranya adalah *X-Ray Diffraction* (XRD), *Fourier Transform Infrared* (FT-IR), dan *Surface Area Analyzer* (SAA).

2.7.1 *X-Ray Diffraction* (XRD)

X-Ray Diffraction (XRD) berperan penting dalam proses analisis padatan kristalin. XRD adalah metode karakterisasi yang digunakan untuk mengetahui ciri utama kristal, seperti parameter kisi, dan tipe struktur. Selain itu, juga dimanfaatkan untuk mengetahui rincian lain seperti susunan berbagai jenis atom dalam kristal, kehadiran cacat, orientasi, dan cacat kristal (Smallman & Bishop, 2000).

Prinsip dasar dari XRD adalah hamburan elektron yang mengenai permukaan kristal. Bila sinar dilewatkan ke permukaan kristal, sebagian sinar tersebut akan terhamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan ke lapisan berikutnya. Sinar yang dihamburkan akan berinterferensi secara konstruktif (menguatkan) dan destruktif (melemahkan). Hamburan sinar yang berinterferensi inilah yang digunakan untuk analisis.

Dalam kisi kristal, tempat kedudukan sederetan ion atau atom disebut bidang kristal. Bidang kristal ini berfungsi sebagai cermin untuk merefleksikan sinar -X yang datang. Posisi dan arah dari bidang kristal ini disebut indeks miller. Setiap kristal memiliki bidang kristal dengan posisi dan arah yang khas, sehingga jika disinari dengan sinar -X pada analisis XRD akan memberikan difraktogram yang khas pula.

Dari data XRD yang diperoleh, dilakukan identifikasi puncak-puncak grafik XRD dengan cara mencocokkan puncak yang ada pada grafik tersebut dengan database *The International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Setelah itu, dilakukan perbaikan pada data XRD dengan menggunakan metode analisis Rietveld yang terdapat pada program RIETAN. Melalui perbaikan tersebut, fase beserta struktur, kelompok ruang, dan parameter kisi yang ada pada sampel dapat diketahui. Metode Rietveld juga memiliki keterbatasan yang membatasi analisis kuantitatif mineral lempung seperti montmorilonit dan campuran lapisan lempung dalam sampel (Shen *et al.*, 2012).

2.7.2 Fourier Transform Infrared (FT-IR)

FT-IR adalah teknik yang digunakan untuk mendapatkan spektrum inframerah dari absorbansi, emisi, fotokonduktivitas atau *Raman Scattering* dari sampel padat, cair, dan gas. Karakterisasi dengan menggunakan FT-IR bertujuan untuk mengetahui jenis-jenis vibrasi antar atom. FT-IR juga digunakan untuk menganalisa senyawa organik dan anorganik serta analisa kualitatif dan analisa kuantitatif dengan melihat kekuatan absorpsi senyawa pada panjang gelombang tertentu (Mujiyanti *et al.*, 2010).

Bila suatu molekul menyerap sinar infra merah maka di dalam molekul akan terjadi perubahan tingkat energi vibrasi atau rotasi, tetapi hanya transisi vibrasi atau rotasi yang dapat menyebabkan perubahan momen dipol yang aktif yang mengadsorpsi sinar infra merah. Selain itu frekuensi sinar yang datang harus

sama dengan salah satu frekuensi vibrasi atau rotasi molekul tersebut, karena tiap ikatan yang berbeda memiliki frekuensi yang berbeda pula. Oleh karena itu, tipe ikatan yang berbeda, seperti C-C, C-H, C-O, dan lain-lain menyerap radiasi infra merah pada panjang gelombang yang berbeda.

Pada dasarnya spektrofotometer FT-IR dengan spektrofotometer IR, yang membedakannya adalah pengembangan pada sistem optiknya sebelum berkas sinar infra merah melewati sampel. Spektrofotometer IR dispersi menggunakan prisma sebagai pengisolasii radiasi, sedangkan spektrofotometer FT-IR menggunakan interferometer yang dikontrol secara otomatis dengan komputer. Spektrofotometer FT-IR dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif.

Tabel 2.4 menunjukkan serapan khas pada gugus fungsi suatu senyawa.

Mekanisme kerja dari spektrofotometer FT-IR ini yaitu energi infra merah diemisikan dari sumber cahaya dan bergerak melalui bagian optik dari spektrofotometer. Selanjutnya gelombang sinar melewati interferometer sebagai tempat pemisahan sinar dan digabungkan kembali sehingga menghasilkan suatu pola interferensi. Gelombang sinar ditransmisikan dan diukur oleh detektor. Detektor menghasilkan suatu interferogram, yaitu suatu daerah waktu yang menggambarkan pola interferensi. Selanjutnya *Analog Digital Converter* (ADC) mengubah pengukuran menjadi suatu format digital yang dapat dihubungkan oleh komputer. Interferogram selanjutnya diubah menjadi suatu pita spektrum tunggal (*Single beam spectrum*) oleh *Fast Fourier Transform* (FFT) (Rouessac & Rouessac, 2007).

Tabel 2.4 Serapan khas gugus fungsi

| Bilangan gelombang (cm^{-1}) | Ikatan yang menyebabkan absorpsi |
|---|--|
| 3750 – 3000 | Regang O-H, N-H |
| 3300 – 2900 | $\text{-C}\equiv\text{C}-\text{H}$, $\text{>C}=\text{C}<\text{H}$, Ar-H, (regang C-H) |
| 3000 – 2700 | CH_3- , -CH_2- , $\text{>C}-\text{H}$, $\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$ (regang C-H) |
| 2400 – 2100 | Regang $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{N}$ |
| 1900 – 1650 | Regang $\text{C}=\text{O}$ (asam, aldehida, keton, amida, ester, anhidrida) |
| 1675 – 1500 | Regang $\text{>C}=\text{C}<$ (alifatik dan aromatik), $\text{>C}=\text{N}-$ |
| 1475 – 1300 | Lentur $\text{>C}-\text{H}$ |
| 1000 – 650 | Lentur $\text{>C}=\text{C}<\text{H}$, Ar-H, (luar bidang) |

Sumber: Creswell et al., 1982.

Hasil analisa yang dilakukan oleh Monvisade & Siriphanon (2009) menunjukkan, Na-montmorilonit memperlihatkan vibrasi tekuk pada bilangan gelombang 3630 cm^{-1} untuk O-H *stretching*, H-terikat O-H *stretching* ditunjukkan pada serapan 3442 cm^{-1} , pada 1638 cm^{-1} menunjukkan H-O-H *bending*, serapan 1094 cm^{-1} dan 1038 cm^{-1} menunjukkan Si-O *stretching*, serapan 916 dan 626 cm^{-1} untuk Al-OH, sementara pada serapan 843 dan 795 cm^{-1} menunjukkan mode vibrasi (Al, Mg)-OH, dan serapan 520 dan 467 cm^{-1} untuk Si-O *bending*. Sementara spektrum kitosan menunjukkan *peak* pada 3436 cm^{-1} karena tumpang tindih O-H *stretching* dan N-H *bending*, serapan 2921 cm^{-1} untuk C-H alifatik *stretching*, 1651 dan 1594 cm^{-1} menunjukkan N-H *bending*, kemudian serapan 1421 dan 1382 cm^{-1} menunjukkan C-H *bending*, serapan 1151 dan 1087 cm^{-1} untuk C-O *stretching*.

2.7.3 Surface Area Analyzer (SAA)

Surface Area Analyzer (SAA) merupakan salah satu alat utama dalam karakterisasi material. SAA digunakan untuk menentukan luas permukaan, distribusi pori, dan isotherm adsorpsi suatu gas pada material. Prinsip kerja SAA didasarkan pada siklus adsorpsi dan desorpsi isothermis gas nitrogen oleh sampel serbuk pada suhu nitrogen cair. Setiap siklus adsorpsi dan desorpsi menghasilkan variasi data tekanan proses, yang dengan hukum gas ideal $PV=NRT$ sebagai fungsi volume gas. Dengan memasukkan sejumlah volume gas nitrogen yang diketahui ke dalam tabung sampel, maka sensor tekanan akan memberikan data tekanan proses yang bervariasi. Data volume gas yang dimasukkan yang telah diketahui jumlahnya dan data hasil kenaikan tekanan dibuat sebagai persamaan BET yang dipakai sebagai dasar perhitungan luas permukaan serbuk (Rosyid *et al.*, 2012).

Teori isoterm adsorpsi BET berasal dari S. Brunauer, P.H. Emmet, dan E. Teller. Teori BET menfokuskan pada gaya ikatan gas terapan pada permukaan penyerap, yang tidak hanya terbatas pada lapisan tunggal saja (Mikhail & Robens, 1983). Isoterm adsorpsi BET dapat diaplikasikan untuk adsorpsi *multilayer*. Landasan utama teori BET adalah (1) molekul dapat teradsorpsi pada permukaan zat padat hingga beberapa lapis, (2) tidak ada interaksi antar molekul gas yang teradsorpsi pada permukaan zat padat, (3) teori adsorpsi satu lapis dari Langmuir dapat diterapkan untuk masing-masing lapis gas. Persamaan umum BET adalah:

$$\frac{1}{V\left[\frac{P_0}{P} - 1\right]} = \frac{c-1}{VmC} \frac{P}{P_0} + \frac{1}{VmC}$$

Dengan P adalah tekanan kesetimbangan adsorpsi , P_0 adalah tekanan jenuh adsorpsi, V adalah jumlah gas yang teradsopsi pada tekanan kesetimbangan P , V_m adalah jumlah gas yang teradsorpsi sebagai lapisan tunggal, dan C adalah konstanta BET, $\frac{P_0}{P}$ merupakan tekanan relatif adsorpsi.

Banyaknya gas yang teradsorbsi pada permukaan padatan berbanding lurus dengan luas permukaan, sehingga semakin besar gas nitrogen yang teradsorbsi di permukaan maka luas permukaan semakin besar.

2.8 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometri UV-Vis merupakan salah satu teknik analisis spektroskopi yang memakai sumber radiasi elektromagnetik ultraviolet dekat (190-380) dan sinar tampak (380-780) dengan memakai instrumen spektrofotometer. Spektrofotometer UV-Vis melibatkan energi elektronik yang cukup besar pada molekul yang dianalisis, sehingga spektrofotometer UV-Vis lebih banyak digunakan untuk analisis kuantitatif daripada analisis kualitatif (Mulja & Suharman, 1995).

Spektrofotometer terdiri atas spektrometer dan fotometer. Spektrofotometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau yang diabsorpsi. Spektrofotometer tersusun atas sumber spektrum yang kontinyu, monokromator, sel pengabsorpsi untuk larutan sampel atau blangko, dan

suatu alat untuk mengukur perbedaan absorpsi antara sampel dan blangko ataupun pembanding (Khopkar, 1990).

Muja & Suharman (1995) menjelaskan bahwa spektrofotometer UV-Vis dapat melakukan penentuan terhadap sampel yang berupa larutan, gas, atau uap. Untuk sampel yang berupa larutan perlu diperhatikan pelarut yang dipakai antara lain: (1) Pelarut yang dipakai tidak mengandung sistem ikatan rangkap terkonjugasi pada struktur molekulnya dan tidak berwarna, (2) Tidak terjadi interaksi dengan molekul senyawa yang dianalisis, dan (3) Kemurniannya harus tinggi atau derajat untuk analisis.

Prinsip kerja spektrofotometer UV-Vis adalah dimana sinar/cahaya dilewatkan melewati sebuah wadah (kuvet) yang berisi larutan, dimana akan menghasilkan spektrum. Alat ini menggunakan hukum Lambert-Beer sebagai acuan (Ewing, 1975).

Hukum Lambert-Beer menyatakan hubungan linieritas antara absorban dengan konsentrasi larutan analit dan berbanding terbalik dengan transmitan. Dalam hukum Lambert-Beer, terdapat beberapa batasan, yaitu: (1) Sinar yang digunakan dianggap monokromatis, (2) Penyerapan terjadi dalam suatu volume yang mempunyai penampang yang sama, (3) Senyawa yang menyerap dalam larutan tersebut tidak tergantung terhadap yang lain dalam larutan, (4) Tidak terjadi fluorensensi atau fosforisensi, (5) Indeks bias tidak tergantung pada konsentrasi larutan. Hukum Lambert-Beer dinyatakan dalam rumus sebagai berikut:

$A = e \cdot b \cdot c$ dimana : A = absorban, e = absorptivitas molar, b = tebal

kuvet (cm), c = konsentrasi



BAB 5

PENUTUP

5.1 Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, maka dapat ditarik simpulan sebagai berikut:

1. Intercalasi kitosan ke dalam Na-montmorilonit menyebabkan peningkatan *basal spacing* dari 8,92725 Å menjadi 9,64672 Å dan munculnya serapan baru pada bilangan gelombang 3777,15 cm⁻¹, 2931,73 cm⁻¹, 1561,1 cm⁻¹, dan 1420,61 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur O-H yang overlap dengan N-H simetris, vibrasi ulur C-H, vibrasi tekuk N-H, dan vibrasi tekuk C-H. Intercalasi juga menyebabkan naiknya luas permukaan spesifik dari 30,454 m²/g menjadi 74,006 m²/g dan volume total pori dari 0,06804 cm³/g menjadi 0,1568 cm³/g serta menurunkan rata-rata ukuran pori dari 44,6821 Å menjadi 42,3843 Å.
2. Na-montmorilonit efektif digunakan untuk adsorpsi *methylene blue* pada pH 4, waktu kontak 60 menit, dan konsentrasi awal larutan *methylene blue* 1000 mg/L dengan efisiensi 62,432%. Sedangkan montmorilonit-kitosan efektif digunakan untuk adsorpsi *methylene blue* pada pH 2, waktu kontak 90 menit, dan konsentrasi awal larutan *methylene blue* 1000 mg/L dengan efisiensi 10,173%.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, penulis memberikan saran sebagai berikut:

1. Perlu dilakukan variasi konsentrasi awal *methylene blue* pada rentang yang lebih luas untuk mengetahui titik kesetimbangan antara konsentrasi awal *methylene blue* dengan adsorben.
2. Perlu dilakukan kajian mengenai morfologi adsorben dengan *Scanning Electron Microscopy* untuk mengetahui bentuk mikrostruktur permukaan dan tekstur adsorben sebelum dan sesudah diinterkalasi.
3. Perlu dilakukan kajian adsorpsi menggunakan zat warna anionik untuk mempelajari efektifitas adsorben montmorilonit-kitosan lebih lanjut.
4. Adsorpsi dilakukan pada pH, waktu kontak, dan konsentrasi awal optimum sehingga dapat diketahui kapasitas adsorpsi.

DAFTAR PUSTAKA

- Agarwal, S., I. Tyagi, V. K. Gupta, N. Ghasemi, M. Shahivand, & M. Ghasemi. 2016. Kinetics, Equilibrium Studies and Thermodynamics of Methylene Blue Adsorption on Ephedra Strobilacea Saw Dust and Modified Using Phosphoric Acid and Zinc Chloride. *Journal of Molecular Liquids*, 218: 208-218.
- Allen, S. J. & B. Koumanova. 2005. Decolourisation of Water/Wastewater Using Adsorption (Review). *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40(3): 175-192.
- Almeida, C.A.P., N.A. Debacher, A.J. Downs, L. Cottet, & C.A.D. Mello. 2009. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite caly. *Journal of Colloid and Interface Science*, 332: 46-53.
- Ambarsari, L. P., I. Ulfian, & N. Widiastuti. 2010. *Adsorpsi Metilen Biru dengan Abu Dasar PT. Ipmomi Probolinggo Jawa Timur dengan Metode Kolom*. Paper. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh November.
- Angka, S.L. & Suhartono M.T. 2000. *Pemanfaatan Limbah Hasil Laut : Bioteknologi Hasil Laut*. Bogor: Pusat Kajian Sumberdaya Pesisir dan Lautan IPB.
- Arivoli, S., M. Hema, S. Parthasarathy, & N. Manju. 2010. Adsorption dynamics of methylene blue by acid activated carbon. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2(5): 626-641.
- Aryanto, A. & I. Nugraha. 2015. Kajian Fotodegradasi Methyl Orange dengan Menggunakan Komposit TiO₂-Montmorillonit. *Molekul*, 10(1): 57-65.
- Atkins, P.W. 1999. Kimia Fisika jilid I. Translated by Irma I Kartohadiprojo. Jakarta: Erlangga.
- Auta, M. & B. H. Hameed. 2014. Chitosan-clay Composite as Highly Effective and low-cost Adsorbent for Batch and Fixed-bed Adsorption of Methylene Blue. *Chemical Engineering Journal*, 237: 352-361.
- Balakrishnan, H. 2010. *Mechanical, Thermal and Morphological Properties of Montmorillonite Filled Linear Low Density Polyethylene-toughened Polylactic Acid Nanocomposites*. Thesis. Universiti Teknologi Malaysia.
- Boddu, V.M. & Smith E.D. 1999. *A Composite Chitosan Biosorbent for Adsorption of Heavy metal from Waste Waters*. Champaign: US Army Eng Research and Development Center.

- Castellan, G.W. 1982. *Physical Chemistry* (3th ed.). New York: General Graphic Servies.
- Creswell, C. J., O. A. Runquist, & M. M. Campbell. 1982. *Analisis Spektrum Senyawa Organik*. Bandung: Institut Teknologi Bandung.
- Darder, M., M. Colilla, & E. Ruiz-Hitzky. 2003. Biopolymer-Clay Nanocomposites Based on Chitosan Intercalated in Montmorillonite. *Chemistry of Materials*, 15(20): 3774-3780.
- Della, A. Permanasari, & Zackiyah. 2011. Adsorpsi Simultan Kitosan-Bentonit Terhadap Ion Logam dan Residu Pestisida dalam Air Minum Dengan Teknik Batch. *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia UNY*. Yogyakarta: Universitas Negeri Yogyakarta.
- Dhamayanti, Y., K. Wijaya, & I. Tahir. 2005. Fotodegradasi Zat Warna Methyl Orange Menggunakan Fe₂O₃-Montmorillonit dan Sinar Ultraviolet. *Proseding Seminar Nasional DIES ke 50 FMIPA UGM*. Jogjakarta: Universitas Gadjah Mada.
- Directorat General of Mineral and Coal, Ministry of Energy and Mineral Resource. 2013. *Mineral and Coal*. ESDM. ISSN 9772089759001.
- Duncan, W. B. & D. O'Hare. 1996. *Inorganic Materials* (2nd ed.). Chichester: John Wiley & Sons Ltd. ISBN: 978-0-471-96036-2.
- El-sherif, H. & M. El-Masry. 2011. Superabsorbent Nanocomposite Hydrogels Based on Intercalation of Chitosan Into Activated Bentonite. *Polymer Bulletin*, (66): 721-743.
- Evangelou, V. P. 1998. *Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications*. New York: John willey & Sons, Inc. ISBN: 978-0-471-16515-6.
- Ewing, G. W. 1975. *Instrumental Methodes of Chemical Analysis* (4th ed.). New York: McGraw-Hill. ISBN: 0070198535.
- Fisli, A., Sumardjo, & Mujinem. 2008. Isolasi dan Karakterisasi Montmorillonite dari Bentonit Sukabumi (Indonesia). *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 10(1): 12-17.
- Gecol, H., P. Miakatsindila, E. Ergican, & S. R. Hiibel. 2006. Biopolymer Coated Clay Particles for the Adsorption of Tungsten from Water. *Desalination*, 197: 165-178.
- Ginting, P. 2007. *Sistem Pengelolaan Lingkungan dan Limbah Industri*. Bandung: Penerbit Yrama Widya.
- Grim, R. E. 1953. *Clay Mineralogy*. New York: McGraw-Hill. ISBN: 0070248362.
- Grim, R. E. 1968. *Clay Mineralogy* (2nd ed.). New York: McGraw-Hill. ISBN: 978-0070248362.

- Hamdaoui, O. & Chiha, M. 2006. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Wheat Bran. *Acta Chimica Slovenica*, 54: 407-418.
- Hartanti, E., F. W. Mahatmanti, & E. B. Susatyo. 2012. Sintesis Kitosan-Bentonit Serta Aplikasinya Sebagai Penurun Kadar Insektisida Jenis *Diazinon*. *Indonesian Jurnal of Chemical Science*, 1(2): 110-115.
- Herliana, P. 2010. Potensi Khitosan Sebagai Anti Bakteri Penyebab Periodontitis. *Jurnal UI Untuk Bangsa Seri Kesehatan, Sains, dan Teknologi*, (1): 12-24.
- Holtz, R. D. & Kovacs, W. D. 1981. *An Introduction to Geotechnical Engineering*. New Jersey: Prentice Hall. ISBN: 0134843940.
- Hristodor, C. M., N. Vrinceanu, A. Pui, O. Novac, V. E. Copcia, & E. Popovici. 2012. Textural and Morphological Characterization of Chitosan/Bentonite Nanocomposite. *Environmental Engineering and Management Journal*, 11(3): 573-578.
- Hubbe, M. A., K. R. Beck, W. G. O'Neal, & Y. C. Sharma. 2012. Cellulosic Substrates for Removal of Pollutants From Aqueous Systems: A Review. 2. Dyes. "Dye biosorption: Review," *BioResources*, 7(2): 2592-2687.
- Ismadji, S., F. E. Soetaredjo, & A. Ayucitra. 2015. *Clay Materials for Environmental Remediation*. Springer Briefs in Molecular Science Green Chemistry for Sustainability. Heidelberg: Springer International Publishing, ISBN 978-3-319-16712-1.
- Isminingsih. 1978. *Pengantar Kimia Zat Warna*. Bandung: Institut Teknologi Tekstil.
- Istinia, Y., K. Wijaya, I. Tahir, & Mudasir. 2003. Pilarisasi dan Karakterisasi Montmorillonit. *Indonesian Journal of Materials Science*, 4(3): 1-7.
- Kirk, R.E. & Othmer, D.F. 1985. *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol.1. (3nd ed.). New York: John Wiley and Sons Inc. ISSN 1411-1098.
- Kolodziejska, I., Wojtasz-Pajak A., Ogonowska G. & Sikorski Z.E. 2000. Deacetylation of Chitin in Two Stage Chemical and Enzymatic Process. *Bulletin of the Sea Fisheries Institute*, 2(150): 15-24.
- Khopkar. 1990. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta: UI Press.
- Kumar, R. M. N. V., P. K. Dutta, & S. Nakamura. 1998. Methods of Metal Capture from Wastewater in Advances in Wastewater Technology. *Global Science Publication*.
- Kurniawan, A., Sutiono, H., Ju, Y.H., Soetaredjo, F.E., Ayucitra, A. & Ismadji, S. 2011. Utilization of Rarasaponin Natural Surfactant for Organo-bentonite Preparation: Application for Methylene Blue Removal from Aqueous Effluent. *Microporous Mesoporous Mater*, 142: 184-193.
- Lim, J.W. 2006. Development of Layered Silicates Montmorillonite Filled Rubber Toughened Polypropylene Nanocomposites. Thesis. Universiti Teknologi Malaysia.

- Lin, R.Y., B. S. Chen, G. L. Chen, J. Y. Wu, H. C. Chiu, & S. Y. Suen. 2009. Preparation of Porous PMMA/Na⁺ Montmorillonite Cation-exchange Membranes for Cationic Dye Adsorption. *Journal of Membrane Science*, 326: 117-129.
- Lin, S.H., Juang, R. S. & Wang, Y. H. 2004. Adsorption of Acid Dye from Water onto Pristine and Acid-activated Clays in Fixed Beds. *Journal of Hazardous Material*, 113: 195-200.
- Mabrouk, E. & Mourad, B. 2010. Efficiency of Natural and Acid-activated Clays in the Removal of Pb(II) from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 178: 753-757.
- Manurung, R., R. Hasibuan, & Irvan. 2004. Perombakan Zat Warna Azo Reaktif Secara Anaerob-Aerob. *e-USU Repository*. Tersedia di www.researchgate.net [diakses 06-12-15].
- Masel, R. I. 1996. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces* (1st ed.). New York: John Wiley and Sons, Inc. ISBN: 978-0-471-30392-3.
- Mikhail, R. Sh. & E. Robens. 1983. *Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surface*. Chichester: Wiley. DOI: 10.1002/sia740060109.
- Monvisade, P. & P. Siriphannon. 2009. Chitosan Intercalated Montmorillonite: Preparation, Characterization and Cationic Dye Adsorption. *Applied Clay Science*, 42: 427-431.
- Moussavi, G. & Mahmoudi, M. 2009. Removal of Azo and Anthraquinone Reactive Dyes by Using MgO Nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 168: 806-812.
- Mulja, M. & Suharman. 1995. *Analisis Instrumental*. Surabaya: Airlangga University Press.
- Mujiyanti, D.R., Nuryono, & E. S. Kunarti. 2010. Sintesis dan Karakterisasi Silika Gel dari Abu sekam Padi yang Diimobilisasi dengan 3-(Trimetoksisilil)-1-propantriol. *Jurnal Sains dan Terapan Kimia*, 4(2): 150-167.
- Murray, H.H. 2007. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. Amsterdam: Elsevier. ISBN: 978-0-444-51701-2.
- Nesic, A. R., S. J. Velickovic, & D. G. Antonovic. 2012. Characterization of Chitosan/montmorillonite Membranes as Adsorbents for Bezactiv Orange V-3R dye. *Journal of Hazardous Materials*, 209-210: 256-263.
- Ngah, W.S.W., L.C. Teong, & M.A.K.M. Hanafiah. 2011. Adsorption of Dyes and Heavy Metal Ions by Chitosan Composites: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83: 1446-1456.

- Nugraha, I. & A. Somantri. 2013. Karakterisasi Bentonit Alam Indonesia Hasil Pemurnian dengan Menggunakan Spektroskopi IR, XRD dan SAA. *Prosiding Seminar Nasional Kimia*. Yogyakarta: Universitas Negeri Yogyakarta.
- Panda, R. D. 2012. *Modifikasi Bentonit Terpilar Al dengan Kitosan Untuk Absorbsi Ion Logam Berat*. Skripsi. Bogor: Universitas Indonesia.
- Palupi, E. 2006. *Degradasi Methylene Blue dengan Metoda Fotokatalis dan Fotoelektrokatalisis menggunakan Film TiO₂*. Skripsi. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Prashanth, K.V.H., & Tharanathan R.N. 2007. Chitin/Chitosan: Modification and Their Unlimited Application Potential an Overview. *Journal Trends in Food Science and Technology*, 18: 117-131.
- Protan Laboratories. 1987. *Cational Polymer for Recovering Valuabe by Products from Processing Waste Burgess*. Protan Laboratories Inc.
- Pujiastuti, C. & Saputro, A. 2008. Model Matematika Adsorpsi Zeolit Alam Terhadap Ion Zn pada Air Limbah Elektroplating. *Jurnal Teknik Kimia*, 2(2).
- Pusat Komunikasi Publik Kementerian Perindustrian. 2015. *Rencana Induk Pembangunan Industri Nasional 2015-2035*. Jakarta: Kementerian Perindustrian Republik Indonesia.
- Ray, S.S. & Okamoto, M. 2003. Polymer/layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing. *Progress Polymer Science*, 8: 1539-1641.
- Riva, R., H. Ragelle, A. d. Rieux, N. Duham, C. Jérôme, & V. Préat. 2011. *Chitosan and Chitosan Derivatives in Drug Delivery and Tissue Engineering*. Chitosan for Biomaterials II Advances in Polymer Science Vol. 244. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin. ISBN 978-3-642-24060-7.
- Riyanto & Julianto, T.S. 2009. *Degradasi Senyawa Metilen Biru dengan Metode Elektrolisis Menggunakan Elektroda Platinum*. Yogyakarta: Proyek Penelitian Hibah Bersaing DIKTI.
- Rosyid, M., E. Nawangsih, & Dewita. 2012. Perbaikan Surface Area Analyzer Nova-1000 (Alat Penganalisis Luas Permukaan Serbuk). *Prosiding Seminar Penelitian dan Pengelolaan Perangkat Nuklir*. Yogyakarta: Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan-BATAN.
- Rouessac, F. & A. Rouessac. 2007. *Chemical Analysis Modern Instrumentation Methode and Technique* (2nd Ed.). Chichester: John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-85902-5.
- Rusman, I. I. F, & R. H. A. S. Alim. 1999. Interkalasi Cu pada Karbon Aktif dan Pemanfaatannya sebagai Katalis Dehidrasi n-Amilalkohol. *Indonesian Journal of Chemistry*, 1(1): 23-29.

- Saber-Samandari, S. & Heydaripour. 2015. Onion Membrane: an Efficient Adsorbent for Decoloring of Wastewater. *Journal of Environmental Health & Engineering*, 13(16): 1-11.
- Said, A., M. S. Hakim, & Y. Rohyami. 2014. The Effect of Contact Time and pH on Methylene Blue Removal by Volcanic Ash. *International Conference on Chemical, Biological, and Environmental Sciences*. Malaysia: Kuala Lumpur.
- Schubert, U. 2002. *Synthesis of Inorganic Materials*. New York: Wiley-VCH.
- Schubert, U. & N. Hüsing. 2000. *Synthesis of Inorganic Materials*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Shahidi, F. & Abuzaytoun R. 2005. Chitin, Chitosan, and Co-Products: Chemistry, Production, Application, and Health Effects. *Advance in Food Nutrition Research*. 49: 93-135.
- Shen, S., S. R. Zaidi, B. A. Mutairi, A. A. Shehry, H. Sitepu, S. A. Hamoud, F. S. Khaldi, & F. A. Edhaim. 2012. Quantitative XRD Bulk and Clay Mineralogical Determination of Paleosol Section of Unayzah and Basal Khuff Clastics in Saudi Arabia. *International Centre for Diffraction Data*. JCPDS. ISSN 1097-0002.
- Shouman, M. A., S. A. Khedr, & A. A. Attia. 2012. Basic Dye Adsorption on Low Cost Biopolymer: Kinetic and Equilibrium Studies. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 2(4): 27-36.
- Silva, S. M. L., C. R. C. Braga, M. V. L. Fook, C. M. O. Raposo, L. H. Carvalho, & E. L. Canedo. 2012. *Application of Infrared Spectroscopy to Analysis of Chitosan/Clay Nanocomposites*. Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering, and Technology, Prof. Theophanides Theophile (Ed.). ISBN: 978-953-51-0537-4.
- Smallman, R. E. & R. J. Bishop. 1995. *Metalurgi Fisik Modern dan Rekayasa Material* (6th ed.). Translated by Sriati Djaprie. 2000. Jakarta: Erlangga.
- Soniya, M. & G. Muthuraman. 2015. Comparative Study Between Liquid-liquid Extraction and Bulk Liquid Membrane for the Removal and Recovery of Methylene Blue from Wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 30: 266-273.
- Sugita, P., Wukirsari, T., Sjahriza, A. & Wahyono, D. 2009. *Kitosan: Sumber Biomaterial Masa Depan*. Bogor: Penerbit IPB Press.
- Sugiyono. 2010. *Metode Penelitian Pendidikan*. Bandung: ALFABETA.
- Suhartono, M.T. 2006. Pemanfaatan Kitin, Kitosan, Kitooligosakarida. *Foodreview*, 1(6): 30-33.
- Taleb, M. F.A., D. E. Hegazy, & S. A. Ismail. 2012. Radiation Synthesis Characterization and Dye Adsorption of Alginate-organophilic Montmorillonite Nanocomposite. *Carbohydrate Polymers*, 87: 2263-2269.

- Tang, Z.X., Shi L., & Qian J. 2007. Neutral Lipase from Aqueous Solutions on Chitosan Nano Particles. *Biochemical Engineering Journal*, 34: 217-223.
- Thakur, G., A. Singh, & I. Singh. 2016. Formulation and Evaluation of Transdermal Composite Films of Chitosan-montmorillonite for the Delivery of Curcumin. *International Journal of Pharmaceutical Investigation*, 6: 23-31.
- Thommes, M. 2004. *Physical Adsorption Characterization of Ordered and Amorphous Mesoporous Materials*. Nanoporous Materials: Science and Engineering, G.Q. Lu & X.S. Zhao, (ed.). London: Imperial College Press.
- Thommes, M., K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, & K. S. W. Sing. 2015. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10): 1051-1069.
- Tireli, A. A., F. C. F Marcos, L. F. Oliveira, L. R. Guimarães, M. C. Guerreiro, & J. P. Silva. 2014. Influence of Magnetic Field On the Adsorption of Organic Compound by Clays Modified with Iron. *Applied Clay Science*, 97-98: 1-7.
- Tuny, M.T. 2013. *Adsorpsi Desorpsi Metilen Biru pada Membran Polielektrolit Kompleks (PEC) Kitosan-Pektin*. Tesis. Yogyakarta: FMIPA Universitas Gadjah Mada.
- Umpuch, C. & S. Sakaew. 2013. Removal of Methyl Orange From Aqueous Solutions by Adsorption Using Chitosan Intercalated Montmorillonite. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 35(4): 451-459.
- van Oss, C.J. & Giese, R.F. 2003. Surface Modification of Clays and Related Materials. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24: 363-376.
- Wang, H., H. Tang, Z. Liu, X. Zhang, Z. Hao, & Z. Liu. 2014. Removal of Cobalt(II) Ion from Aqueous Solution by Chitosan-montmorillonite. *Journal of Environmental Sciences*, 26: 1879-1884.
- Wang, L., A. Wang. 2007. Adsorption Characteristic of Congo Red onto the Chitosan/Montmorillonite Nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 979985.
- Wang, L., J. Zhang, & A. Wang. 2011. Fast Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Adsorption onto Chitosan-g-poly (Acrylic Acid)/Attapulgite Composite. *Desalination*, 266: 33-39.
- Weber, W. J. 1972. *Physicochemical Process for Water Quality Control*. New York: John Wiley & Sons.
- Wijaya, K., E. Sugiharto, Mudasir, I. Tahir, I. Liawati. 2004. Sintesis Komposit Oksida-Besi Montmorillonit dan Uji Stabilitas Strukturnya Terhadap Asam Sulfat. *Indonesian Journal of Chemistry*, 4(1): 33-42.

- Yu, J. X., B. H. Li, X. M. Sun, J. Yuan, & R. Chi. 2009. Polymer Modified Biomass of Baker's Yeast for Enhancement Adsorption of Methylene Blue, Rhodamine B, and basic magenta. *Journal of Hazardous Materials*.168: 1147-1154.
- Zhou, Q., Q. Gao, W. Luo, C. Yan, Z. Ji, & P. Duan. 2015. One-step Synthesis of Amino-functionalized Attapulgite Clay Nanoparticles Adsorbent by Hydrothermal Carbonization of Chitosan for Removal of Methylene Blue from Wastewater. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 470: 248-257.

