ZEOLIT ALAM TERMODIFIKASI SURFAKTAN *HEKSADESILTRIMETILAMMONIUM (HDTMA)* DAN PEMANFAATANNYA SEBAGAI ADSORBEN ZAT WARNA *CONGO RED*

Skripsi

disajikan sebagai salah satu syarat untuk

memperoleh gelar Sarjana Sains

Program Studi Kimia

oleh

Aliftia Wahyu Rahmawati

4311411035

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

2018

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, 19 Desember 2017

Aliftia Wahyu Rahmawati
4311411035

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, 19 Desember 2017

Dosen Pembimbing I	Dosen Pembimbing II
Dr. Jumaeri, M. Si	Dr. Triastuti Sulistyaningsih, M. Si
NIP. 196210051993031002	NIP. 197704112005122014

PENGESAHAN

Skripsi yang berjudul

ZEOLIT ALAM TERMODIFIKASI SURFAKTAN *HEKSADESIL-TRIMETILAMMONIUM (HDTMA)* DAN PEMANFAATANNYA SEBAGAI ADSORBEN ZAT WARNA *CONGO RED*

disusun oleh

ALIFTIA WAHYU RAHMAWATI

4311411035

Telah dipertahankan di hadapan sidang Panitia Ujian Skripsi Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang pada tanggal 27 Desember 2017

Panitia :

Ketua

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

Sekretaris

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

Ketua Penguji

Agung Tri Prasetya, S.Si, M. Si
NIP. 196904041994021001

Anggota Penguji/
Pembimbing I

Dr. Jumaeri, M.Si
NIP. 196210051993031002

Anggota Penguji/
Pembimbing II

Dr. Triastuti Sulistyaningsih, M. Si
NIP. 197704112005122014

MOTTO

Berangkat dengan penuh keyakinan,

Berjalan dengan penuh keikhlasan,

Istiqomah dalam menghadapi cobaan.

Allah mencintai pekerjaan yang apabila bekerja ia menyelesaikannya dengan baik (HR. Thabrani)

PERSEMBAHAN

Bapak dan Ibuku tercinta

Adikku Eva

Seluruh Keluarga Besarku

Sahabat seperjuangan

PRAKATA

Puji syukur kami panjatkan kehadirat Allah SWT atas segala rahmat dan hidayah-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi dengan judul **"Zeolit Alam Termodifikasi Surfaktan Hexadecyltrimetilammonium (HDTMA) dan Pemanfaatannya sebagai Adsorben Zat Warna *Congo Red*"** dengan baik. Tidak lupa dalam kesempatan yang baik ini penulis menyampaikan ucapan terimakasih atas bantuan, kerjasama, dan sumbangan pemikiran selama menyusun skripsi ini kepada:

1. Ketua Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang.
2. Dr. Jumaeri, M. Si selaku dosen pembimbing I yang telah memberikan petunjuk, arahan, dan bimbingan dalam penyusunan skripsi ini.
3. Dr. Triastuti Sulistyaningsih, M.Si selaku Dosen Pembimbing II yang telah memberikan bimbingan dan masukan dalam penyusunan skripsi ini.
4. Agung Tri Prasetya, S. Si., M. Si selaku penguji yang telah memberi saran kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini.
5. Bapak dan Ibu Dosen Jurusan Kimia yang telah memberikan bekal dalam penyusunan skripsi.
6. Kepala Laboratorium Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam beserta seluruh teknisi dan staf.
7. Kedua orang tuaku, adekku, dan keluarga besarku atas limpahan doa, kasih sayang, nasihat, pengertian, dan motivasi yang diberikan kepada penulis.
8. Sahabat seperjuangan, Mbul-mbel (Solikhah, Ella, Ika, Erlin, Puji, Yaya), Doni, Widyo, Septian, Ulung, Sigit yang menemani selama skripsi.
9. Keluarga besar "CHEVENT" atas pengalaman, kebersamaan, dan kekeluargaan selama ini.

10. Teman teman kos ijo yang selalu menemani dan berasa di rumah saat di Semarang.
11. Sahabat-sahabat Nike, Sisca, Tyan, Reza, petakilan adventure, tetangga, teman dolan yang selalu menghibur dan memotivasi.
12. 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, 19 Januari 2017

Aliftia Wahyu Rahmawati
4311411035

ABSTRAK

Rahmawati, A.W. 2017. *Zeolit Alam Termodifikasi Surfaktan Heksadesiltrimetil-ammonium (HDTMA) dan Pemanfaatannya sebagai Adsorben Zat Warna Congo Red.* Skripsi, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang. Dr. Jumaeri, M. Si. dan Dr. Triastuti Sulistyaningsih, M. Si.

Kata kunci : Adsorpsi, Congo Red, surfaktan HDTMA, Zeolit Alam

Telah dilakukan modifikasi dengan menambahkan surfaktan *Heksadesiltrimetil-ammonium (HDTMA)* terhadap zeolit alam teraktivasi. Zeolit alam hasil aktivasi ditambah dengan surfaktan *HDTMA* pada konsentrasi 1 x KTK (Kapasitas Tukar Kation) dan 2 x KTK. Karakterisasi terhadap zeolit teraktivasi dan termodifikasi *HDTMA* dilakukan dengan spektroskopi FT-IR dan difraksi sinar X. Jumlah zat warna *congo red* yang teradsorp, ditentukan dengan spektroskopi UV-Vis. Modifikasi zeolit dengan surfaktan $HDTMA^+$ ditunjukkan oleh spektra FT-IR pada bilangan gelombang 2859 dan 2926 cm^{-1} untuk 1 x KTK, dan 2 x KTK pada bilangan gelombang 2854 dan 2927 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus CH_2 amina yang dimiliki oleh $HDTMA^+$. Uji adsorpsi zat warna *congo red* terhadap zeolit alam termodifikasi surfaktan $HDTMA^+$, waktu optimum pada waktu 10 menit untuk zeolit sebelum termodifikasi, sedangkan zeolit termodifikasi waktu optimum terjadi pada waktu 20 menit dengan pH optimum pada pH 6. Konsentrasi awal optimum pada 4 ppm, sedangkan konsentrasi awal optimum zeolit termodifikasi terjadi pada 2 ppm. Adsorpsi yang terjadi pada zeolit alam dan zeolit termodifikasi mengikuti isoterm adsorpsi *Freundlich*.

ABSTRACT

Rahmawati, A.W. 2017. Zeolite Modified Surfactant Hexadecyltrimethyl-ammonium (HDTMA) and Its Use as Adsorbent of Congo Red. Department of Chemistry Faculty of Mathematics and Natural Sciences Semarang State University. Dr. Jumaeri, M. Si. dan Dr. Triastuti Sulistyaningsih, M. Si.

Keywords: Adsorption, Congo Red, surfactan HDTMA, Natural Zeolite

Modifications have been made by adding hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) surfactants to activated natural zeolites. Activated natural zeolite was added with HDTMA surfactant at concentration 1 x KTK and 2 x KTK. Characteritation of the activated and modified zeolite of HDTMA was performed by FT-IR spectroscopy and X-ray diffraction. The amount of congo red adsorbed dye, was determined by UV-Vis spectroscopy. Modification of zeolite with HDTMA surfactant is shown by FT-IR spectra of 2859 and 2926 cm^{-1} for 1 x KTK and 2 x KTK on wave numbers 2854 and 2927 cm^{-1} indicating the presence of amino group CH_2 belonging to HDTMA. The congo red dye adsorption test against modified zeolite modified HDTMA surfactant, optimum time at 10 minutes for zeolite before modified, while optimum time modified zeolite occured at 20 minutes with optimum pH at pH 6. Optimum initil concentration at 4 ppm, while concentration the initial optimum of modified zeolite occurs at 2 ppm. Adsoprtion that occurs in natural zeolite and modified zeolite follows Freundlich adsorption isotherm.

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 xiii

DAFTAR GAMBAR xiv

DAFTAR LAMPIRAN xv

BAB

1. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang 1

1.2 Rumusan Masalah 3

1.3 Tujuan Penelitian 3

1.4 Manfaat Penelitian 4

2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Zeolit 5

2.2 Pertukaran Kation..... 8

2.3 Adsorpsi 10

2.4 Isoterm Adsorpsi 13

2.4.1 Isoterm adsorpsi Langmuir 13

2.4.2 Isoterm adsorpsi Freundlich 14
2.5 Zeolit sebagai Adsorben 16
2.6 Surfakatan Heksadesiltrimetilammonium ($HDTMA^+$) 17
2.7 Zat Warna 18
2.7.1 Penggolongan zat warna 19
2.7.2 *Congo Red* 22
2.8 Spektrofotometer Inframerah Transformasi Fourier (FT-IR) 23
2.9 Spektrofotometri UV-Vis 25
2.10 Difraksi Sinar X 26
3. METODE PENELITIAN
3.1 Lokasi Penelitian 29
3.2 Sampel 29
3.3 Variabel Penelitian 29
3.3.1 Variabel bebas 29
3.3.2 Variabel Terikat 30
3.3.3 Variabel terkendali 30
3.4 Alat dan Bahan 30
3.4.1 Alat 30
3.4.2 Bahan 30
3.5 Prosedur Kerja 31
3.5.1 Aktivasi zeolit 31
3.5.2 Modifikasi zeolit dengan surfaktan *HDTMA*-Br 31
3.5.3 Karakterisasi zeolit alam dan zeolit modifikasi surfaktan 32
3.5.4 Preparasi sampel *congo red* 32
3.5.5 Penentuan panjang gelombang maksimal 32
3.5.6 Pembuatan kurva kalibrasi 33
3.5.7 Uji adsorpsi terhadap zat warna *congo red* 33
4. HASIL DAN PEMBAHASAN
4.1 Aktivasi Zeolit Alam 35
4.2 Modifikasi Zeolit dengan Surfaktan (HDTMA-Br) 36
4.3 Karakterisasi Zeolit Alam dan Zeolit Modifikasi Surfaktan 38

4.3.1 Analisis *Fourier Transform Infrared* (FT-IR) 38
4.3.2 Analisis X-Ray Difraction 41
4.4 Penentuan Panjang Gelombang Maksimal..... 44
4.5 Uji Adsorpsi terhadap Zat Warna *Congo Red*..... 45
4.5.1 Penentuan waktu kontak terhadap efektivitas adsorpsi..... 45
4.5.2 Pengaruh pH larutan terhadap efektivitas adsorpsi..... 48
4.5.3 Pengaruh konsentrasi awal larutan terhadap efektivitas adsorpsi ... 50
4.6 Isoterm Adsorpsi..... 52
4.6.1 Isoterm adsorpsi Langmuir 53
4.6.2 Isoterm adsorpsi Freundlich 54
5. PENUTUP
5.1 Simpulan 58
5.2 Saran 59
DAFTAR PUSTAKA 60
LAMPIRAN..... 64

DAFTAR TABEL

4.1 Data difaktogram zeolit alam teraktivasi dan zeolit termodifikasi 43

4.2 Panjang Gelombang Maksimal Zat Warna *Congo Red* pada berbagai Harga pH..... 45

DAFTAR GAMBAR

Gambar Halaman

2.1 Struktur umum zeolit 6

2.2 Struktur Kristal Klipnoptilolit 8

2.3 Struktur Surfaktan HDTMA 17

2.4 Struktir *Congo Red* 21

2.5 Skema Instrumentasi FT-IR 23

4.1 Penyerapan surfaktan pada permukaan zeolit 38

4.2 Spektra inframerah zeolit alam teraktivasi dan termodifikasi 39

4.3 Difaktogram XRD zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi 41

4.4 Difaktogram XRD zeolit alam teraktivasi dan termodifikas surfaktan - *HDTMA* 42

4.5 Kurva hubungan antara waktu kontak dengan % adsorpsi 47

4.6 Kurva hubungan antara pH dengan % adsorpsi 50

4.7 Kurva hubungan antara konsentrasi dengan % adsorpsi 52

4.8 Isoterm adsorpsi Langmuir zeolit alam sebelum modifikasi 53

4.9 Isoterm adsorpsi Langmuir zeolit alam termodifikasi untuk 1 x KTK 54

4.10 Isoterm adsorpsi Langmuir zeolit alam termodifikasi untuk 2 x KTK 54

4.11 Isoterm adsorpsi Freundlich zeolit alam sebelum modifikasi 56

4.12Isoterm adsorpsi Freundlich zeolit alam termodifikasi untuk 1 x KTK 56

4.13 Isoterm adsorpsi Freundlich zeolit alam termodifikasi untuk 2 x KTK 56

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran Halaman

1. Diagram Alir Penelitian 65
2. Pembuatan Larutan 73
3. Hasil Uji 75
4. Grafik Panjang Gelombang Maksimum 86
5. Data Pengaruh Waktu Kontak Terhadap Adsorpsi 86
6. Data pengaruh pH terhadap Adsorpsi 90
7. Data Pengaruh Konsentrasi Awal Terhadap Adsorpsi 96
8. Data Perhitungan Isotherm Adsorpsi 99
9. Dokumentasi Penelitian 107

BAB 1
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia merupakan negara yang memiliki banyak industri, salah satunya industri tekstil. Industri tekstil merupakan salah satu jenis industri yang berkembang pesat di Indonesia. Limbah cair sebagai hasil samping dari aktivitas industri ini sering menimbulkan permasalahan bagi lingkungan. Limbah cair tersebut mengandung bahan - bahan berbahaya dan beracun yang keberadaannya dalam perairan dapat mengganggu proses - proses biologis yang terjadi. Limbah industri tekstil ini mempunyai kandungan senyawa organo-logam di dalamnya dari sisa-sisa zat pewarna. Sisa-sisa zat warna inilah yang berbahaya sehingga dapat menimbulkan berbagai masalah kesehatan apabila tidak diolah dengan metode yang baik dan benar, misalnya gatal-gatal, timbulnya bau tidak sedap, air limbah yang masuk ke dalam tambak akan merusak tambak sehingga ikannya mati, estetika sungai berubah dan lain-lain.

Beberapa cara pengolahan limbah industri telah banyak dilakukan, antara lain secara kimia menggunakan koagulan, secara fisika dengan adsorpsi menggunakan arang aktif, dan secara biologi menggunakan mikroba, namun metode tersebut memiliki beberapa kekurangan. Pengolahan limbah secara kimia menggunakan koagulan akan menghasilkan lumpur dalam jumlah yang relatif besar, sehingga membutuhkan pengolahan lebih lanjut terhadap lumpur yang terbentuk. Penggunaan arang aktif dalam pengolahan limbah meskipun sangat efektif, tetapi memerlukan biaya yang cukup tinggi karena harganya relatif mahal

terutama jika digunakan dalam skala besar atau konsentrasi limbah yang tinggi (Manurung *et al*., 2004)

Zat warna yang digunakan dalam industri tekstil ada beberapa macam, salah satunya adalah *Congo Red* yang akan digunakan dalam penelitian ini. Salah satu solusi untuk mengurangi limbah zat warna adalah adsorpsi. Penggunaan adsorben merupakan metode alternatif dalam pengolahan limbah.

Adsorben yang biasa digunakan untuk proses adsorpsi salah satunya adalah zeolit. Zeolit dapat diperoleh dari hasil sintesis dimana sifat fisik dan kimianya akan sama zeolit alam (Saputra, 2006). Zeolit alam bermuatan negatif dengan mempunyai gugus aktif penukar kation berupa kation alkali atau alkali tanah misalnya Na^+, K^+, atau Ca^{2+}. Gugus aktif ini berperan sebagai penyeimbang muatannya yang dapat dipertukarkan dengan kation lain misalnya surfaktan kationik. Zeolit juga mampu memisahkan molekul dan kepolarannya, meskipun ada 2 molekul atau lebih yang dapat melintas tetapi hanya sebuah saja yang dapat lolos. Hal ini dikarenakan faktor selektivitas dari mineral zeolit tersebut yang tidak ditemukan pada adsorbent padat lainnya.

Mengingat begitu pentingnya peranan zeolit dalam kehidupan, maka perlu dilakukan usaha untuk mendapatkan zeolit dengan daya guna yang lebih dibanding zeolit alam. Salah satu usaha yang dilakukan untuk menambahkan modifier berupa polimer, ligan, surfaktan, dan sebagainya. Modifikasi zeolit dapat dilakukan dengan mengubah karakter bagian permukaannnya yaitu dengan menggunakan surfaktan kationik heksadesiltrimetilamonium (*HDTMA*). Molekul surfaktan yang teradsorpsi akan membentuk lapisan pada permukaan luar zeolit. Bowman (1997)

mengatakan bahwa, zeolit termodifikasi surfaktan *HDTMA* merupakan adsorben efektif untuk zat organik non polar, anion-anion dan selektif untuk kation logam. Lapisan tersebut menyebabkan perubahan sifat zeolit. Salah satu jenis surfaktan tersebut adalah heksadesiltrimetilamonium baik berupa kation ($HDTMA^+$) maupun berikatan dengan bromida (*HDTMABr*).

Berdasarkan uraian di atas, maka penelitian ini bertujuan untuk modifikasi zeolit alam dengan surfaktan *HDTMA* dan mengkaji efektivitas adsorpsi zat warna *Congo Red* dari zeolit alam termodifikasi surfaktan *HDTMA* dengan variasi pH, waktu kontak dan konsentrasi zat warna.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang masalah di atas, maka rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana karakteristik zeolit alam termodifikasi surfaktan *HDTMA* yang dipelajari dalam penelitian ini meliputi spektra inframerah dan pola difraksi?
2. Bagaimana efektivitas adsorpsi zat warna *Congo Red* pada zeolit alam termodifikasi surfaktan *HDTMA* dengan variasi waktu kontak, pH, dan konsentrasi awal zat warna *congo red*?
3. Bagaimana isoterm adsorpsi zat warna *congo red* pada zeolit alam termodifikasi surfaktan *HDTMA* ?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dalam penelitian ini adalah

1. Mengetahui karakteristik zeolit alam termodifikasi surfaktan *HDTMA* yang dipelajari dalam penelitian ini meliputi spektra inframerah dan pola difraksi.

2. Mengetahui efektivitas adsorpsi zat warna *Congo Red* pada zeolit alam termodifikasi surfaktan *HDTMA* dengan variasi pH, waktu kontak dan konsentrasi awal zat warna
3. Mengetahui isoterm adsorpsi zat warna *Congo Red* pada zeolit alam termodifikasi surfaktan *HDTMA*

1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat yang dapat diperoleh dari penelitian ini yaitu :

1. Memberikan informasi mengenai kemampuan zeolit alam termodifikasi surfaktan *HDTMA* sebagai adsorben zat warna *Congo Red*
2. Memperoleh karakterstik adsorpsi zat warna *Congo Red* pada zeolit alam termodifikasi surfaktan *HDTMA*

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

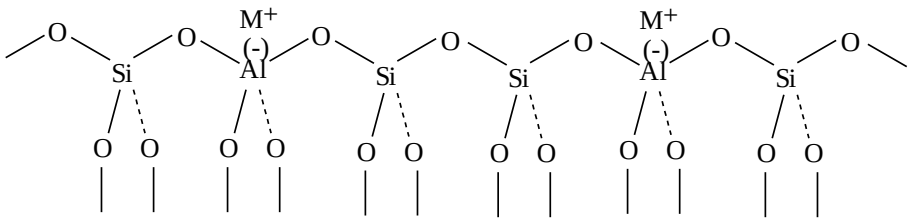
2.1 Zeolit

Zeolit pertama kali ditemukan oleh Freiherr Axel Cronstedt, seorang ahli mineralogi dari swedia pada tahun 1756. Istilah zeolit berasal dari bahasa Yunani "zein" yang berarti membuih, dan lithos yang berarti batu. Pada tahun 1954 zeolit diklasifikasikan sebagai golongan mineral tersendiri, yang pada saat itu dikenal sebagai *molecular sieve* material, untuk menggambarkan kelompok mineral serta memiliki sifat selektif yaitu mampu memisahkan komponen dalam campuran berdasarkan bentuk dan ukuran molekul (Windsor,1998).

Zeolit alam terbentuk karena adanya proses kimia dan fisika yang kompleks dari batuan batuan yang mengalami berbagai macam perubahan di alam. Para ahli geokimia dan mineralogi memperkirakan bahwa zeolit merupakan produk gunung berapi yang membeku menjadi batuan vulkanik, batuan sedimen dan batuan metamorfosa yang selanjutnya mengalami proses pelapukan karena pengaruh panas dan dingin. Sebagai produk alam diketahui memiliki komposisi yang sangat bervariasi, namun komponen utamanya adalah silika dan alumina. Di samping komponen utama ini, zeolit juga mengandung berbagai unsur minor, antara lain Na, K, Ca,Mg, dan Fe (Akimkhan, 2012).

Zeolit adalah suatu kelompok mineral alumina silika hidrat yang mengandung logam alkali dan alkali tanah, dan apabila dinyatakan dalam rumus empiris adalah $Mx/n[(AlO_2)x(SiO_2)y].zH_2O$ dengan M adalah kation alkali atau alkali tanah, x dan y adalah jumlah tetrahedron per unit sel, z adalah jumlah molekul

air per unit sel. Struktur zeolit berupa kerangka tiga dimensi terbuka yang dibangun oleh tetrahedral-tetrahedral SiO_4^{4-} dan AlO_4^{5-} yang saling berhubungan melalui atom O membentuk rongga-rongga intrakristalin dan saluran-saluran yang teratur. Si^{4+} dalam struktur tersebut dapat digantikan dengan Al^{3+} sehingga terbentuk muatan negatif berlebih pada ion Al. Muatan negatif ini akan dinetralkan oleh kation-kation penyeimbang (Na^+/K^+). Struktur umum zeolit dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Struktur umum zeolit (Tsitsishivili *et al.*, 1992)

Proses aktivasi zeolit dengan perlakuan asam menyebabkan zeolit mengalami dealuminasi dan dekationisasi yaitu keluarnya Al dan kation kation dalam kerangka zeolit. Aktivasi asam menyebabkan terjadinya dekationisasi yang menambah luas permukaan zeolit karena berkurangnya pengotor yang menutupi pori-pori zeolit. Luas permukaan yang bertambah diharapkan meningkatkan kemampuan zeolit dalam proses adsorpsi (Weitkamp & Puppe, 1999).

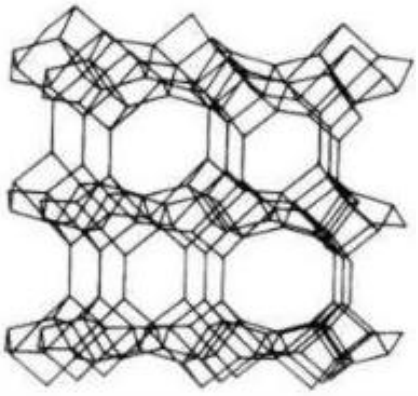
Pada sistem Si dan Al dapat terjadi substitusi isomorfis oleh unsur unsur tetra dan trivalen menjadi bentuk baru dari padatan berporous. Dalam keadaan silikon tersubstitusi unsur yang mempunyai muatan positif lebih tinggi dari kerangka bermuatan negatif atau kerangka netral, maka sedikit sekali atau tidak ada kation yang dibutuhkan (Hamdan, 1992). Apabila keempat atom O dari unit SiO_4 dipakai untuk persekutuan, maka hasilnya adalah struktur kerangka silika, SiO_2 dan

jika beberapa atom Si diganti oleh atom Al atau logam lain, hal ini mengakibatkan ketidakseimbangan muatan karena elektron valensi atom Al dan Si masing masing 3 dan 4. Oleh sebab itu setiap penggantian oleh suatu atom Al harus dinetralkan dengan masuknya kation +1(M^+) dan +2 untuk penggantian dua atom Al ke dalam struktur silikat yang bersangkutan (Sugiyarto, 2004).

Gates (1992) mengatakan bahwa, zeolit dapat diklasifikasikan berdasarkan perbandingan Si/Al-nya yaitu:

1. Zeolit dengan kadar Si/Al rendah (1-1,5) merupakan zeolit yang memiliki kestabilan rendah pada keadaan asam dan mempunyai nilai ekonomi tinggi karena efektif untuk pemisahan dengan kapasitas besar. Volume porinya dapat mencapai 0,5 cm^3/cm^3 volume zeolit. Contoh : zeolit A dan zeolit X.
2. Zeolit dengan kadar Si/Al sedang (2-5), termasuk dalam jenis zeolit sedang adalah zeolit Y, mordenit, klipnotilolit, chabazite dan erionite
3. Zeolit dengan kadar Si/Al tinggi, merupakan zeolit yang memiliki kestabilan tinggi pada keadaan asam. Zeolit jenis ini sangat higroskopis dan menyerap molekul non polar sehingga baik untuk digunakan sebagai katalisator asam untuk hidrokarbon. Contoh : ZSM-5, ZSM-11, ZSM-21, ZSM-24.

Unit - unit pembentuk struktur zeolit secara garis besar dapat dibagi dua, yaitu unit bangun primer dan unit bangun sekunder. Unit bangun primer merupakan tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 sedangkan unit bangun sekunder zeolit merupakan gabungan unit-unit bangun primer yang dapat membentuk berbagai cincin. Struktur kristal klipnotilolit dan zeolit klipnotilolit disajikan dalam Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Struktur kristal klinoptilolit

2.2 Pertukaran Kation

Zeolit mempunyai kapasitas tukar kation (KTK) yang lebih tinggi dibandingkan lempung misalnya bentonit, dan rumpun montmorillonit yang lain, hal ini dapat diterangkan dari perbedaan struktur kristal kedua material yang mempengaruhi sifat serapan dan pertukaran ion. Nilai KTK total dari zeolit jenis klinoptilolit pada umumnya antara (1,5-2,0) meq/g dan KTK total dari bentonit bervariasi dari (0,4-1,2) meq/g. Gugus aktif zeolit berupa kation alkali atau alkali tanah misalnya Na^+, K^+, Ca^{2+}, atau Mg^{2+}. Gugus aktif penukar kation yang dimiliki zeolit berperan sebagai penyeimbang muatan yang dapat dipertukarkan dengan kation lain. Zeolit dapat dipertukarkan dengan kation yang lain, penyeimbang muatan pada permukaan zeolit juga dapat dipertukarkan dengan surfaktan kationik.

Logam–logam alkali yang bersifat kationik tersebut secara terpisah mampu menaikkan nilai KTK total dari sorben zeolit tergantung kemudahan logam-logam alkali tersebut bergerak dalam sistem saluran-saluran kerangka zeolit. Kation-kation tersebut mempunyai mobilitas yang tinggi, sehingga dapat memudahkan proses pertukaran ion. Karakter zeolit lainnya adalah dari pembentukan kerangka

struktur molekular dari penggabungan molekul-molekul tetrahedral membentuk celah - celah dan saluran yang teratur sehingga menyebabkan adanya struktur berpori yang memungkinkan suatu molekul dapat melewati atau terperangkap dalam sturktur kristal. Hal ini menyebabkan zeolit bersifat sebagai penukar ion, penyerap dan penyaring molekul. Sistem kapilaritas dalam pori yang terbentuk dalam struktur zeolit diduga akan menjadi lebih luas apabila zeolit alam dipanaskan pada suhu tertentu. Proses pemanasan diduga mampu menguapkan air dalam struktur kristal, dan kotoran dalam pori akan ikut teruapkan bersama penguapan air. Pori sorben yang semakin besar menyebabkan proses intrusi air akan meningkat sehingga diduga akan meningkatkan nilai kapasitas tukar kation, sehingga untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi dari zeolit dapat dilakukan dengan cara peningkatan nilai kapasitas tukar zeolit tersebut menggunakan larutan garam $(NH_4)_2\,SO_4$; NH_4NO_3 dan NH_4Cl atau HNO_3 (Kismolo *et al.*, 2012).

Mekanisme pertukaran kation pada zeolit dengan molekul surfaktan menurut Li & Bowman (1997) adalah:

a. Difusi kation dari larutan ke permukaan padatan zeolit. Pada tahap ini, surfaktan kationik dari larutan menggantikan kation kation alkali/alkali tanah pada permukaan zeolit.
b. Difusi surfaktan kation menuju situs pertukaran (*exchange sites*).
c. Interaksi hidrofobik antar molekul-molekul surfaktan membentuk lapisan bilayer dan membalikkan muatan zeolit dari negatif menjadi positif.

2.3 Adsorpsi

Adsorpsi merupakan gejala pengumpulan molekul-molekul suatu zat pada permukaan zat lain akibat ketidakseimbangan gaya-gaya pada permukaan zat tersebut (Atkins dan Paula, 1994). Adsorpsi adalah kemampuan menempel suatu zat pada permukaan, sedangkan kemampuan suatu zat untuk melepaskan diri dari permukaan disebut dengan desorpsi. Bagian yang menempel biasa disebut adsorbat, sedangkan bagian tempat menempel atau terikat disebut dengan adsorben (Soemirat, 2005). Sesuai dengan jenis ikatan antara bahan yang diadsorpsi dan adsorbennya, maka adsorpsi dibedakan menjadi adsorpsi fisik (fisiorpsi) dan adsorpsi kimia (kimisorpsi) (Bernasconi *et al.*, 1995).

Daya adsorpsi merupakan ukuran kemampuan suatu adsorben menarik sejumlah adsorbat. Proses adsorpsi tergantung pada luas spesifik padatan atau luas permukaan adsorben, konsentrasi keseimbangan zat terlarut atau tekanan adsorpsi gas, temperatur pada saat proses berlangsung dan sifat adsorbat atau adsorben itu sendiri. Makin besar luas permukaannya, maka daya adsorpsinya akan makin kuat. Sifat adsorpsi pada permukaan zat padat sangat selektif artinya pada campuran zat hanya satu komponen yang diadsorpsi oleh zat padat tertentu. Daya adsorpsi suatu adsorben dapat diukur menggunakan berbagai alat, mulai dari yang paling sederhana hingga yang canggih seperti teknik spektroskopi. Pada instrumen sederhana pengukuran dilakukan dengan membandingkan konsentrasi adsorbat sebelum dan sesudah adsorpsi. Tentu saja dengan asumsi tertentu, sedangkan dengan instrumen spektroskopi yang diteliti adalah adsorbennya yaitu dengan menganalisis komposisi adsorbennya.

Pujiastuti (2004) mengatakan adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu proses pengadukan, karakteristik adsorben, kelarutan adsorbat, ukuran molekul adsorbat, pH, temperatur, konsentrasi adsorbat, waktu kontak dan pengocokan.

1. Proses pengadukan

   Pengaruh proses pengadukan terhadap adsorpsi yaitu apabila pengadukan yang dilakukan cukup akan meningkatkan *film diffusion* sampai *pore diffusion* yang memperkecil kecepatan penyerapan.

2. Karakteristik adsorben

   Sifat fisik yaitu berupa ukuran dan luas permukaan merupakan sifat yang penting dari adsorben. Ukuran adsorben berpengaruh terhadap kecepatan adsorpsi. Kecepatan akan semakin bertambah dengan semakin kecilnya ukuran diameter adsorben. Total kapasitas adsorpsi dari adsorben tergantung pada total luas permukaannya.

3. Kelarutan dari adsorbat

   Adsorpsi terjadi karena molekul-molekul yang ada dalam larutan harus dapat berpisah dengan cairannya secara lebih kuat bila dibandingkan dengan unsur yang sukar larut. Dengan demikian unsur yang terlarut akan lebih terserap pada adsorben bila dibandingkan dengan unsur yang tidak larut.

4. Ukuran molekul adsorbat

   Ukuran molekul-molekul adsorbat secara logika berpengaruh terhadap proses adsorpsi, karena molekul molekul harus masuk ke dalam pori-pori adsorben supaya terjadi penyerapan. Tingkat adsorpsi akan semakin besar dengan

semakin besarnya ukuran diameter pori-pori dan dapatnya molekul molekul adsorbat untuk masuk ke dalamnya.

5. pH

   pH pada adsorpsi mempunyai pengaruh yang sangat besar terhadap tingkat adsorpsi tertentu. Hal ini disebabkan adanya ion hidrogen yang dapat teradsorpsi secara kuat pada adsorben dan sebagian yang lain mengalami ionisasi.

6. Temperatur

   Kecepatan adsorpsi akan semakin bertambah dengan naiknya temperatur. Namun, pada kondisi adsorpsi yang termasuk proses eksotermik, derajat adsorpsi akan semakin bertambah pada temperatur rendah dan berkurang pada suhu tinggi.

7. Konsentrasi Adsorbat

   Pada umumnya adsorpsi akan meningkat dengan kenaikan konsentrasi adsorbat tetapi tidak berbanding langsung. Adsorpsi akan konstan jika terjadi kesetimbangan antara konsentrasi adsorbat yang terserap dengan konsentrasi yang tersisa dalam larutan.

8. Waktu Kontak dan Pengocokan

   Waktu kontak yang cukup diperlukan untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi. Jika fasa cair adsorben diam, maka difusi adsorbat melalui permukaan adsorben akan lambat. Oleh karena itu, diperlukan pengocokan untuk mempercepat proses adsorpsi.

2.4 Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi merupakan suatu keadaan kesetimbangan pada suatu temperatur yang tetap, dimana tidak ada lagi perubahan konsentrasi adsorbat, dan laju adsorpsi sama dengan laju desorpsi. Isoterm adsorpsi pada larutan dihitung dari jumlah adsorbat yang terserap per masa adsorben. Salah satu model untuk menjelaskan pola adsorpsi isoterm yang diajukan *Langmuir* dan *Freundlich*.

2.4.1 Isoterm adsorpsi *Langmuir*

Langmuir menyatakan bahwa pada permukaan adsorben terdapat situs aktif dalam jumlah tertentu, masing-masing situs aktif hanya mengadsorpsi satu molekul, adsorpsi yang terjadi terbatas pada lapisan tunggal (monolayer). Saat adsorbat memenuhi lapisan, molekul yang terserap tidak akan melebihi jumlah gugus aktif pada permukaan adsorben. Apabila adsorpsi pada lapisan tunggal sudah lengkap, akan menghalangi terbentuknya adsorpsi pada lapisan berikutnya, dan pada permukaan adsorben homogen (*Lv et al.,* 2006).

Penurunan isoterm adsorpsi *Langmuir* mencakup tiga asumsi :

1. Energi adsorpsi konstan dan tidak tergantung pada jumlah zat yang teradsorp.
2. Adsorpsi terlokalisasi pada situs aktif dan tidak ada interaksi antar molekul adsorbat.
3. Adsorpsi maksimum yang mungkin, terjadi pada lapisan tunggal yang sempurna.

Isoterm adsorpsi *Langmuir* didefinisikan dalam persamaan (1)

$$q_e = \frac{q_m K_{LC_e}}{1+K_{LC_e}} \qquad (1)$$

Dimana q_e : jumlah teradsorpsi per satuan berat adsorben pada kesetimbangan (mg/g), (mol/g)

C_e : konsentrasi kesetimbangan adsorbat dalam larutan setelah adsorpsi (mg/L), (mol/L)

q_m : konstanta *Langmuir* yang menyatakan jumlah kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g), (mol/g)

K_L : Konstanta *Langmuir* (L/mg), (L/mol)

q_m mewakili jumlah total situs permukaan per massa dari adsorben. Konstanta K_L merupakan konstanta *Langmuir* yaitu konstanta kesetimbangan reaksi adsorpsi, yang menyiratkan sebuah konstanta afinitas adsorbat untuk semua situs permukaan (Schwarzenbach *et al.*,2003). Persamaan (1) dapat dituliskan sebagai persamaan (2):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (2)$$

Dengan memplotkan C_e/q_e vs C_e menghasilkan garis lurus dengan kemiringan $1/q_m$ dan intersep $1/q_m K_L$.

2.4.2 Isoterm adsorpsi *Freundlich*

Isoterm adsorpsi *Freundlich* menggambarkan adsorben yang mempunyai permukaan heterogen, memprediksikan permukaan yang tidak terbatas yang dapat terisi adsorbat dengan konsentrasi tidak terbatas. Ikatan yang terjadi pada proses adsorpsi adalah ikatan fisika yang disebabkan adanya gaya *van der waals* yang ikatannya lemah, sehingga adsorbat yang sudah terikat dengan mudah terlepas kembali (Las *et al*., 2011). Jumlah adsorbat yang teradsorpsi tidak menunjukkan nilai batas pada lapisan tunggal seperti isotermal *Langmuir* (Lv et al., 2006).

Bentuk non linier dari isoterm adsorpsi *Freundlich* ditunjukkan dalam persamaan (3):

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad ` \qquad (3)$$

Dimana q_e : jumlah teradsorpsi persatuan berat adsorben pada kesetimbangan (mg/g), (mol/g)

C_e : konsentrasi kesetimbangan adsorbat dalam larutan setelah adsorpsi (mg/L), (mol/L)

K_f : konstantan empiris *Freundlich* atau faktor kapasitas (mg/g), (mol/g)

n: faktor heterogenitas

Parameter *n* merupakan faktor heterogenitas yang berhubungan dengan intensitas adsorpsi. Parameter *n* memberikan petunjuk mengenai tipe adsorpsi, dimana jika nilai n = 1 maka adsorpsi bersifat linear, jika n > 1 maka adsorpsi yang terjadi adalah proses fisika yang merupakan proses *favorable* (menguntungkan), sedangkan jika n < 1 maka adsorpsi yang terjadi merupakan proses kimia. Di sisi lain, nilai 1/n < 1 mengindikasikan isotherm *Langmuir* normal dan 1/n > 1 mengindikasikan adsorpsi yang kooperatif (Ismail *et al.*, 2014).

Persamaan 3 yang merupakan persamaan non linear dapat diubah menjadi persamaan linear, sebagai berikut:

$$\log q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (4)$$

Plot menghasilkan garis lurus dengan intersep sama dengan log K_f dan kemiringan sama dengan 1/*n*. (Foo & Hameed, 2010)

2.5 Zeolit sebagai Adsorben

Zeolit merupakan suatu kelompok mineral yang dihasilkan dari proses hidrotermal pada batuan beku basa. Mineral ini biasanya mengisi celah-celah ataupun rekahan dari batuan tersebut. Selain itu zeolit juga merupakan endapan dari aktivitas vulkanik yang banyak mengandung unsur silika. Pada saat ini penggunaan mineral zeolit semakin meningkat, dari penggunaan dalam industri kecil hingga dalam industri berskala besar (Saputra, 2006).

Zeolit memiliki ukuran pori sangat kecil (berkisar antara 0,3-0,9 nm). Distribusi pori zeolit seragam sehingga material ini selektif mengadsorpsi/ menolak molekul berdasarkan ukuran molekulnya yang dikenal dengan sifat *molecular sieve* (Hamdan, 1992).

Zeolit mempunyai sifat dehidrasi (melepaskan molekul air) apabila dipanaskan. Pada umumnya struktur kerangka zeolit akan menyusut. Tetapi kerangka dasarnya tidak mengalami perubahan secara nyata. Di sini, molekul air seolah-olah mempunyai posisi yang spesifik dan dapat dikeluarkan secara reversibel. Sifat zeolit sebagai adsorben dan penyaring molekul, dimungkinkan karena struktur zeolit yang berongga, sehingga zeolit mampu menyerap sejumlah besar molekul yang berukuran lebih kecil atau sesuai dengan ukuran rongganya. Selain itu, kristal zeolit yang telah terhidrasi merupakan adsorben yang selektif dan mempunyai efektivitas adsorpsi yang tinggi. Zeolit mempunyai kapasitas yang tinggi sebagai penyerap. Hal ini disebabkan karena zeolit dapat memisahkan molekul molekul berdasarkan ukuran dan konfigurasi dari molekul (Poerwadio dan Masduqi, 2004).

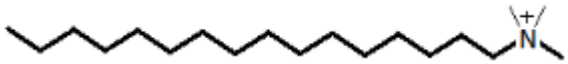
Zeolit merupakan adsorben yang memiliki selektivitas tinggi. Jika dua molekul berbeda melewati pori-pori zeolit, adsorpsi zeolit terhadap masing masing molekul memiliki kecenderungan yang berbeda. Jika bentuk dua molekul yang berbeda maka bentuk dan ukuran yang tidak sesuai dengan dimensi pori pori zeolit tersebut. Zeolit mempunyai ciri-ciri utama yaitu kerangka $[(Al,Si)O_2]n$ yang selalu terbuka. Keterbukaan struktur ini dihasilkan dalam pembentukan saluran rongga dengan ukuran garis tengah yang berbeda-beda. Molekul dengan ukuran yang tepat dapat terperangkap dalam lubang tersebut, dan sifat inilah yang memungkinkan penggunaannya sebagai adsorben yang selektif (Tsitsishvili, dkk., 1992).

Zeolit juga mempunyai sifat yang fleksibel artinya dapat diubah sedemikian rupa sesuai kebutuhan. Hal ini disebabkan oleh struktur zeolit yang terbuka, terdiri dari rongga dan pori yang terisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan tanpa merusak struktur zeolit dan memiliki ukuran pori tertentu. Dengan kemampuannya tersebut, maka zeolit dapat dimanfaatkan dalam berbagai keperluan seperti adsorben, penukar ion, *molecular sieve* (penyaring molekul), dan katalisator.

2.6 Surfaktan Heksadesiltrimetilammonium ($HDTMA^+$)

Surfaktan merupakan molekul molekul organik yang dapat larut dalam air yang mempunyai bagian dengan sifat hidrofobik dan hidrofilik (Bowman, 2003). Surfaktan kationik memiliki muatan positif pada gugus kepala dan terikat pada ekor hidrokarbon. Surfaktan kation *hexadecyltrimethylammonium* ($HDTMA^+$) mempunyai gugus kepala berupa trimetilammonium yang bermuatan positif. Surfaktan ini umumnya dijumpai antara lain sebagai garam seperti HDTMA-Br dan HDTMA-Cl (Bowman, 2002). Rumus struktur HDTMA-Cl adalah $C_{19}H_{42}N^+Cl^-$,

merupakan amina kuartener dengan berat molekul 319,5 g/mol, rumus strukturnya dapat dilihat pada Gambar 2.4 (Bowman, 2003).



Gambar 2.3 Struktur surfaktan HDTMA

Surfaktan $HDTMA^+$ mempunyai sifat yaitu mampu membentuk misel dalam larutan, memiliki bagian hidrofob pada ujungnya dan hidrofil pada bagian ujung yang lain, mempunyai rantai karbon yang panjang sebanyak 16 dan memiliki muatan +1 pada bagian kepala (Sullivan *et al.*, 2003).

2.7 Zat Warna

Zat warna adalah bahan pewarna yang dapat larut dalam air atau menjadi bahan yang dapat larut dalam air dan mempunyai daya tarik terhadap serat. Molekul zat warna merupakan gabungan dari zat organik tidak jenuh dengan kromofor sebagai pembawa warna dan auksokrom sebagai pengikat zat warna dengan serat. Kromofor merupakan struktur parsial warna yang mempunyai gugus tak jenuh yang dapat menjalani transisi $\pi \rightarrow \pi^*$ dan $n \rightarrow \pi^*$. Zat organik tidak jenuh yang dijumpai dalam pembentukan zat warna adalah senyawa aromatik antara lain senyawa hidrokarbon aromatik dan turunannya, fenol dan turunannya serta senyawa-senyawa hidrokarbon yang mengandung nitrogen (Fessenden dan Fessenden, 1992).

Kromofor tersebut jika berhubungan dengan inti benzen dapat menimbulkan warna. Senyawa yang mengandung kromofor disebut kromogen. Warna juga dipengaruhi oleh ikatan konjugasi dan substituennya, yang disebut

auksochrom, misalnya : -NH_2, -SO_3H, -OH, dan –COOH (Wanto dan Soebagyo, 1979).

Suatu zat warna langsung *(direct dye)* ini mempunyai zat warna asam. Sebuah zat warna yang dapat mewarnai serat secara langsung dengan suatu proses penyerapan tanpa bantuan agen pengikat warna maka zat warna tersebut disebut sebagai zat warna langsung. Zat warna langsung mempunyai sistem kromofor dari gugus azo metin (-C=N-) yang berikatan dengan gugus aromatik. Zat warna langsung mempunyai daya tembus langsung terhadap serat selulosa tanpa bantuan senyawa mordan. Oleh karena itu zat warna langsung sering disebut zat warna *substantive*. Zat warna ini dapat digunakan untuk mewarnai serat kapan, sutera dan nilon (Indrayani, 2003). Contoh zat warna langsung adalah *Congo Red* dan *Drect Blue 86* (Durazol Blue 86). Zat warna yang digunakan dalam penelitian ini adalah zat warna *Congo Red.*

2.7.1 Penggolongan zat warna

Penggolongan zat warna yang lebih umum adalah berdasarkan struktur molekul zat warna dan aplikasinya pada bahan. Penggolongan menurut struktur molekul zat warna dilakukan menurut *colour index*, yaitu berdasarkan pada perbedaan sistem kromofor, seperti : zat warna azo, zat warna nitroso, zat warna antrakinon dan sebagainya.

Yahdiana (2011) mengatakan bahwa penggolongan zat warna berdasarkan atas aplikasinya pada bahan dilakukan menurut *colour index*, zat warna dibedakan menjadi berikut:

a. Zat warna basa atau kationik

Zat warna ini merupakan suatu garam organik basa yang berwarna. Bagian ini bertanggung jawab untuk menghasilkan warna bermuatan positif dan membentuk ikatan ionik dengan serat seperti : protein, akrilat, nilon dan serat poliester.

b. Zat warna asam atau anionik

Zat warna ini merupakan suatu garam organik asam yang berwarna. Bagian yang bertanggung jawab untuk menghasilkan warna bermuatan negatif dan membentuk ikatan ionik dengan gugus basa nitrogen dari serat nilon dan protein.

c. Zat warna mordan

Zat warna ini terdiri dari beberapa zat warna alam dan zat warna sintetis yang tidak memiliki afinitas untuk berikatan langsung dengan serat tetapi dapat berikatan sebagai garam logam. Zat warna mordan dapat digunakan dengan cara mengolah serat sehingga serat mengandung garam logam dan mereaksikan serat tersebut dengan zat warna ini sehingga membentuk ikatan kompleks.

d. Zat warna reaktif

Zat warna reaktif berbeda dengan zat warna lainnya karena zat warna ini membentuk ikatan kovalen dengan serat. Kebanyakan zat warna ini digunakan untuk serat selulosa, tetapi dapat juga digunakan serat yang berasal dari nilon atau protein.

e. Zat warna langsung *(direct dye)*

Zat warna anionik ini digunakan dalam larutan yang mengandung elektrolit untuk serat dan selulosa, dan kadang-kadang untuk serat protein atau nilon. Zat warna langsung berikatan dengan serat selulosa melalui ikatan hidrogen dan gaya-gaya Van der Waals.

f. Zat warna lain

Seiring dengan perkembangan serat-serat buatan, maka terjadi juga perkembangan zat warna agar dapat digunakan untuk serat buatan. Kebanyakan zat warna yang dikembangkan merupakan modifikasi dari jenis zat yang telah ada.

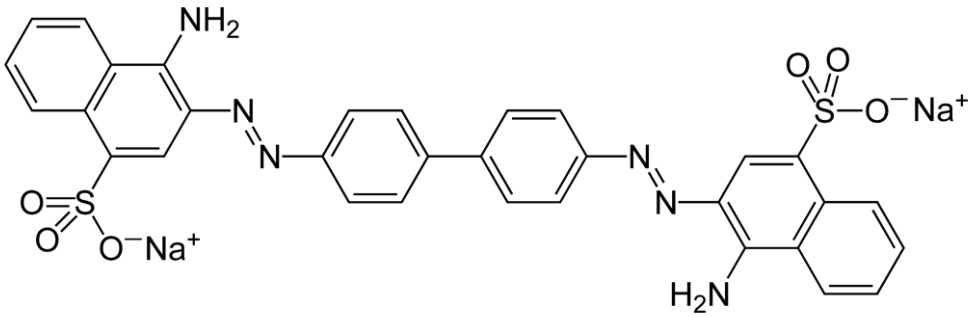
Setiap zat warna mempunyai kegunaan tertentu dan sifat-sifat tertentu pula. Pemilihan zat warna yang akan dipakai bergantung pada bermacam macam faktor, antara lain: jenis serat yang akan diwarnai, macam warna yang dipilih dan warna-warna yang tersedia, ketahanan luntur dan peralatan produksi yang tersedia.

Dalam menentukan zat warna yang cocok untuk sebuah serat, terlebih dahulu perlu diketahui zat warna manakah yang mempunyai afinitas (daya gabung) terhadap serat hewan, tumbuhan maupun serat sintetik. Pada umumnya zat warna yang digunakan pada serat kapas dan linen dapat pula digunakan pada rayon sedangkan jenis serat lainnya menghendaki zat warna yang berbeda (Indrayani, 2003).

2.7.2 Congo Red

Congo Red merupakan bahan kimia yang memiliki potensi bahaya terhadap kesehatan tubuh manusia, diantaranya bila tertelan dapat mengakibatkan rasa mual pada lambung, muntah dan diare. Bahkan jika bahan ini terkena mata ataupun teradsorpsi pada kulit dapat menyebabkan iritasi, dapat mengakibatkan kerusakan sistem pernapasan, menyebabkan kanker dan juga dapat menyebabkan kanker dan juga dapat menyebabkan gangguan reproduksi dan janin.

Congo Red memiliki rumus molekul $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$ yang juga dikenal dengan nama natrium difenil-bis-alfa-naftilamin-sulfonat, sedangkan rumus struktur *Congo Red* dapat dilihat pada Gambar 2.5. *Congo Red* berwarna merah kecoklatan, didalam air akan berwarna merah kekuningan, sedangkan jika dilarutkan dalam etanol akan berbentuk warna orange. Selain dapat larut dalam air *congo Red* juga dapat larut dalam alkohol dan sedikit larut dalam aseton namun tidak larut dalam eter. Kelarutannya dalam air adalah sebesar 25 g/L dan pH-nya sekitar 6,7 pada temperatur 20ºC. Pada konsentrasi rendah, spektrum absorpsi UV-Vis menunjukkan intensitas puncak sekitar 498 nm dalam larutan aqueous. Selain digunakan sebagai zat warna atau pencelup *Congo Red* juga bisa digunakan sebagai indikator, zat warna biologis, dan bahkan untuk keperluan diagnostik.



Gambar 2.4 Struktur *Congo Red* (Merck)

2.8 Spektrofotomer Inframerah Transformasi Fourier (FT-IR)

Atom-atom dalam suatu molekul tidaklah diam, melainkan bervibrasi atau bergetar. Hal ini disebabkan karena ikatan kimia yang menghubungkan dua atom dapat dimisalkan sebagai dua bola yang dihubungkan oleh pegas (Hendayana *et al.*, 1994).

Bila radiasi inframerah dilewatkan melalui suatu cuplikan (dapat berupa padatan/ cairan murninya), maka molekul molekul dapat menyerap energi radiasi, sehingga terjadi perubahan tingkat vibrasi, yakni dari tingkat dasar atau *groundstate* ke tingkat vibrasi tereksitasi atau *exited state* (Khopkar, 1984).

Spektrofotometer inframerah transformasi fourier (FT-IR) merupakan teknik analisa kimia yang metodenya berdasarkan pada penyerapan sinar inframerah oleh molekul senyawa. Panjang gelombang Irtergolong pendek, yakni 0,78-1000 μm, sehingga tidak mampu mentransisikan elektron, melainkan hanya menyebabkan molekul bergetar atau bervibrasi (Khopkar, 1984). Ketika sinar inframerah berinteraksi dengan sampel, ikatan kimia akan mengalami *stretching* (*symmetric* dan *asymmetric*), ataupun *bending* (*scissor* dan *rocking*). Akibatnya,

gugus fungsi cenderung menyerap radiasi inframerah dalam rentang waktu tertentu terlepas dari struktur molekul sisa.

Spektrofotometer Inframerah merupakan alat untuk mendeteksi gugus fungsional, mengidentifikasi senyawa, dan menganalisis campuran. Instrumen yang merekam spektra inframerah tersedia secara komersial dan mudah digunakan secara rutin (Underwood, 2002). Gambar 2.6 menunjukkan komponen utama spektrofotometer FT-IR:

Gambar 2.5 Skema Instrumentasi FT-IR

a. Instrumen secara umum memerlukan sumber radiasi yang dapat menghasilkan daerah spektrum yang lebar dengan intensitas yang seragam pada setiap panjang gelombang.
b. Pemilih panjang gelombang digunakan untuk memperoleh panjang gelombang yang spesifik. Selain itu agar didapatkan perbandingan antara intensitas sinar yang datang dengan intensitas sinar setelah melewati sampel.
c. Detektor diperlukan untuk mendeteksi cahaya yang digunakan oleh sistem. Detektor akan mengubah cahaya menjadi sinyal listrik yang akan ditampilkan dalam bentuk jarum penunjuk atau angka digital.
d. Dari seluruh jenis instrumen pasti mempunyai :
    1. Penguat (amplifier) yang digunakan untuk memperkuat sinyal sehingga dapat terukur.

2. Pemroses sinyal yang digunakan untuk menghapus, merata-ratakan, mengatur tampilan, atau mengkonversi data dari analog ke digital.
3. Tampilan yang dihasilkan dari instrumen FT-IR.

2.9 Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri adalah salah satu cabang spektroskopi untuk mengukur penyerapan cahaya oleh molekul yang berada dalam keadaan gas, uap atau dilarutkan molekul ion. Spektrofotometri menyelidiki penyerapan zat berbeda antara panjang gelombang 190 nm hingga 780 nm (spektroskopi terlihat terbatas pada rentang panjang gelombang radiasi elektromagnetik terdeteksi oleh mata manusia yang berada diatas 360 nm, spektroskopi ultraviolet digunakan untuk panjang gelombang lebih pendek). Dalam rentang panjang gelombang penyerapan radiasi elektromagnetik disebabkan oleh eksitasi yaitu transisi ke tingkat energi yang lebih tinggi dari elektron ikatan dan non-ikatan ion atau molekul. Sebuah grafik absorbansi terhadap panjang gelombang spektrum absorbsi memberikan sampel.

Spektrofotometri digunakan untuk penyelidikan kualitatif dan kuantitatif sampel. Panjang gelombang pada maksimum dari pita serapan akan memberikan informasi tentang struktur molekul atau ion dan tingkat penyerapan sebanding dengan jumlah spesies menyerap cahaya. Pengukuran kuantitatif didasarkan pada Hukum Beer (juga dikenal sebagai “Hukum Lambert-Beer) yang dirumuskan pada persamaan (5) (Skoog *et al.*, 1992):

$$A = \varepsilon.b.c \qquad (5)$$

Dimana:

A = absorbansi ($A=\log_{10}[I_0/I]$, I_0 adalah intensitas cahaya dan I adalah intensitas cahaya setelah melewati sampel)

ε = absorbansi molar atau koefisien absorpsi ($dm^3mol^{-1}cm^{-1}$)

c = konsentrasi (molaritas) dari senyawa dalam larutan ($mol\ dm^{-3}$)

b = panjang lintasan cahaya dalam sampel (cm).

2.10 Difraksi Sinar X

Metode difraksi sinar X biasanya digunakan dalam menentukan struktur kristal tunggal berdasarkan pola difraksi dari interaksi antara analit dengan radiasi elektromagnetik sinar X pada panjang gelombang 0,5-2,5 angstrom dan energi ± 10^{+7} eV. Dasar metode ini adalah adanya kekhasan jarak antar bidang kristal (d) pada setiap kristal yang berbeda. Metode difraksi sinar X diaplikasikan dalam penentuan bentuk geometri dan ukuran keistal tunggal, penentuan kemurnian hasil sintesis, identifikasi kristal, pengindeksan bidang kristal, deteksi senyawa baru, dan sebagainya.

Untuk mendapatkan suatu difraksi, harus terjadi penguatan sinar X yang terpancarkan oleh atom-atom dalam kristal pada waktu tertentu. Penguatan sinar X yang terpancarkan menjadi kuantitatif hanya jika hukum Bragg terpenuhi. Hubungan jarak antar bidang dalam kristal, panjang gelombang, sudut difraksi, dan tingkat difraksi seperti tercantum pada persamaan (6) (Niemantsverdiet, 1995).

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \qquad (6)$$

dimana:

d_{hkl} = jarak antar bidang dalam kristal

λ = panjang gelombang

θ = sudut difraksi

n = tingkat difraksi

Metode analisis dengan difraksi sinar X pada umumnya menggunakan susunan alat yang terdiri atas:

1. Tabung sinar X

   Berupa filamen tungsten (W) sebagai sumber elektron dan anoda berupa ion logam target.

2. Goniometer

   Bagian instrumen yang berada satu unit dengan tempat sampel dan detektor, goniometer akan bergerak memutar selama beroperasi.

3. Tempat sampel

   Berupa lempengan ion logam atau plat kaca cekung dengan lubang ditengah untuk mengisikan sampel serbuk. Sampel akan berputar bersama goniometer dan membentuk sudut terhadap sinar X yang datang ketika beroperasi.

4. Detektor

   Berupa gas yang sensitif terhadap sinar X, katoda, dan anoda. Sinar X yang terdifraksi oleh sampel akan mengenai atom-atom gas sehingga atom-atom gas tersebut akan terionisasi dan membentuk elektron dan kation, selanjutnya elektron tersebut akan menuju katoda dan kation akan menuju anoda yang kemudian akan menghasilkan arus listrik.

5. Difraktometer

   Terdiri atas *counter* dan *scaler*. Arus listrik yang dihasilkan oleh proses sebelumnya akan diubah menjadi pulsa yang akan dihitung oleh *counter* dan *scaler*. *Counter* berfungsi mendeteksi sudut difraksi, sedangkan *scaler* berfungsi mendeteksi intensitas.

6. *Recorder*

   Digunakan untuk menampilkan hasil yang berupa pola difraksi tertentu.

BAB V
PENUTUP

5.1 Simpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat diambil kesimpulan :

1. Modifikasi zeolit dengan surfaktan $HDTMA^+$ ditunjukkan oleh spektra FTIR pada bilangan gelombang 2859 dan 2926 cm^{-1} untuk 1 x KTK, dan 2 x KTK pada bilangan gelombang 2854 dan 2927 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus CH_2 amina yang dimiliki oleh $HDTMA^+$.
2. Uji adsorpsi zat warna *congo red* terhadap zeolit alam termodifikasi surfaktan $HDTMA^+$, waktu optimum pada waktu 10 menit dengan % adsorspi 72,96% untuk zeolit sebelum termodifikasi, sedangkan zeolit termodifikasi waktu optimum terjadi pada waktu 20 menit dengan % adsorpsi 79,98% untuk 1 x KTK dan 90,98% untuk 2 x KTK. pH optimum pada pH 6 dengan % adsorpsi 75,13 % untuk 1 x KTK dan 74,72 % untuk 2 x KTK. Konsentrasi awal optimum pada 4 ppm dengan % adsorpsi 85,62% untuk zeolit sebelum termodifikasi, sedangkan konsentrasi awal optimum zeolit termodifikasi terjadi pada 2 ppm dengan % adsorpsi 89,38% untuk 1 x KTK dan 91,44% untuk 2 x KTK.
3. Adsorpsi yang terjadi pada zeolit alam dan zeolit termodifikasi mengikuti isoterm adsorpsi *Freundlich*.

5.2 Saran

1. Perlu dilakukan kajian mengenai morfologi adsorben dengan Scanning Elektron Microscopy untuk mengetahui bentuk mikrostruktur permukaan dan tekstur adsorben sebelum dan sesudah modifikasi
2. Perlu dilakukan kajian adsorpsi mengenai karakteristik adsorben, ukuran molekul adsorbat, dan temperatur zat warna *congo red* terhadap zeolit alam termodifikasi surfaktan HDTMA.

DAFTAR PUSTAKA

Adamson, A. W. & A.P. Gast. 1997. *Physical Chemistry Surfaces*. New York: Wiley-Interscience

Agnestisia, R., N. Komari, Sunardi. 2012. Adsorpsi Fosfat (PO_4^{3-}) menggunakan Selulosa Purun Tikus (*Eleocharis dulcis*) Termodifikasi Heksadesiltrimetilammonium Bromida (*HDTMABr*). *Sains dan Terapan Kimia*, 6(2):71-86

Alkaim, A. F., Alaa, R. O., Maysam, A. B., Sarab, A.J., Jasim, M.S. 2016. Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution using a New Adsorbent Surface Developed from Aquatic Plant (Phragmites australis). *International Journal of ChemTech Research*. USA

Akimkhan, A. M. 2012. *Structural and Ion-Exchange Properties of Natural Zeolite*. Lisence in technology.

Allen, S.J. & B. Koumanova. 2005. *Decolourisation of water/wastewater using adsorption*. Journal of The University of Chemical Technology and Metallurgy. P:175-192

Atkins, P., dan Paula, J.D. 2006. *Physical Chemistry 8th Edition*. Oxford University Press. New York

Atkins, P.W. 1994. *Kimia Fisika*. ed-4, Erlangga: Jakarta

Bernasconi G., H. Gester, H.Hawster, H.Stauble dan E Scgneiter. *Teknologi Kimia Bagian 2*. Diterjemahkan oleh Lienda Handojo. Jakarta: PT Pradnya Paramita

Bowman, R.S. 2003. *Applications of surfactant-Modified Zeolites to Enviromental Remediation*. Microporus Mesoporous Material.

Budi, E. S., A. Suseno, & B. Cahyono. 2013. Modifikasi Zeolit Alam dengan Surfaktan Heksadesiltrimetilammonium Klorida sebagai Adsorben Ion Nitrat. *Chemistry Information,* 1(1):108-113

Chen, H., J. Zhao. 2009. Adsoprtion Study for Removal of Congo Red Anionic Dye Using Organo-attapulgite. School of Pharmaceutical and Chemical Engineering. China: Thaizou University

Cheng, S., M. Syamsiro, & K. Yoshikawa. 2013. Effect of HCl Pretreatment on the Performance of Natural Zeolite in a two-stage Pyrolysis and Catalytic Reforming of Polypropylene and Polystyrene. *Proceeding Research Association For Feedstock Recycling of Plastics Japan*. Jepang: Nihon University.

Fauziyah, N., Sriatun, Pardoyo. 2015. Adsorption of Indigo Carmine Dye using Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) Surfactant Modified Zeolite. *Jurnal Sains dan Matematika*, 23(4): 121-126

Fessenden, Ralph J dan Fessenden, Joan S. 1992. *Kimia Organik. Jilid II*. Jakarta : Erlangga

Gandjar, I. B & Rohman, A. 2009. Kimia Farmasi Analisis. Pustaka Pelajar: Yogyakarta

Gates & C. Bruce . 1992. *Catalytic Chemistry*. Singapore: John Wiley and Sonc Inc.

Gupta SS, Bhattacharayya GK. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II), Ni(II) Ions on Kaolinite and Montmorillonite Surfaces from Aqueous Medium. *Journal of Enviromental Management*. 87:46-58

Hamdan, H. 1992. *Introduction to Zeolites : Synthesis, Characterozation and Modification.* UTM. Malaysia

Handoko, D.S.P. 2006. Mekanisme Reaksi Konversi Katalitik Jelantah Menjadi Senyawa Fraksi Bahan Bakar Cair dengan Katalis Ni/H_5-NZA dan Reaktor *Flow Fixe-Bed. Jurnal ILMU DASAR,* 7(1):42-51.

Hastuti Y.P., Djokosetyanto D., Permatasari I. 2012. Penambahan kapur CaO pada media bersalinitas untuk pertumbuhan benih ikan patin Pangasius hypopthalamus. Jurnal Akuakultur Indonesia. 11: 168-178.

Hendayana, K. Asep, AA. Sumarna, & S. Asep. 1994. *Kimia Analitik Instrumen Edisi Kesatu*. Semarang: IKIP Semarang Press.

Heraldy, E, Hisyam SW, dan Sulistiyono. 2003. Characterization and Activation of Natural Zeolite from Ponorogo. *Indonesian Journal Chemistry*, 3(2): 91-97

Hongping, H., Ray, F.L. & Jianxi, Z. 2004. Infrared study of $HDTMA^+$ intercalated montmorillonite. *Spectrochimia Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.

Husaini & T. Soenara. 2003. Modifikasi Zeolit Alam Asal Cikalong Jawa Barat dengan Hexadecil Trimetil Ammonia dan Uji Daya Serapnya terhadap Ion Sulfat dan Kromat. *Jurnal Zeolit Indonesia.* 2(1):15-23

Indrayani, 2003. *Adsorpsi Zat Warna Tekstil dengan Adsorben Sekam Padi*. Tugas Akhir II. Semarang: FMIPA UNNES

Jumaeri, Triastuti S., Wisnu S. 2016. Inovasi Pemurnian Garam (Natrium Klorida) menggunakan Zeolit Alam sebagai Pengikat Impuritas dalam Proses Kristalisasi. Prosiding SNPK 2016

Khopkar, S.M. 1984. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Universitas Indonesia Press: Jakarta

Kismolo, E., Nurimaniwathy, T. Suyatno. 2012. *Karakterisasi Kapasitas Tukar Kation Zeolit untuk Pengolahan Limbah B3 Cair*. Pusat Teknologi Akselerator dan Proses Bahan Batan. Yogyakarta

Lasmana, A., A. Mukhtar, & E. M. Tamboesai. n.d. *Adsorpsi Zat Warna Congo Red menggunakan Zaolit Alam Teraktivasi*. Riau: Universitas Riau

Lestari, D.Y. 2010. Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam dari Berbagai Negara. *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia.* Yogyakarta: Universitas Negeri Yogyakarta.

Li, Z., dan Bowman, R.S. 1997. *Counterion Effects on the Sorption of Cationic Surfactant and Chromate on Natural Clinoptilolite*. Environmental, Sci, Technology.

Lv, L., He, J., Wei, M. 2006. *Uptake Of Chloride Ion From Aqueous Solution by Calcined Layered Double Hydroxides: Equilibrium and Kinetic Study*. Water Resistance.

Lynam, M. M., Kilduff, J. E., & Weber, W. J. Jr. 1995. Adsorption of Pnitrophenol from Diluten Aquadeous Solution, *J.ChemEdu*. 72:80-84

Madejova, J. 2003. Review: *FTIR Techniques in Clay Mineral Studies*, Vibrational Spectroscopy. 31: 1-10

Manurung, R., R. Hasibuan, & Irvan. 2004. *Perombakan Zat Warna Azo Reaktif Secara Anaerob-Aerob*. e-USU Repository. Tersedia di www.researchgate.net

Niemantsverdiet, S. 1995. *Spectroscopy in Catalysis*. Jerman :Weinheim.

Ozcan, A. S., Edem, & Ozcon A. 2005. Adsorption of Acid Blue 193 From Aqueous Solution onto BTMA-Bentonite Colloid Surface. *Phsycochem En. Aspects*. 266:73-81

Poerwadio, A. D. dan Masduqi, A. 2004. Penurunan Kadar Besi oleh Media Zeolit Alam Ponorogo secara Kontinyu. *Jurnal Purifikasi*, 5(4):169-174

Prameswari, T., Eko B. S., Agung T. P. 2013. *Sintesis Membran Kitosan-Silika Abu Sekam Padi Untuk Dekolorasi Zat Warna Congo Red*. *Indonesian Journal of Chemical Science*. Semarang: FMIPA UNNES.

Pujaatmaka, A & M.T. Qodratillah. 2002. *Kamus Kimia*. Balai Pustaka, Jakarta

Pujiastuti, C., AFS. Yosep, V. Dimas. 2004. *Kajian Penurunan Kandungan Logam Zn dan Ni dalam Limbah Elekroplating dengan Sekam Padi*. Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses 2004 ISSN: 1411-4216

Saputra, R. 2006. *Pemanfaatan Zeolit Sintesis Sebagai Alternatif Pengolahan Limbah Industri.*

Sastrohamidjojo, H. 1992. *Spektroskopi Infra Merah.* Yogyakarta: Liberty

Setyowati, E. 1998. Uji Kemampuan Karbon Aktif Ampas Tebu dengan Aktivator ZnCl terhadap Fenol. *Tugas Akhir*. Jurusan Teknik Lingkungan Fakultas Teknik Sipil Pertanian-Institut Teknologi Surabaya

Sharma, P. & R. Tomar. 2011. Sorption behaviour of nanocrystalline MOR type zeolit for Th(IV) and Eu(III) removal from aqueous waste by batch treatment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 362: 144-56

Skoog, D.A., West, D. M. Dan Holler, F.J. 1992. *Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing*. Fort Worth. US

Soemirat, J. S. 2005. *Toksikologi Lingkungan*. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press

Sriatun. 2004. Sintesis Zeolit A dan Kemungkinan Penggunaannya sebagai Penukar Kation. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*.

Srihapsari, Dwita. 2006. *Penggunaan Zeolit Alam yang Telah Diaktivasi dengan Larutan HCl untuk Menjerap Logam-Logam penyebab Kesadahan Air*. Tugas Akhir II. Semarang: FMIPA UNNES.

Sugiyarto, K. H. 2004. *Kimia Anorganik II*. Jurusan Kimia FMIPA UNY

Sullivan, E.J., Bowman, R.S., dan Legeic, I.A. 2003. Sorption of Arsenate from Soil-Washing Lechate by Surfactant-Modified Zeolite. *Journal Environ*.

Suriawan, M. C. Vahindra, dan T. G. T. Nindia. 2010. Studi Hubungan Struktur Mikro dan Keaktifan Zeolit Alam Akibat Proses Pengasaman. *Jurnal Ilmiah Teknik Mesin Cakra.* 4(2): 129-131.

Treacy, M.M.J. & J.B. Higgins. 2007. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolits*. 5th ed. Amsterdam: Elsevier.

Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N., dan Filizova, L.D. 1992. *Natural Zeolites.* Ellis Horwood Ltd, England

U. Schemmert, J.Karger, J. Weitkamp. 1999. *Interference Microscopy as a Technique for Directly Measuring Intracrystalline Transport Diffusiom in Zeolites*. Microporous Mesoporous Mater.

Underwood, A.L. & Day, R.A. 2002. *Analisis Kimia Kuantitatif*. Edisi VI. Jakarta : Erlangga

Vimonses, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C. W. K. & Saint, C. 2009. Adsorption Of Congo Red by three Australian Kaolins. *Appl. Clay Sci*., 43 (3-4), 465-472

Wang, S., dan Peng Y. 2010. Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment. *Chemical Engineering Journal.* 156: 11-24

Wanto dan Soebagyo. 1979. *Proses Industri Kimia III.* Jakarta: Depdikbudnas

Wardani, H. W. 2009. Adsorpsi Zat Warna Tekstil *Erichrome Black T* dengan Menggunakan Serbuk Biji Kelor. *Thesis.* UNNES: Semarang

Weitkamp, J., dan Puppe, L. 1999. Catalysis and Zeolites: Fundamental and Applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Jerman.

Widhiati, I. A. G., Oka, R., & Yunita, A. 2010. Karakterisasi Keasaman dan Luas Permukaan Tempurung Kelapa Hijau (*Cocus nucifera*) dan Pemanfaatannya sebagai Biosorben Ion Cd^{2+}. *Jurnal Kimia*. 4(1): 7-14

Windsor, C. M. 1998. *Compututational Studies of Zeolite Catalysis*. Rev. Maret: 1 halaman.

Yahdiana. 2011. *Studi Degradasi Zat Warna Tekstil Congo Red Dengan Metode Fotokatalitik menggunakan Suspensi* TiO_2. Skripsi. Depok: FMIPA Universitas Indonesia

Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., Arab, L. 2012. *Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution by Uncalcined and Calcined MgNiAl LayeredDouble Hydroxide (LDHs)*. Chemical Engineering Journal 187:142-149