

# ADSORPSI ZAT WARNA TEKSTIL REACTIVE RED 141 PADA TANAH LIAT LOKAL ALAMI

## ADSORPTION OF REACTIVE RED 141 TEXTILE DYE ONTO NATURAL LOCAL CLAY

Nurulbaiti Listyendah Zahra<sup>1</sup>, Doni Sugiyana<sup>2</sup>, Suprihanto Notodarmojo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Teknik Lingkungan, Institut Teknologi Bandung, Jalan Ganesa 10, Bandung 40132, Indonesia  
E-mail: ftsl@bdg.itb.ac.id

<sup>2</sup>Balai Besar Tekstil, Jalan Jenderal Ahmad Yani No. 390 Bandung  
E-mail: texirdti@bdg.centrin.net.id

Tanggal diterima: 10 Oktober 2014, direvisi: 4 Nopember 2014, disetujui terbit: 18 Nopember 2014

### ABSTRAK

Dalam studi ini dipelajari kemampuan adsorpsi tanah liat lokal alami untuk menyisihkan warna pada larutan mengandung zat warna tekstil *Reactive Red 141* (RR 141). Tanah liat lokal alami yang diteliti sebagai alternatif adsorben yang murah dalam studi ini berasal dari daerah Arcamanik, Citatah dan Dago (Bandung, Indonesia). Aspek yang dipelajari meliputi pengaruh dosis adsorben, waktu kontak dan konsentrasi awal larutan zat warna. Mekanisme proses adsorpsi dievaluasi menggunakan model isotherm, kinetika dan parameter termodinamika. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa peningkatan efisiensi penyisihan warna dan penurunan kapasitas adsorpsi tanah liat terjadi pada dosis adsorben lebih tinggi dan konsentrasi awal zat warna lebih rendah. Dosis adsorben optimum untuk tanah liat Arcamanik, Dago dan Citatah dicapai pada dosis masing-masing sebesar 10 g/L; 10 g/L; dan 8 g/L, dengan penyisihan zat warna berturut-turut sebesar 65,9%; 65,9%; dan 76,6%. Waktu kesetimbangan adsorpsi RR 141 pada tanah liat Arcamanik dan Citatah dicapai pada 60 menit sedangkan pada tanah liat Dago tercapai pada 120 menit. Kinetika adsorpsi RR 141 pada seluruh tanah liat lokal yang diteliti sesuai dengan model *pseudo second order*. Data kesetimbangan adsorpsi RR 141 pada tanah liat Arcamanik paling baik digambarkan oleh model isotherm Freundlich sedangkan untuk tanah liat Citatah dan Dago paling baik digambarkan oleh model isotherm Langmuir. Nilai perubahan energi bebas pada tanah liat Arcamanik, Citatah dan Dago masing-masing sebesar -4,794; -7,048 dan -4,234 kJ/mol.

**Kata kunci:** adsorpsi, tanah liat lokal alami, zat warna tekstil, penyisihan warna.

### ABSTRACT

*The adsorption performance of natural local clay for color removal of aqueous solution containing Reactive Red 141 (RR 141) textile dye was carried out in this study. The natural local clays which investigated as alternative low cost adsorbents in this study were originated from Arcamanik, Citatah and Dago (Bandung, Indonesia). The investigated aspects consist of effect of adsorbent dosage, contact time and initial concentration of dye solution. The adsorption process mechanism was evaluated by using isotherm model, kinetic and thermodynamic parameter. Results of this study show that the increase of color removal efficiency and the decrease of clay adsorption capacity was found at higher adsorbent dosage and lower initial dye concentration. The optimized adsorbent dosage for of Arcamanik, Dago and Citatah clays were achieved at dosage of 10 g/L; 10 g/L; and 8 g/L respectively, with respective color removal as 65.9%; 65.9%; and 76.6%. The equilibrium time for adsorption of RR 141 was achieved by 60 minutes onto Arcamanik and Citatah clays and was achieved by 120 minutes onto Dago clay. Kinetic for adsorption of RR 141 onto all studied natural local clays fitted well with pseudo second order model. The adsorption equilibrium data of RR 141 onto Arcamanik clay was well described by Freundlich isotherm model, whereas Citatah and Dago clays were well described by Langmuir isotherm model. The changes of free energy of Arcamanik, Citatah and Dago clays were -4.794; -7.048 and -4.234 kJ/mol, respectively.*

**Keywords:** adsorption, natural local clay, textile dye, color removal.

### PENDAHULUAN

Salah satu permasalahan utama terkait sumber daya air saat ini dan akan semakin serius di masa mendatang adalah menurunnya ketersediaan

air bersih di tengah semakin tingginya tingkat pencemaran air akibat meningkatnya aktivitas manusia. Industri tekstil menduduki peringkat pertama dalam jumlah konsumsi air dan telah menjadi subjek berbagai penelitian dalam daur

ulang air limbah sebagai upaya konservasi sumber air.<sup>1</sup> Penggunaan air pada industri tekstil bervariasi dari 60 hingga 400 L/kg kain, tergantung pada jenis kain yang diproduksi.<sup>2</sup> Salah satu metode yang dapat dilakukan untuk menghemat sumber daya air adalah dengan melakukan daur ulang terhadap efluen instalasi pengolahan air limbah (IPAL) tekstil sehingga efluen tersebut dapat dimanfaatkan kembali dalam kegiatan industri.

Zat warna anionik *Reactive Red 141* (RR 141) merupakan salah satu zat warna yang secara umum digunakan oleh industri tekstil yang memproduksi benang dan kain akrilik dan katun di kawasan Bandung, Jawa Barat.<sup>3</sup> Aplikasi metoda pengolahan biologi pada IPAL industri tekstil masih menunjukkan adanya kandungan zat warna pada efluen IPAL. Salah satu penyebab masih adanya kandungan zat warna pada efluen IPAL dengan proses biologi adalah akibat struktur kimia dari pigmen organik sintetik pada zat warna yang sulit didegradasi secara biologi.<sup>4</sup> Zat warna organik yang digunakan pada proses pewarnaan tekstil harus memiliki stabilitas kimia dan fotolitik yang tinggi sehingga pengolahan efluen tekstil konvensional pada kondisi aerob tidak dapat mendegradasi zat warna tekstil tersebut.<sup>5</sup> Oleh karena itu dibutuhkan suatu metoda pengolahan lanjutan untuk menyisihkan zat warna tersebut.

Adsorpsi merupakan salah satu metode yang banyak digunakan pada pengolahan air limbah karena ekonomis, efektif dan desainnya sederhana. Selain itu adsorpsi dapat dianggap sebagai proses pengolahan yang efisien dalam mengolah air limbah karena murah dan mudah dalam operasinya. Karbon aktif merupakan salah satu adsorben yang efektif dan efisien, namun memerlukan biaya operasi yang relatif mahal.<sup>6,7</sup> Oleh karena itu berbagai penelitian dilakukan untuk mencari alternatif adsorben yang lebih ekonomis, diantaranya adalah tanah liat (*clay*). Penggunaan tanah liat dalam pengolahan limbah cair telah banyak mendapat perhatian, karena tanah liat merupakan bahan alami yang keberadaannya melimpah di alam, dapat ditemukan di berbagai negara dengan harga relatif murah.<sup>8</sup> Mineral tanah liat dalam tanah memerankan peran penting sebagai pembersih air alami karena dapat menyisihkan polutan melalui dua mekanisme, yaitu pertukaran ion (*ion exchange*) dan adsorpsi.<sup>9</sup>

Berbagai penelitian adsorpsi zat warna dengan menggunakan adsorben tanah liat yang telah diaktivasi dan dimodifikasi telah dilakukan.<sup>9,10</sup> Aktivasi dan modifikasi tanah liat sebagai adsorben memiliki kekurangan karena menyebabkan pengolahan air limbah menggunakan tanah liat menjadi tidak ekonomis dan kurang praktis. Dengan pertimbangan tersebut, pada penelitian ini digunakan tanah liat alami, yaitu tanah liat yang tidak mengalami proses aktivasi dan modifikasi

sehingga menjadi lebih ekonomis dan praktis dalam aplikasinya. Tanah liat lokal yang berasal dari Indonesia digunakan sebagai adsorben dalam studi ini, karena merupakan target penelitian yang belum banyak diteliti sebelumnya.

Studi terkait konstanta laju adsorpsi, kesetimbangan dan mekanisme adsorpsi zat warna RR 141 oleh tanah liat lokal penting untuk dilakukan karena dapat memberikan informasi dasar yang dibutuhkan dalam desain, operasi dan aplikasi skala pilot. Hasil penelitian ini diharapkan dapat membantu memberikan data pemanfaatan tanah liat lokal sebagai alternatif adsorben yang murah yang lebih baik, efektif dan efisien, dalam pengolahan efluen IPAL tekstil dalam rangka pemanfaatan ulang.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menyelidiki pengaruh tanah liat terhadap penyisihan warna dan perubahan kapasitas adsorpsi ditinjau dari beberapa aspek antara lain: dosis adsorben, waktu kontak dan konsentrasi awal larutan zat warna. Data hasil percobaan dianalisis melalui kesesuaian dengan beberapa model kinetika dan isoterm adsorpsi. Laju adsorpsi dievaluasi menggunakan model kinetika *pseudo first order*, *pseudo second order* dan difusi intrapartikel. Data percobaan isoterm dianalisis menggunakan model Langmuir, Freundlich dan Dubinin-Radushkevich. Selanjutnya konstanta kesetimbangan adsorpsi digunakan untuk menghitung nilai parameter termodinamika, yaitu perubahan energi bebas.

## METODE

### Bahan yang digunakan

Tanah liat alami yang digunakan dalam penelitian ini adalah tanah liat Arcamanik yang merupakan tanah endapan danau, tanah liat Citatah yang merupakan tanah pegunungan karst dan tanah liat Dago yang merupakan tanah pegunungan vulkanik (Gambar 1). Zat warna *Reactive Red 141* (RR 141) (Sigma Aldrich) digunakan dalam penelitian ini dengan struktur molekul seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Sebagai media larutan zat warna dalam penelitian ini digunakan air demineralisasi (Brataco). Berdasarkan hasil penelitian sebelumnya,<sup>3</sup> diperoleh data karakteristik tanah liat lokal yang digunakan dalam penelitian ini. Tanah liat Arcamanik mengandung 12,2% kaolinit, 20% montmorilonit, 36% muskovit, 6,1% albit dan 25,7% kristobalit. Tanah liat Citatah mengandung 18,9% kaolinit, 55,8% montmorilonit dan 25,3% kuarsa. Tanah liat Dago mengandung 11,3% kaolinit, 63,7% kuarsa dan 25% muskovit.

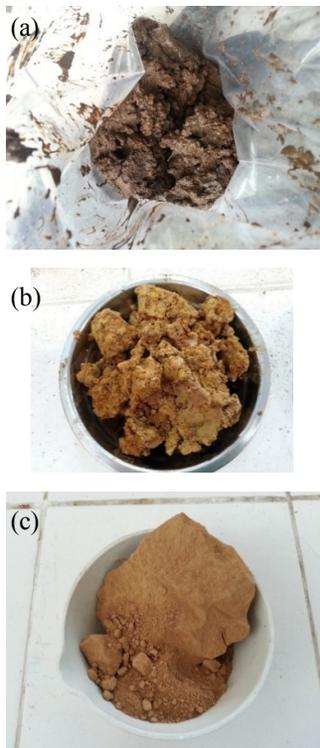
Sampel tanah dikeringkan pada suhu 105°C selama 24 jam untuk menghilangkan kadar air, selanjutnya digerus, dihaluskan dan diayak dengan menggunakan *MBT Sieveshaker AG-515* dengan ukuran saringan *mesh* 20 (850 µm), 40 (425 µm),

70 (212  $\mu\text{m}$ ) dan 100 (150  $\mu\text{m}$ ). Dalam seluruh percobaan, ukuran partikel tanah yang digunakan pada tanah Arcamanik, Citatah dan Dago berturut-turut adalah 425-212  $\mu\text{m}$  (mesh 40-70), 212-150  $\mu\text{m}$  (mesh 70-100) dan <150  $\mu\text{m}$  (mesh >100), kecuali pada percobaan variasi dosis tanah liat yang hanya menggunakan ukuran 425-212  $\mu\text{m}$  (mesh 40-70) pada semua jenis tanah liat.

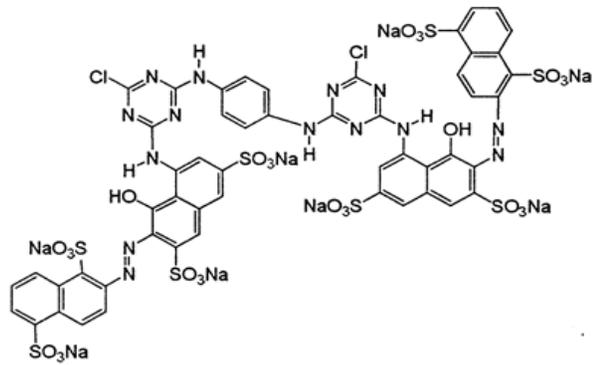
Larutan zat warna RR 141 diawali dengan pembuatan larutan induk, dengan melarutkan 100 mg bubuk zat warna dalam 1 liter aquadest. Konsentrasi larutan zat warna yang digunakan dalam percobaan dibuat melalui pengenceran larutan induk tersebut. Penentuan panjang gelombang maksimum dan pengukuran konsentrasi warna dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer *visible Thermo Scientific Spectronic 20+*.

### Percobaan adsorpsi

Seluruh percobaan adsorpsi dilakukan dengan sistem *batch* menggunakan erlenmeyer berisi 100 ml larutan zat warna pada pH asli larutan zat warna (pH=6) dan konsentrasi 2 mg/l, kecuali pada variasi konsentrasi awal. Konsentrasi zat warna yang digunakan dalam percobaan berdasarkan pada hasil ekivalensi absorbansi larutan zat warna dengan efluen IPAL pada spektrum sinar UV dan sinar tampak menggunakan spektrofotometer *UV-Visible Beckman DU650i*.



**Gambar 1.** Tanah liat lokal alami: (a) Arcamanik, (b) Citatah, (c) Dago.



**Gambar 2.** Struktur molekul *Reactive Red 141*

Setelah sejumlah tanah liat dimasukkan ke dalam larutan selanjutnya dilakukan pengadukan dengan menggunakan *shaker* pada kecepatan 100 rpm pada temperatur ruang (25-28°C). Percobaan pengaruh dosis adsorben terhadap adsorpsi RR 141 dilakukan dengan variasi dosis tanah liat pada rentang 0,5-20 g/L dengan pengadukan selama 120 menit. Pengaruh waktu kontak dan studi kinetika dilakukan dengan menggunakan dosis tanah liat 10 g/L dan variasi waktu kontak pada rentang 10-180 menit. Variasi konsentrasi awal larutan zat warna pada rentang 1-6 mg/L dengan dosis tanah liat 10 g/L dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi awal dan untuk menyelidiki isoterm adsorpsi. Pada percobaan konsentrasi awal tersebut, pengadukan dilakukan selama 60 menit untuk tanah Arcamanik dan Citatah, sedangkan untuk tanah Dago dilakukan selama 120 menit.

Setelah dilakukan pengadukan, tanah liat dipisahkan dari larutan melalui sentrifugasi dengan kecepatan 6000 rpm selama 30-40 menit yang dilakukan melalui dua tahapan. Pada tahap pertama, sentrifugasi pertama selama 15-20 menit, kemudian supernatan diambil dan dilakukan sentrifugasi kembali selama 15-20 menit. Pada tahap dua, supernatan dari tahap pertama diambil kemudian disaring menggunakan kertas saring *Whatman 42* (ukuran pori 2,5  $\mu\text{m}$ ) dengan bantuan pompa vakum. Terlebih dahulu dipastikan bahwa tidak ada penyerapan warna yang signifikan pada kertas saring. Konsentrasi supernatan dari sampel larutan hasil adsorpsi kemudian diukur dengan menggunakan spektrofotometer pada  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$  dengan menggunakan persamaan kalibrasi absorbansi terhadap konsentrasi (mg/L) yang didapatkan dari kurva kalibrasi. Kurva kalibrasi dibuat pada setiap percobaan. Jumlah zat warna yang di-sisihkan dan jumlah zat warna yang teradsorpsi per unit adsorben pada waktu tertentu ( $q_t$ ) dihitung berdasarkan rumus pada persamaan (1)-(2).<sup>11</sup>

$$\text{Penyisihan warna (\%)} = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = (C_i - C_t) \frac{V}{m} \quad (2)$$

Dengan

$q_t$  : kapasitas adsorpsi, mg/g,  
 $C_i$  : konsentrasi awal zat warna, mg/L  
 $C_t$  : konsentrasi zat warna pada waktu t, mg/L  
 $V$  : volume total larutan, L  
 $m$  : massa adsorben, g

Model kinetika yang diuji pada penelitian ini adalah *pseudo first order*, *pseudo second order* dan difusi intrapartikel seperti ditunjukkan pada persamaan (3)-(5).<sup>12</sup>

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \text{ dengan } K_2 q_e^2 = h \quad (4)$$

$$q_t = K_p t^{1/2} + C_i \quad (5)$$

Dengan

$K_1$  : konstanta *pseudo first order* ( $\text{min}^{-1}$ ),  
 $K_2$  : laju konstanta kesetimbangan adsorpsi *pseudo-second order* ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  
 $q_e$  kapasitas adsorpsi pada kesetimbangan ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  
 $q_t$  : kapasitas adsorpsi waktu t ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ),  
 $h$  : laju adsorpsi awal ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  
 $C$  : perpotongan (*intercept*),  
 $K_p$  : konstanta laju difusi intrapartikel ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{1/2}$ )

Deviasi standar normal  $\Delta q$  (%) ditentukan melalui persamaan (6).<sup>12</sup>

$$\Delta q (\%) = \sqrt{\frac{\sum [q_{eks} - q_{model}]^2}{n-1}} \times 100 \quad (6)$$

Dengan

$q_{eks}$  : nilai kapasitas adsorpsi eksperimental  
 $q_{model}$  : nilai kapasitas adsorpsi hasil perhitungan dari model  
 $n$  : jumlah titik data.

Data kesetimbangan adsorpsi dievaluasi menggunakan model isoterm Langmuir, Freundlich dan Dubinin-Radushkevich (D-R) seperti ditunjukkan pada persamaan (7)-(9).<sup>12</sup>

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (7)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (8)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \text{ dengan } E = \frac{1}{\sqrt{-2\beta}} \quad (9)$$

Dengan

$C_e$  : konsentrasi pada saat kesetimbangan (mg/L),  
 $q_e$  : kapasitas adsorpsi pada kesetimbangan (mg/g),  
 $q_m$  : kapasitas adsorpsi maksimum monolayer (mg/g)  
 $K_L$  : konstanta afinitas adsorpsi atau konstanta kesetimbangan (L/mg).  
 $K_F$  : konstanta Freundlich menyatakan tingkat adsorpsi (mg/g)  
 $1/n$  : konstanta Freundlich menyatakan faktor heterogenitas.  
 $B$  : konstanta yang berhubungan dengan energi adsorpsi per mol adsorbat ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ ),  
 $qm$  : kapasitas jenuh teoritik (mg/g)  
 $\varepsilon$  : potensial Polanyi ( $\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)$ )  
 $R$  : konstanta gas (8,314 J/mol.K)  
 $T$  : suhu mutlak (K)  
 $E$  : energi rata-rata mutlak (kJ/mol)

Perhitungan perubahan energi bebas dilakukan berdasarkan persamaan (10).<sup>13</sup>

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \text{ dengan } K_C = \frac{C_a}{C_e} \quad (10)$$

Dengan

$\Delta G^0$  : perubahan energi bebas (kJ/mol)  
 $K_C$  : konstanta kesetimbangan  
 $C_a$  : konsentrasi kesetimbangan RR 141 pada permukaan tanah liat (mg/L)  
 $C_e$  : konsentrasi kesetimbangan RR 141 pada larutan (mg/L)  
 $R$  : konstanta gas (8,314 J/mol.K)  
 $T$  : suhu mutlak (K)

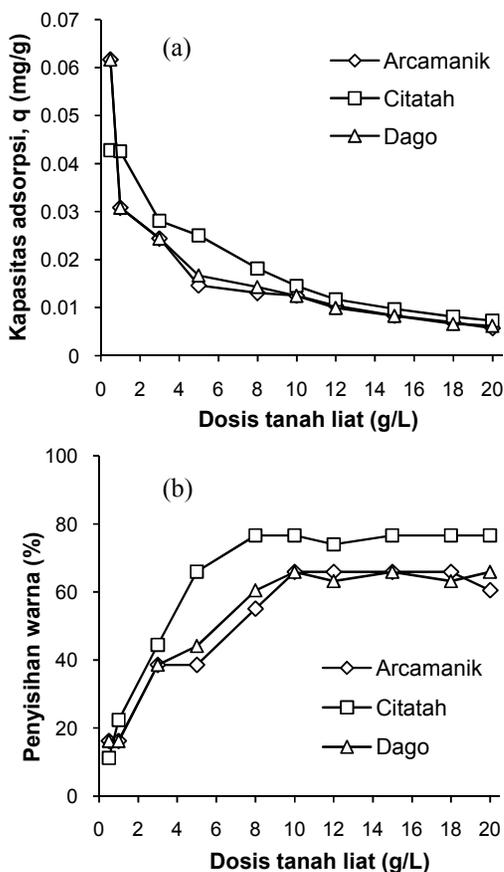
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengaruh dosis adsorben

Dari hasil percobaan pengaruh dosis adsorben sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3, diketahui bahwa semakin besar dosis tanah liat yang digunakan maka semakin besar efisiensi penyisihan warnanya. Namun teramat pada penggunaan dosis lebih besar dari 10 g/L pada tanah Arcamanik dan Dago serta dosis 8 g/L pada tanah Citatah, peningkatan persentase penyisihan warna terlihat tidak begitu signifikan. Pada dosis optimum tersebut, efisiensi penyisihan warna yang dicapai adalah sebesar 65,9%, 65,9% dan 76,6% berturut-turut untuk tanah liat Arcamanik, Dago dan Citatah. Hal yang sebaliknya terjadi pada kapasitas adsorpsi, yaitu semakin besar dosis adsorben maka semakin kecil kapasitas adsorpsinya. Hasil yang berlawanan pada pengaruh dosis tanah liat terhadap penyisihan warna dan kapasitas adsorpsi telah dilaporkan pula dalam beberapa studi sebelumnya.<sup>10,14,15</sup>

Peningkatan penyisihan warna dengan meningkatnya dosis tanah liat terjadi karena luas

permukaan spesifik menjadi lebih besar dan ketersediaan situs-situs adsorpsi yang lebih banyak. Pada dosis adsorben yang kecil, permukaan adsorben menjadi jenuh dengan zat warna sedangkan sisa konsentrasi zat warna dalam larutan masih besar sehingga penyisihan relatif kecil. Penurunan kapasitas adsorpsi untuk dosis adsorben yang lebih besar terjadi karena peningkatan jumlah mineral tanah liat menyebabkan terjadinya agregasi partikel sehingga terjadi penurunan luas permukaan dan peningkatan panjang jalur difusi. Selain itu dengan meningkatnya jumlah adsorben maka jumlah situs-situs jenuh per satuan massa adsorben menjadi berkurang, sehingga kapasitas adsorben pun berkurang.<sup>9</sup> Hasil percobaan awal menunjukkan bahwa penurunan konsentrasi warna ( $\ln C_0/C$ ) mengikuti pola linear terhadap fungsi penambahan waktu irradiasi. Hasil ini secara eksplisit mengindikasikan bahwa kinetika pseudo orde pertama memperlihatkan kesesuaian dan dapat dipergunakan dalam estimasi konstanta laju dekolonisasi dalam penelitian ini.



**Gambar 3.** Pengaruh dosis adsorben terhadap: a) kapasitas adsorpsi; b) penyisihan warna [pH 6, konsentrasi warna 2 mg/L, waktu kontak 120 menit].

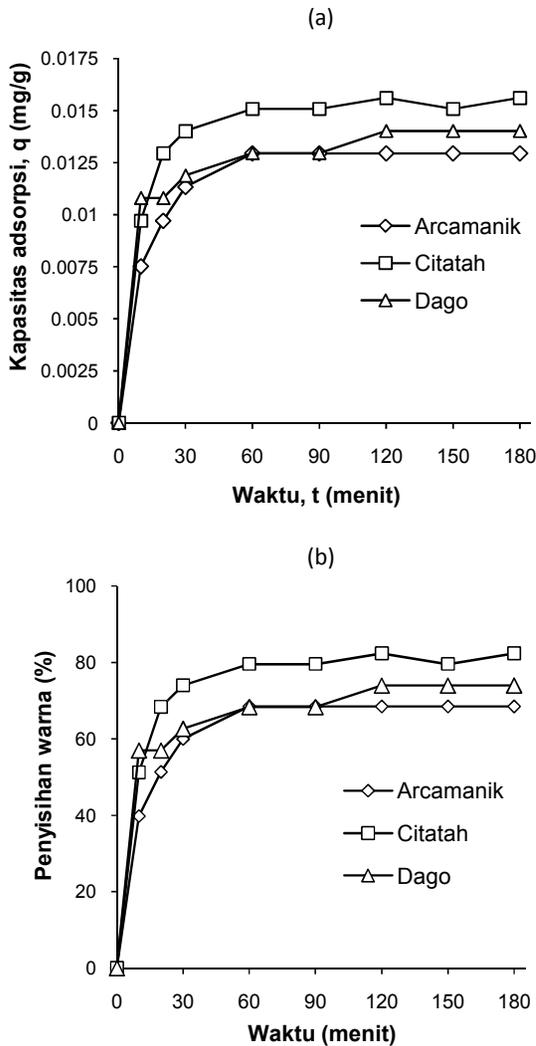
Efisiensi penyisihan warna yang dicapai oleh tanah liat Citatah dalam penelitian ini ternyata lebih

baik dibandingkan tanah liat Arcamanik dan Dago. Hal ini dipengaruhi oleh jenis tekstur tanah liat dan karakteristik kandungannya. Tanah liat Arcamanik dan Dago memiliki jenis tekstur yang sama, yaitu berlanau liat dengan persentase liat yang cukup besar. Jenis tanah berlanau liat ini relatif lebih mudah mengalami agregasi saat kontak dengan air sehingga terbentuk butiran-butiran tanah yang lebih besar sehingga partikel tanah yang awalnya berukuran kecil menjadi besar yang mengakibatkan luas permukaan spesifik menjadi lebih kecil.<sup>3</sup> Di sisi lain berdasarkan karakteristik kandungannya ternyata tanah liat Citatah didominasi oleh mineral montmorilonit. Berdasarkan Notodarmojo (2005), terjadinya muatan negatif pada mineral montmorilonit disebabkan oleh substitusi isomorfik yang menyebabkan muatan negatif relatif permanen sehingga adsorpsi warna tidak tergantung pada pH. Tanah liat Dago hanya mengandung kaolinit dan tidak mengandung monmorilonit sedangkan tanah liat Arcamanik mengandung monmorilonit namun tidak dominan, sehingga kemungkinan masih ada pengaruh dari mineral liat lainnya yaitu kaolinit. Muatan negatif pada kaolinit disebabkan oleh disosiasi dari gugus hidroksil yang terbuka sehingga kemampuan adsorpsinya dapat berkurang karena sifat muatannya tergantung pada pH.

#### Pengaruh waktu kontak

Grafik pengaruh waktu kontak antara adsorben dan adsorbat terhadap kapasitas adsorpsi tanah liat dan penyisihan warna ditunjukkan pada Gambar 4. Waktu kesetimbangan kapasitas adsorpsi dicapai oleh tanah liat Arcamanik dan Citatah pada menit ke-60 dan tanah liat Dago pada menit ke-120. Pada saat waktu kesetimbangan, efisiensi penyisihan warna untuk tanah liat Arcamanik, Citatah dan Dago tercapai masing-masing sebesar 68,5%, 79,6%, dan 73,9%. Pada waktu kesetimbangan tersebut, kapasitas adsorpsi yang dicapai oleh tanah liat Arcamanik, Citatah dan Dago masing-masing adalah sebesar 0,0129 mg/g, 0,0151 mg/g dan 0,014 mg/g.

Berdasarkan grafik pada Gambar 4, penyisihan warna terjadi dengan cepat pada tahap awal waktu kontak dan berangsur-angsur menurun seiring dengan bertambahnya waktu hingga tercapai kesetimbangan. Kecenderungan yang sama juga terjadi pada perubahan kapasitas adsorpsi seiring penambahan waktu kontak. Perubahan yang cepat pada tahap awal waktu kontak disebabkan karena ketersediaan situs aktif pada permukaan tanah liat relatif masih banyak. Melambatnya proses adsorpsi seiring bertambahnya waktu kontak, disebabkan karena situs-situs aktif pada tanah liat mulai ditempati oleh molekul zat warna sehingga proses adsorpsi menjadi kurang efisien dan menyebabkan terjadinya kesetimbangan proses adsorpsi-desorpsi.<sup>16</sup>



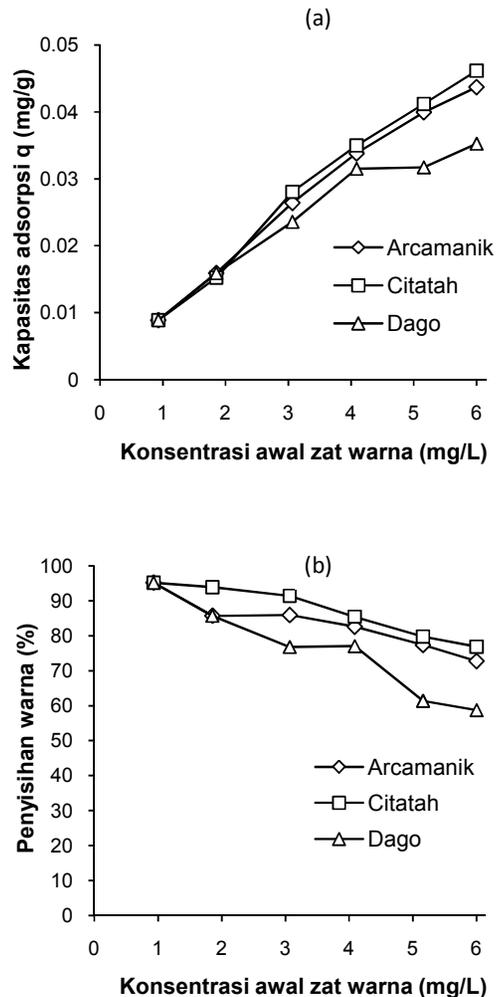
**Gambar 4.** Pengaruh waktu kontak terhadap: a) kapasitas adsorpsi; b) penyisihan warna [pH 6, konsentrasi warna 2 mg/L, dosis tanah liat 10 g/L]

**Pengaruh konsentrasi awal warna**

Seiring dengan meningkatnya konsentrasi awal zat warna, kapasitas adsorpsi semakin meningkat. Hal yang berlawanan teramati pada penyisihan warna, yaitu penyisihan warna semakin menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi awal zat warna seperti yang diperlihatkan pada Gambar 5. Proses adsorpsi sebanding dengan konsentrasi awal larutan karena gradien konsentrasi yang lebih tinggi mendorong terjadinya transfer massa antara larutan zat warna dan permukaan tanah liat. Selain itu jumlah tumbukan antara molekul zat warna dan adsorben juga meningkat sehingga meningkatkan adsorpsi.<sup>7</sup>

Permukaan adsorben mengandung sejumlah situs aktif per unit massa adsorben. Pada konsentrasi larutan yang lebih rendah, situs aktif yang tersedia berjumlah lebih banyak dibandingkan

situs aktif pada konsentrasi larutan yang lebih tinggi. Pada kondisi konsentrasi larutan yang rendah terdapat lebih banyak molekul zat warna yang teradsorpsi pada permukaan tanah liat yang menyebabkan penyisihan warna yang lebih besar.<sup>15</sup> Pada konsentrasi larutan yang lebih tinggi, molekul-molekul zat warna harus bersaing satu sama lain dalam menempati sejumlah situs-situs pengikatan yang terdapat pada permukaan tanah liat, sehingga mengakibatkan sejumlah molekul zat warna tidak ikut teradsorpsi dan tersisa pada larutan.<sup>15</sup> Hasil percobaan menunjukkan bahwa konsentrasi zat warna yang tersisa di larutan meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi awal larutan. Hal inilah yang menyebabkan efisiensi penyisihan warna lebih rendah pada konsentrasi awal larutan yang tinggi.



**Gambar 5.** Pengaruh konsentrasi awal warna terhadap: a) kapasitas adsorpsi; b) penyisihan warna [pH 6, dosis tanah liat 10 g/L, waktu kontak tanah liat Dago: 120 menit, waktu kontak tanah liat Arcamanik/Citatah: 60 menit].

**Kinetika adsorpsi**

Kinetika adsorpsi digunakan untuk memahami dan menyelidiki mekanisme proses yang mengontrol laju adsorpsi. Hal ini berguna untuk pemilihan kondisi operasi optimum.<sup>17</sup> Model kinetika yang diuji pada penelitian ini adalah *pseudo first order*, *pseudo second order* dan difusi intrapartikel. Persamaan-persamaan yang digunakan untuk ketiga model tersebut berturut-turut ditunjukkan pada persamaan (3)-(5).<sup>12</sup>

Untuk menentukan validitas dari suatu model kinetika digunakan parameter deviasi standar normal  $\Delta q$  (%).<sup>18</sup> Semakin kecil nilai  $\Delta q$  (%) dari model yang digunakan, menunjukkan bahwa model tersebut lebih baik menggambarkan kinetika adsorpsi adsorbat pada adsorben. Deviasi standar normal  $\Delta q$  (%) ditentukan melalui persamaan (6). Hasil perhitungan parameter kinetika dari ketiga model ditunjukkan pada Tabel 2.

Berdasarkan nilai koefisien determinasi ( $R^2$ ), diketahui bahwa adsorpsi zat warna RR 141 oleh tanah liat Arcamanik dan Citatah dapat digambarkan dengan baik oleh *pseudo first order* dan *pseudo second order*. Sedangkan adsorpsi oleh tanah liat Dago dapat digambarkan dengan baik oleh *pseudo second order* dan difusi intrapartikel. Dari Tabel 2 dapat diketahui bahwa nilai deviasi standar normal ( $\Delta q$ ) model dari *pseudo second order* dari tanah liat Arcamanik dan Citatah lebih kecil dari model *pseudo first order*. Berdasarkan perbandingan nilai deviasi standar normal dapat diambil kesimpulan bahwa model kinetika yang paling cocok untuk menggambarkan adsorpsi zat warna RR 141 oleh tanah liat lokal Arcamanik dan Citatah adalah model kinetika *pseudo second order*.

Untuk tanah liat Dago, nilai  $\Delta q$  dari model difusi intrapartikel lebih kecil dibandingkan dengan model *pseudo second order*. Sehingga ada kemungkinan difusi intrapartikel ikut berperan dalam adsorpsi zat warna RR 141 oleh tanah liat Dago. Namun, linearisasi dari  $q_t$  terhadap  $t^{1/2}$  untuk tanah liat dago tidak melewati titik asal, yaitu titik 0, sehingga difusi intrapartikel bukan satu-satunya proses pembatas laju adsorpsi zat warna RR 141 pada tanah liat Dago. Berdasarkan hal tersebut maka diketahui bahwa adsorpsi zat warna RR 141 pada tanah liat Dago lebih cocok digambarkan oleh

model kinetika *pseudo second order*.

Nilai parameter C pada model difusi intrapartikel untuk tanah liat Dago juga cukup kecil, yaitu hanya 0,01. Nilai perpotongan C memberikan suatu ide ketebalan lapisan batas, perpotongan yang lebih besar menunjukkan pengaruh lapisan batas lebih besar.<sup>18</sup> Dengan nilai C yang kecil maka lapisan batas memiliki pengaruh yang kecil pada adsorpsi zat warna RR 141 pada permukaan tanah liat Dago.

Mengacu pada Mahmud (2012), hampir sebagian besar model kinetika adsorpsi bahan organik cocok dengan model kinetika *pseudo second order* karena data adsorpsi untuk keseluruhan kisaran waktu kontak sebagian besar adalah adsorpsi dengan tingkat penyisihan kecil dan berlangsung lama. Pada proses adsorpsi yang menghasilkan penyisihan adsorbat yang kecil dan berlangsung lambat kemungkinan laju adsorpsinya dikontrol oleh adsorpsi kimia.

**Isoterm adsorpsi**

Studi kesetimbangan adsorpsi menggambarkan interaksi antara adsorben dan adsorbat yang dapat membantu dalam mendesain sistem adsorpsi.<sup>15</sup> Data kesetimbangan adsorpsi dievaluasi menggunakan model isoterm Langmuir, Freundlich dan Dubinin-Radushkevich (D-R). Persamaan – persamaan yang digunakan untuk ketiga model tersebut berturut-turut ditunjukkan pada persamaan (7)-(9).<sup>12</sup>

Seperti halnya pada model kinetika, untuk menentukan validitas dari model isoterm digunakan pula parameter deviasi standar normal  $\Delta q$  (%). Hasil perhitungan parameter model isoterm adsorpsi dari ketiganya diperlihatkan pada Tabel 3. Berdasarkan nilai koefisien determinasi ( $R^2$ ), deviasi standar normal ( $\Delta q$ ) dan karakteristik tanah liat, model isoterm yang paling sesuai untuk menggambarkan adsorpsi zat warna RR 141 pada tanah liat Arcamanik adalah model isoterm Freundlich. Hasil yang sama juga dilaporkan oleh Dwipayani, 2013, pada adsorpsi zat organik limbah cair tekstil oleh tanah liat tersebut. Data kesetimbangan adsorpsi zat warna RR 141 oleh tanah liat Citatah dan Dago dapat digambarkan dengan baik oleh model isoterm Langmuir.

**Tabel 2.** Konstanta model kinetika adsorpsi

Tanah liat	<i>Pseudo first order</i>			<i>Pseudo second order</i>				Difusi Intrapartikel			
	K (min <sup>-1</sup> )	$\Delta q$ (%)	R <sup>2</sup>	K (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\Delta q$ (%)	h (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>p</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>1/2</sup> )	C (mg/g)	$\Delta q$ (%)	R <sup>2</sup>
Arcamanik	0,068	16,767	0,991	12,422	5,895	0,002	0,999	0,0005	0,008	11,883	0,711
Citatah	0,083	17,019	0,988	13,318	4,604	0,003	0,999	0,0004	0,011	10,120	0,675
Dago	0,024	394,945	0,726	10,958	6,984	0,002	0,999	0,0004	0,010	4,417	0,929

**Tabel 3.** Konstanta model isoterm adsorpsi

Tanah liat	Langmuir				Freundlich				Dubinin-Radushkevich				
	q <sub>m</sub> (mg/g)	KL (L/mg)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	1/n	K <sub>F</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	Δq (%)	q <sub>m</sub> (mol/g)	β (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	R <sup>2</sup>	E (kJ/mol)	Δq (%)
Arcamanik	0,054	2,315	0,954	23,222	0,469	0,036	0,969	10,298	30,917	0,188	0,969	1,630	11,540
Citatah	0,053	4,032	0,994	5,475	0,467	0,043	0,967	12,276	35,470	0,187	0,967	1,634	19,516
Dago	0,038	3,468	0,984	21,443	0,353	0,027	0,969	10,091	4,275	0,141	0,969	1,880	40,558

Berdasarkan hasil tersebut diketahui bahwa tanah liat Arcamanik memiliki permukaan yang heterogen sedangkan tanah liat Citatah dan Dago memiliki permukaan yang lebih homogen. Hal ini sesuai dengan kandungan mineral dari tanah liat tersebut. Tanah Arcamanik kandungan mineralnya lebih beragam sedangkan tanah Citatah dan Dago lebih homogen, yaitu masing-masing didominasi oleh montmorilonit (55,8%) dan kuarsa (63,7%).

Kesesuaian model isoterm Freundlich dengan tanah liat Arcamanik menunjukkan kemungkinan bahwa zat warna RR 141 teradsorpsi secara multilapis (*multilayer*) pada permukaan tanah liat sedangkan kecocokan isoterm Langmuir dengan tanah liat Citatah dan Dago menunjukkan kemungkinan bahwa zat warna RR 141 teradsorpsi secara lapis tunggal (*monolayer*) pada permukaan tanah liat. Dengan kecocokan tersebut diketahui juga bahwa tanah liat Citatah dan Dago memiliki situs-situs identik yang distribusinya homogen pada permukaannya dan energi adsorpsi pada permukaannya seragam.<sup>20</sup>

Pada persamaan kesetimbangan adsorpsi, jika nilai 1/n (konstanta Freundlich) kurang dari 1 maka proses adsorpsi berlangsung dengan baik melalui adsorpsi secara fisik.<sup>18</sup> Hal ini didukung oleh nilai energi adsorpsi rata-rata (E) pada model isoterm Dubinin-Radushkevich. Ketiga tanah liat memiliki nilai E kurang dari 8 kJ/mol. Jika harga E < 8 kJ/mol maka proses adsorpsi terjadi secara fisik dan bila harga E antara 8-16 kJ/mol maka proses adsorpsi terjadi secara kimia melalui pertukaran ion.<sup>12</sup>

**Parameter termodinamika**

Pada penelitian ini, parameter termodinamika yang dievaluasi adalah perubahan energi bebas (ΔG<sup>0</sup>). Perhitungan perubahan energi bebas dilakukan berdasarkan persamaan (10).<sup>13</sup> Hasil perhitungan perubahan energi bebas ditunjukkan oleh Tabel 4. Secara umum perubahan energi bebas untuk pro-ses adsorpsi secara fisik berada pada rentang antara -20 hingga 0 kJ/mol dan adsorpsi secara kimia berkisar antara -80 hingga -400 kJ/mol.<sup>12</sup> Nilai negatif menunjukkan bahwa proses terjadi secara spontan. Nilai perubahan energi bebas pada ketiga tanah liat berada pada rentang 0 hingga -20 kJ/mol yang berarti bahwa proses adsorpsi zat

warna RR 141 oleh ketiga tanah liat lokal terjadi secara fisik.

Berdasarkan hasil analisis isoterm kesetimbangan dan perhitungan termodinamika, diketahui bahwa kemungkinan proses adsorpsi zat warna RR 141 oleh ketiga tanah liat lokal alami terjadi secara fisik sedangkan hasil analisis kinetika lebih mengacu kepada proses adsorpsi kimia. Notodarmojo, 2005, menyebutkan bahwa gaya-gaya yang mengikat ion atau molekul kontaminan dalam proses adsorpsi antara lain gaya fisika, gaya dan proses kimia serta gaya elektrostatik. Gaya-gaya tersebut tidak selalu bekerja secara sendiri-sendiri, pada umumnya ketiga gaya penyebab adsorpsi tersebut bekerja secara bersama-sama atau berurutan.

**Tabel 4.** Nilai perubahan energi bebas

Tanah Liat	Arcamanik	Citatah	Dago
Kc	12,433	16,873	11,221
ΔG (kJ/mol)	-4,794	-7,048	-4,234

**KESIMPULAN**

Hasil percobaan variasi dosis adsorben menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi tanah liat menurun sedangkan efisiensi penyisihan warna meningkat seiring dengan meningkatnya dosis tanah liat. Namun hasil yang berlawanan diperoleh pada percobaan variasi konsentrasi awal larutan zat warna. Penyisihan optimum RR 141 dengan konsentrasi zat warna 2 mg/L untuk tanah liat Arcamanik dan Dago dicapai pada dosis 10 g/L sedangkan untuk tanah Citatah pada dosis 8 g/L, dengan hasil berturut-turut sebesar 65,9%, 65,9%, dan 76,6%. Waktu kesetimbangan adsorpsi zat warna RR 141 oleh tanah liat Arcamanik dan Citatah dicapai pada menit ke-60 sedangkan tanah liat Dago pada menit ke-120.

Kinetika adsorpsi zat warna RR 141 pada ketiga tanah liat lokal mengikuti model *pseudo second order*. Data kesetimbangan adsorpsi zat warna RR 141 pada tanah liat Arcamanik paling baik digambarkan oleh model isoterm Freundlich sedangkan untuk tanah liat Citatah dan Dago paling baik digambarkan oleh model isoterm Langmuir. Berdasarkan kinetika dan kesetimbangan adsorpsi

serta perubahan energi bebas dapat disimpulkan bahwa proses adsorpsi melibatkan kedua mekanisme baik fisik maupun kimia. Mekanisme utama dalam proses adsorpsi memerlukan penelitian lebih lanjut dengan analisis terhadap pengaruh temperatur dan interaksi tanah liat dengan zat warna.

## PUSTAKA

- <sup>1</sup> Tekoglu, O. dan Ozdemir, C., (2010). Wastewater of textile industry and its treatment processes. *Journal BALWOIS – Ohrid, Republic of Macedonia*.
- <sup>2</sup> Yusuf, R.O dan Sonibare, J. A., (2004). Characterization of textile industries effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. *Global Nest : The Int. J*, 6(3), 212-221.
- <sup>3</sup> Zahra, N.L., (2014). *Studi mekanisme zat warna tekstil C.I Reactive Red 141 pada tanah liat lokal alami*, Tesis Program Magister, Institut Teknologi Bandung.
- <sup>4</sup> Wong, P. W., Teng, T. T. dan Zuaridah, M., (2003). Removal of disperse dye and reactive dye by coagulation – flocculation method, *J.School of Industrial Technology*, University of Science, Malaysia.
- <sup>5</sup> Carmen, Z dan Daniela, S., (2012). Textile organic dyes – characteristics, polluting effects and separation/elimination procedures from industrial effluents – A critical overview, *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, InTech.
- <sup>6</sup> Achmad, A., Kassim, J., Suan, T. K., Amat, R. C. dan Seey, T. L., (2012). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of direct dye onto a novel green adsorbent developed from uncaria gambir extract, *Journal of Physical Science*, 23(1), 1-13.
- <sup>7</sup> Dos Santos, O. A., Castelli, C.Z., Oliveira, M.F., Neto, A. F. dan Silva, M. G. C., (2013). Adsorption of synthetic orange dye wastewater in organoclay, *Chemical Engineering Transaction*, 32, 307-312.
- <sup>8</sup> Khenifi, A., Bouberka, Z., Sekrane, F., Kameche, M. dan Derriche, Z., (2007). Adsorption study of an industrial dye by an organic clay. *Adsorption*, 13, 149-158.
- <sup>9</sup> Sarma, G. K., Sen Gupta, S. dan Bhattacharyya K. G., (2011). Methylene blue adsorption on natural and modified clays. *Separation Science and Technology*, 46, 1602-1614.
- <sup>10</sup> Bhattacharyya, K. G., SenGupta, S., dan Sarma, G.K., (2013). Kinetics, equilibrium isotherms and thermodynamics of adsorption of Congo Red onto natural and acid treated kaolinite and montmorillonite, *Desalination and Water Treatment*, 1-13.
- <sup>11</sup> Zheng, H., Wang, Y., Zheng, Y., Zhang, H., Liang, S. dan Long, M., (2008). Equilibrium, kinetic and thermodynamic studied on the sorption of 4-hydroxyphenol on Cr-bentonite, *Chemical Engineering Journal*, 143, 117-123.
- <sup>12</sup> Ozcan, A., Oncu A, M. dan Ozcan, A. S., (2005). Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 277, 90-97.
- <sup>13</sup> Sahoo, S., Uma, Banerjee, S. dan Sharma, Y. C., (2013). Application of natural clay as potential adsorbent for the removal of a toxic dye from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*.
- <sup>14</sup> Gunay, A., Ersoy, B., Dikmen, S. dan Evcin, A., (2013). Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of Basic Blue 16 adsorption by montmorillonite clay. *Adsorption*, 19, 757-768.
- <sup>15</sup> Rehman, M. S., Munir, M., Ashfaq, M., Rashid, N., Nazar, M. F., Danish, M. et al., (2013). Adsorption of brilliant green dye from aqueous solution onto red clay. *Chemical Engineering Journal*, 228, 54-62.
- <sup>16</sup> Errais, E., Duplay, J., Elhabiri, M., Khodja, M., Ocampo, R., Baltenweck-Guyot, R. dan Darragi, F., (2012). Anionic RR 120 dye adsorption onto raw clay : surface properties and adsorption mechanism. *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 402, 69-78.
- <sup>17</sup> Meroufel, B., Benali, O., Benyahia, M., Benmoussa, Y. dan Zenasni, M. A., (2013). Adsorptive removal of anionic dye from aqueous solutions by Algerian kaolin : characteristics, isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *J. Mater. Environ. Sci*, 4 (3), 482-491.
- <sup>18</sup> Mahmud (2012). *Analisis dan karakterisasi bahan organik alami (BOA) air gambut dan mekanisme penyisihan BOA menggunakan tanah lempung gambut (TLG) sebagai adsorben dan koagulan*, Disertasi Program Doktor, Institut Teknologi Bandung.
- <sup>19</sup> Dwipayani, A. R., (2013). *Penggunaan tanah liat sebagai adsorben dan coagulant aid dalam pengolahan limbah cair tekstil*, Tesis Program Magister, Institut Teknologi Bandung.
- <sup>20</sup> Alkan, M., Celikcapa, S., Demirbas, O. dan Dogan, M., (2004). Removal of Reactive Blue 221 and Acid Blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite, *Dyes and Pigments*, 65, 251-259.
- <sup>21</sup> Notodarmojo, S. (2005). *Pencemaran tanah dan air tanah*. Penerbit ITB, Bandung.

