

PENGARUH MORDAN SINTESIS DARI LIMBAH KALENG TERHADAP DAYA IKAT DAN LAJU LEPAS ZAT WARNA METHYL VIOLET OLEH SERAT KAIN

Jaslin Ikhsan, Endang Widjajanti LFX, Sunarto

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Yogyakarta

Jl. Colombo No. 1 Yogyakarta

email: jikhsan@unv.ac.id, jaslinikhsan@gmail.com

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan: daya ikat atau kemampuan maksimal kain untuk mengikat zat warna *methyl violet* (MV), laju lepas zat warna *methyl violet* oleh kain karena pencucian, dan pengaruh penambahan mordan hasil sintesis terhadap daya ikat dan laju lepas tersebut. Kondisi optimum pewarnaan yaitu suhu, pH dan waktu kesetimbangan reaksi (waktu kontak) selalu dikendalikan. Data daya ikat dikumpulkan melalui eksperimen *isotherm*, dan data laju lepas diperoleh dari eksperimen pelepasan. Eksperimen *isotherm* dilakukan dengan mengukur konsentrasi *methyl violet* yang terikat oleh kain pada berbagai konsentrasi *methyl violet* yang ditambahkan, pada kondisi optimum, yaitu suhu 30 °C, pH 10 dan waktu kontak 10 menit. Eksperimen pelepasan dilakukan dengan mengukur konsentrasi *methyl violet* yang terlepas dari ikatan kain karena pencucian. Data daya ikat dianalisis dengan persamaan *Isotherm Langmuir* dan *Freundlich*, sedangkan data laju lepas dianalisis dengan menggunakan persamaan laju reaksi *Lagergren*. Hasil analisis menunjukkan bahwa ikatan terjadi melalui ikatan hidrogen, dan dengan melepaskan proton. Daya ikat direpresentasikan oleh persamaan *isotherm Freundlich*, dimana penambahan mordan mempengaruhi daya ikat, dengan tetapan daya ikat k_1 sebesar masing-masing $2,45 \times 10^{-8}$ dan $1,75 \times 10^{-8}$ M MV/g kain untuk ikatan tanpa dan dengan mordan. Penambahan mordan juga berpengaruh nyata terhadap laju lepas, dimana pelepasan menjadi 2 kali lebih lambat. Ini ditunjukkan oleh besarnya tetapan laju reaksi pelepasan yang keduanya berorder dua pseudo dengan harga tetapan laju k_2 masing-masing 2103,039 dan 1013,958 $\text{g mmol}^{-1} \text{menit}^{-1}$.

Kata kunci: daya ikat, laju lepas, *methyl violet*, persamaan *isotherm*, persamaan *Lagergren*

Abstract

This study aims to determine: the binding capacity of cloth toward methylene violet (MV) dye, the rate of release of methyl violet from cloth due to washing, and the effect of the addition of the mordant to the binding capacity and the rate of release. pH, temperature, and equilibrium time were always maintained in all experiments. Data of binding capacity were collected by isotherm experiments and performed by measuring the concentration of methyl violet bound by cloth at various added-concentrations of methylene violet. Collected data were analyzed with a Langmuir and Freundlich isotherm equations. Data of release rate were collected by measuring the concentration of free methylene violet dye in solution due to washing as a function of time. The release data were analyzed using the Lagergren rate equation. The analysis showed that bonding between methylene violet and cloth occurs with releasing protons and via hydrogen bonds. Binding capacity was represented by the Freundlich isotherm equation on which the capacity was decreased by the addition of mordant, with represented by the constants of k_1 , 2.45×10^{-8} and 1.75×10^{-8} M MV per gram of cloth, respectively. The addition of mordant also decelerated doubly the release of MV from cloth due to washing whose constants k_2 were 2103.039 and 1013.958 $\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$, respectively.

Keywords: *binding capacity, fading rate, methylene violet, isotherm equation, Lagergren equation*

PENDAHULUAN

Methyl violet (MV) merupakan zat warna sintetik yang banyak dimanfaatkan dalam industri, seperti industri tekstil, kulit, plastik, kosmetik, farmasi, kertas, dan printing. Usaha atau industri tersebut berada dalam jumlah banyak di berbagai daerah, termasuk di Yogyakarta. Oleh karena itu, limbah buangan zat warna MV dapat berada dalam jumlah besar pula yang berpotensi terdistribusi ke dalam air yang dikonsumsi oleh manusia dan makhluk hidup. Limbah zat warna sintetik seperti MV ini dapat menjadi polutan yang berbahaya karena struktur senyawa sintetiknya yang berukuran besar dan stabil, dan tidak mudah terdegradasi. Oleh karena itu, sisa buangan MV perlu diupayakan untuk ditanggulangi atau dikurangi karena dapat membahayakan kehidupan manusia dan makhluk hidup lainnya. Upaya penanggulangan dapat dimulai dengan menggunakan jumlah MV yang tepat untuk pewarnaan dan memperkuat ikatan MV terhadap serat kain.

Pembuangan zat warna dapat terjadi manakala penambahannya untuk suatu reaksi dalam suatu proses industri berlebihan atau secara stoikiometrik melebihi jumlah mol yang dibutuhkan pereaksi lain untuk menghasilkan produk yang diinginkan. Fakta ini sangat mungkin terjadi dalam proses industri karena tidak sedikit para

pelaku industri tersebut melakukan penambahan tanpa melakukan perhitungan yang benar. Penambahan zat warna MV secara berlebihan di dalam pewarnaan kainakan terbuang ke lingkungan dan menjadi polutan lingkungan air yang sangat berbahaya. Oleh karena itu, kemampuan ikat maksimal serat kain terhadap zat warna metil violet atau daya ikat kain terhadap metil violet menjadi informasi yang penting untuk diketahui karena berbagai alasan, di antaranya menjaga lingkungan air dan kesehatan dan menekan biaya produksi karena tidak menyia-nyiakan zat warna.

Pembuangan zat warna MV hasil industri pewarnaan tekstil juga dapat terjadi ketika ikatan antara MV dan serat kain kurang kuat. Lemahnya ikatan tersebut dapat diindikasikan dengan tingkat kelunturan kain karena pencucian. Di dalam praktiknya, industri pewarnaan tekstil biasa menambahkan mordan sebagai penguat ikatan antara serat kain dan zat warna. Penambahan mordan diasumsikan dapat meningkatkan afinitas zat warna terhadap serat kain sehingga diharapkan mampu meningkatkan kekuatan ikatan. Oleh karena itu, tingkat pelepasan zat warna dari serat kain perlu ditentukan untuk mempelajari pengaruh penambahan mordan terhadap tingkat kelunturan tersebut. Tingkat kelunturan ini diteliti melalui pengukuran laju lepas MV

dari ikatan serat kain. Laju lepas dapat diukur melalui penghitungan jumlah mol MV yang terlepas dari serat kain karena pencucian sebagai fungsi waktu.

Laju lepas MV diteliti dalam penelitian ini secara kinetika melalui penghitungan order reaksi pelepasan dan penetapan konstanta laju lepas. Semakin besar konstanta laju lepas, maka semakin besar pula tingkat kelunturan MV dari serat kain. Beberapa model untuk menggambarkan laju ikat atau laju lepas suatu senyawa oleh suatu permukaan pengikat telah dilaporkan. Pemodelan tersebut dilakukan dengan menggunakan persamaan laju *Lagergren pseudo-first-order* atau *pseudo-second-order*, untuk menentukan order reaksi dan laju reaksi berdasarkan kapasitas ikatan suatu pengikat (Reddy, 2006; Sivaprakash, 2009; Renugadevi, 2011; Krishna dan Swamy, 2012).

Mordan yang biasa ditambahkan dalam proses pewarnaan tekstil adalah tawas, yang dalam istilah kimia disebut kalium alumunium sulfat $K_2Al_2(SO_4)_3$. Menilik penyusun senyawanya, tawas ini dapat disintesis dari berbagai sumber alumunium, termasuk di dalamnya kaleng bekas minuman, karena kaleng tersebut mengandung alumunium dalam jumlah yang relatif besar, 6-15% (Manurung dan Ayuningtyas, 2010). Pemanfaatan kaleng buangan ini tentu sangat positif karena dapat mendaur ulang salah satu

sumber sampah yang tidak cepat terdegradasi dan jumlahnya sangat signifikan. Fakta ini sungguh masuk akal karena kaleng sebagai pengemas minuman ini mudah dibawa dan tidak mudah pecah, sehingga lebih favorit bagi konsumen. Oleh karena itu produsen memproduksi dalam jumlah yang dominan dan bahkan mampu menggeser botol kaca kemasan.

Penelitian ini menggunakan mori sebagai sampel karena mori adalah serat kain yang belum terwarnai. Penelitian ini dilaksanakan dengan tujuan utama untuk menentukan (1) waktu efektif dalam pewarnaan serat kain, (2) reaksi pengikatan MV oleh serat kain, (3) kemampuan maksimal kain untuk mengikat MV, (4) order reaksi pelepasan, (5) konstanta laju reaksi pelepasan, dan (6) pengaruh mordan hasil sintesis dari limbah kaleng terhadap order dan laju reaksi pelepasan MV oleh serat kain.

METODE PENELITIAN

Subjek penelitian ini adalah zat warna MV, serat kain, dan mordan hasil sintesis dari limbah kaleng minuman, sedangkan objek penelitiannya adalah pengaruh mordan hasil sintesis terhadap daya ikat serat kain terhadap MV dan pengaruh mordan sintesis terhadap laju lepas MV dari serat kain.

Data dikumpulkan melalui (1) eksperimen pengikatan sebagai fungsi pH,

(2) kinetika pengikatan tanpa atau dengan penambahan mordan hasil sintesis, (3) eksperimen daya ikat serat kain terhadap MV, dan (4) eksperimen laju pelepasan. Semua eksperimen tersebut dilakukan pada suhu 30 °C.

Eksperimen pengikatan sebagai fungsi pH dilaksanakan untuk menentukan pH optimum pengikatan. Langkah eksperimen dilakukan dengan mengadopsi langkah eksperimen adsorpsi tepi yang sudah dilakukan oleh Ikhsan dkk. (2005). Kain morilembut dan halus hasil potongan seberat 2 g direndam dalam 400 mL larutan yang berisi $2,5 \times 10^{-5}$ M MV dengan atau tanpa penambahan 2 g mordan. Sistem tersebut diaduk dengan *magnetic stirrer* secara berkelanjutan dan pH dipertahankan 4. Setelah pengadukan 30 menit, 10 mL sampel diambil dan dipusingkan (*centrifuge*). Filtratnya dianalisa dengan spektrofotometer UV-Vis untuk konsentrasi MV sisa. Perbedaan konsentrasi awal dan sisa MV merupakan jumlah MV yang terikat oleh kain pada pH 4. pH sistem dinaikkan menjadi 5 dengan meneteskan 0,1 M larutan KOH, dan diaduk selama 10 menit, kemudian sampel diambil lagi, dipusingkan, dan filtratnya dianalisa untuk konsentrasi MV sisa. Pengambilan sampel dan pengukuran MV sisa dilanjutkan pada pH 6, 7, 8, 9 dan 10. pH dimana terjadi pengikatan MV dalam jumlah maksimal ditentukan sebagai pH optimum.

Kinetika pengikatan dilakukan untuk menentukan waktu optimal kontak pengikatan yang efektif. Langkah eksperimen kinetika diadopsi dari eksperimen kinetika yang sudah dilakukan oleh Ikhsan dkk. (2005). Serat kain yang telah dipotong-potong sampai halus dimasukkan ke dalam 400 mL $2,5 \times 10^{-5}$ MMV dengan atau tanpa penambahan 2 g mordan. pH campuran dipertahankan pada pH 5. Campuran tersebut selanjutnya diaduk selama 10 menit, dan sampel diambil, dipusingkan (*centrifuge*), kemudian filtratnya diukur untuk konsentrasi MV sisa dengan spektrofotometer UV-Vis. Campuran tetap diteruskan diaduk secara berkelanjutan dan setelah pengadukan selama 20 menit, 30 menit, 45 menit, 60 menit dan dilanjutkan terus dengan selisih waktu 15 menit sampai 330 menit. Setiap waktu yang dipilih, sampel diambil dan dianalisa seperti pada sampel sebelumnya. Perbedaan konsentrasi awal dan sisa MV merupakan jumlah MV yang terjerap oleh serat kain. Perbedaan data antara yang ditambahkan dan yang tidak ditambahkan mordan kalium aluminium sulfat merupakan data pengaruh mordan pada kinetika ikatan. Waktu kontak efektif adalah waktu kinetika yang memberikan pengikatan MV dalam jumlah paling tinggi.

Eksperimen daya ikat serat kain terhadap MV baik tanpa maupun dengan

penambahan 2 g mordan dilakukan dengan mengadopsi langkah eksperimen *isotherm* pada proses adsorpsi, seperti yang dilaporkan oleh Ikhsan dkk. (2005). Larutan 400 mL yang berisi 2 gram serat kain mori dan 2 g mordan diaduk pada pH 10 selama 20 menit. Satu mL 0,001 M larutan stok zat warna (yang pHnya disesuaikan, pH 10) ditambahkan ke dalam larutan tersebut. Setelah pengadukan selama 10 menit dengan tetap menjaga pH 10, 10 mL sampel diambil dan *dicentrifuge*. Satu mL volum larutan stok MV ditambahkan lagi, diaduk selama 10 menit lagi, dan 5 mL sampel diambil dan *dicentrifuge*, dan begitu seterusnya dengan penambahan stok MV berturut-turut adalah 3, 3, 6, dan 6 mL. Semua sampel hasil *centrifuge* dianalisa untuk konsentrasi MV sisa. Jumlah mol KOH yang ditambahkan untuk mempertahankan pH 10 di eksperimen daya ikat ini dicatat sebagai jumlah proton yang dilepaskan dalam proses pengikatan MV oleh serat kain. Data yang diperoleh dari eksperimen ini dimodel dengan persamaan *isotherm* untuk menemukan pola ikatan dan tetapan ikatan k_1 sebagai indikator daya ikat kain terhadap MV.

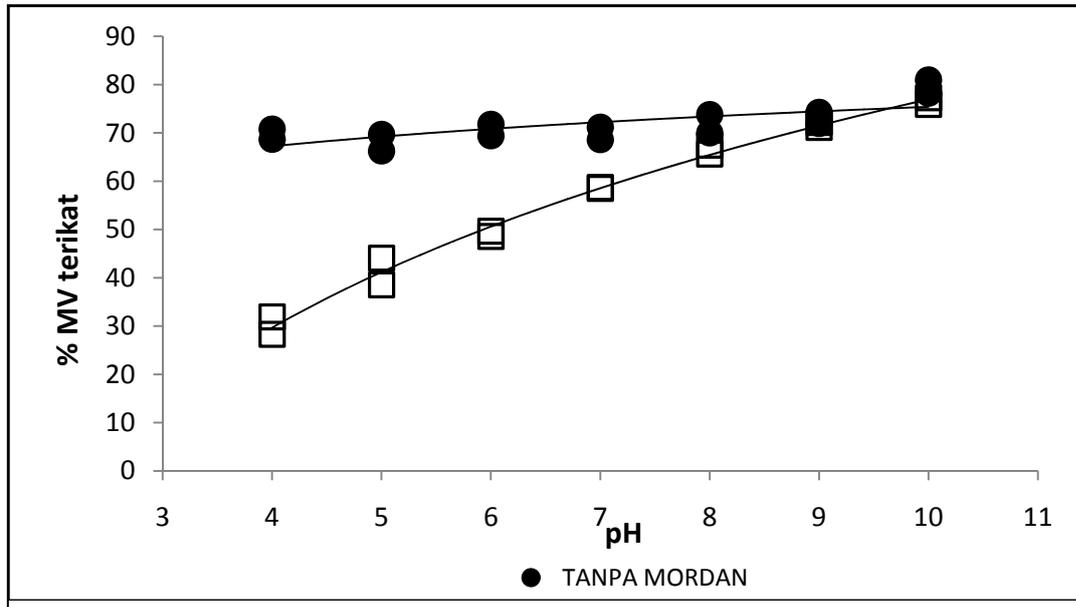
Eksperimen laju pelepasan dilakukan terhadap serat kain mori yang telah mengikat MV baik tanpa maupun dengan adanya mordan pada pH optimal. Konsentrasi MV yang terikat oleh kain tersebut diketahui. Kain tersebut dikeringkan

di udara terbuka selama 3 hari, dan setelah benar-benar kering, kain dilarutkan dalam 400 mL aquades dan diaduk secara kontinyu, serta pH dipertahankan konstan pada pH 6. Setelah 0,5 jam, 10 sampel diambil, *dicentrifuge* dan diukur konsentrasi MV yang terlepas. Eksperimen laju pelepasan dilanjutkan dengan mengaduk larutan dan mengambil 10 mL sampel setelah 1; 1,5; 2; 3; 4; 5; 6; 24; 25; 26; 27; 28; 29; 30; dan 48 jam. Semua sampel diukur dengan UV-Visible untuk menentukan banyaknya MV yang terlepas dari ikatan kain. Data ini dianalisa dengan persamaan laju *Lagergren* untuk menentukan order reaksi dan tetapan laju pelepasan, k_2 .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Mekanisme Pengikatan Zat Warna *Methyl Violet* oleh Serat Kain

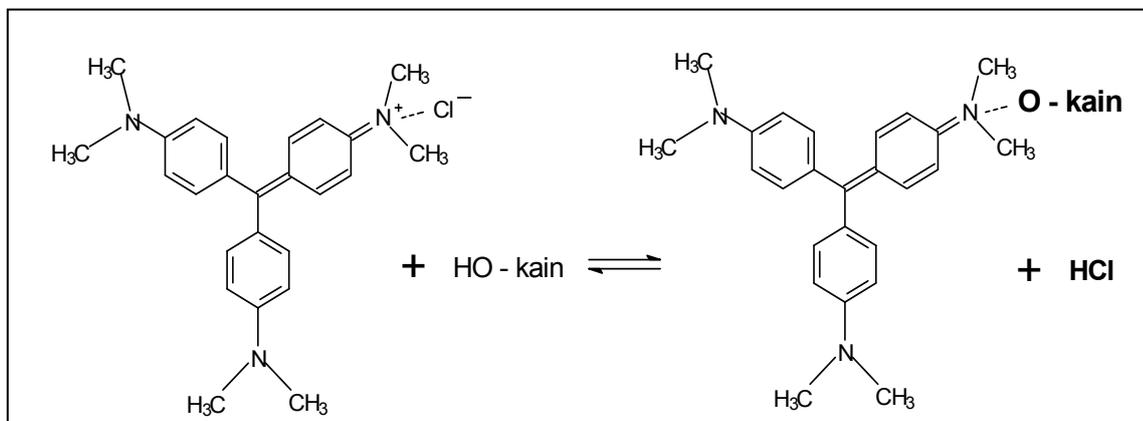
Persentase MV yang terikat oleh serat kain pada berbagai pH dari 4 sampai 10 ditunjukkan oleh Gambar 1, yang menunjukkan bahwa MV yang terikat oleh serat kain tanpa adanya mordan adalah relatif tetap sekitar 70% pada suhu 30 °C. pH tidak berpengaruh signifikan pada ikatan antara MV dan serat kain tanpa adanya mordan. Tetapi dengan adanya mordan, banyaknya MV yang terikat oleh serat kain dipengaruhi oleh pH. Semakin tinggi pH, semakin besar persentase MV yang terikat.



Gambar 1. Pengaruh pH pada Ikatan $2,5 \times 10^{-5}$ M Zat Warna MV oleh Serat Kain Tanpa dan Dengan Adanya Mordan Sintesis

Zat warna MV mengandung gugus fungsional klorida yang potensial bereaksi dengan ion H^+ dari serat kain. Hasil reaksi ini adalah kompleks MV-kain dan produk sisa HCl, sehingga reaksi pengikatan ini melepaskan proton (Gambar 2). Berdasarkan eksperimen daya ikat yang mempertahankan harga pH (pH 10), pH

campuran reaksi selalu turun dan OH^- harus ditambahkan untuk mempertahankan harga pH. Berdasarkan analisis data, banyaknya proton yang dilepaskan oleh reaksi ikatan MV - kain adalah $2,87 \text{ mol } H^+$ (tanpa mordan) dan $7,79 \text{ mol } H^+$ (dengan mordan) di setiap pengikatan 1 mol MV (Tabel 1).



Gambar 2. Reaksi MV dan Serat Kain secara Elektrostatis Melepaskan Proton

Tabel 1. Proton Stoikiometrik (χ) dalam Pengikatan Zat Warna MV

	Mol proton (mol proton dilepas per mol MV terikat)
Tanpa Mordan	2,87
Dengan Mordan	7,79

Ditemukannya jumlah mol proton sebagai hasil reaksi sama dengan 2,87 kali jumlah mol reaktan zat warna tidak sejalan dengan reaksi di atas. Namun berdasarkan pola ikatan yang secara analogis dapat diterangkan melalui persamaan Freundlich (Gambar 3), menunjukkan bahwa ada keterlibatan energi ikatan yang tidak homogen antar gugus fungsional yang bereaksi. Ini menunjukkan adanya ikatan lain yang terlibat. Pertama, karena adanya koagulasi senyawa kompleks, dimana MV

yang telah terikat menarik senyawa MV lain. Kedua, selain gugus Cl^- di dalam zat warna MV, terdapat dua ion atom nitrogen lain di setiap senyawa MV yang masing-masing memiliki *lone-pair electron* yang juga reaktif dan siap berikatan hidrogen dengan atom hidrogen dari gugus OH kain. Ilustrasi mekanisme reaksi tersebut diberikan oleh Gambar 4.

Pola ikatan Freundlich didasarkan pada plot persamaan:

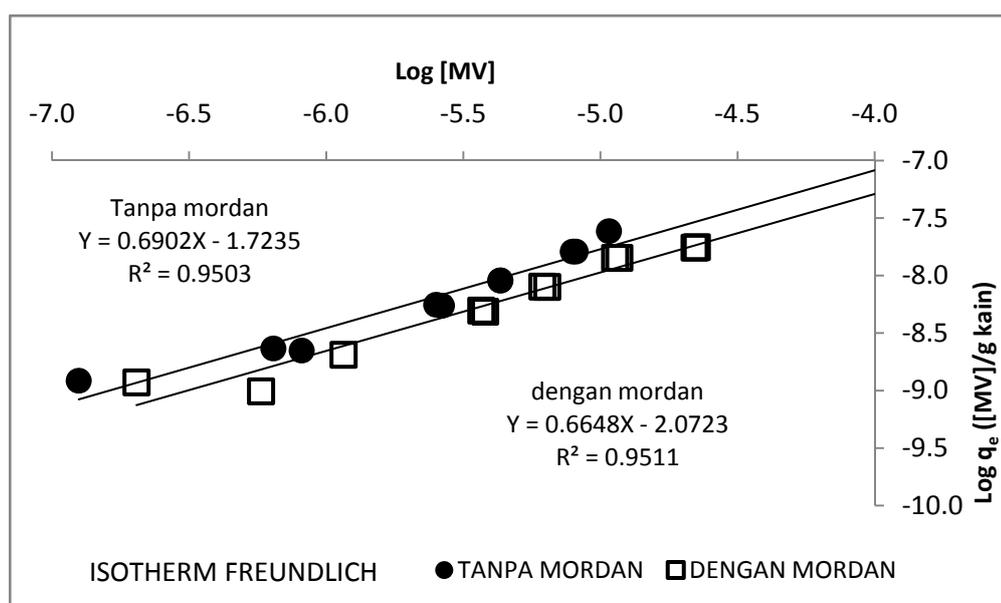
$$\text{Log } q_e = \text{Log } K + \frac{1}{n} \text{log } C_e \quad (1)$$

Dimana

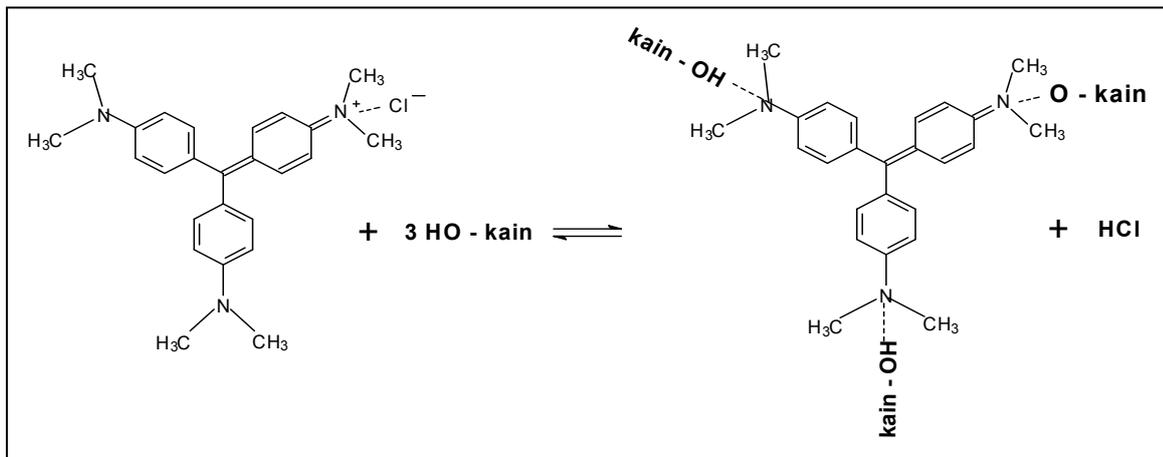
q_e : konsentrasi MV terikat per g kain (M/g kain)

C_e : konsentrasi MV dalam larutan setelah dipengikatan

K dan n : konstanta yang tergantung pada suhu



Gambar 3. Pola Ikatan MV dan Serat Kain Mengikuti Persamaan Freundlich

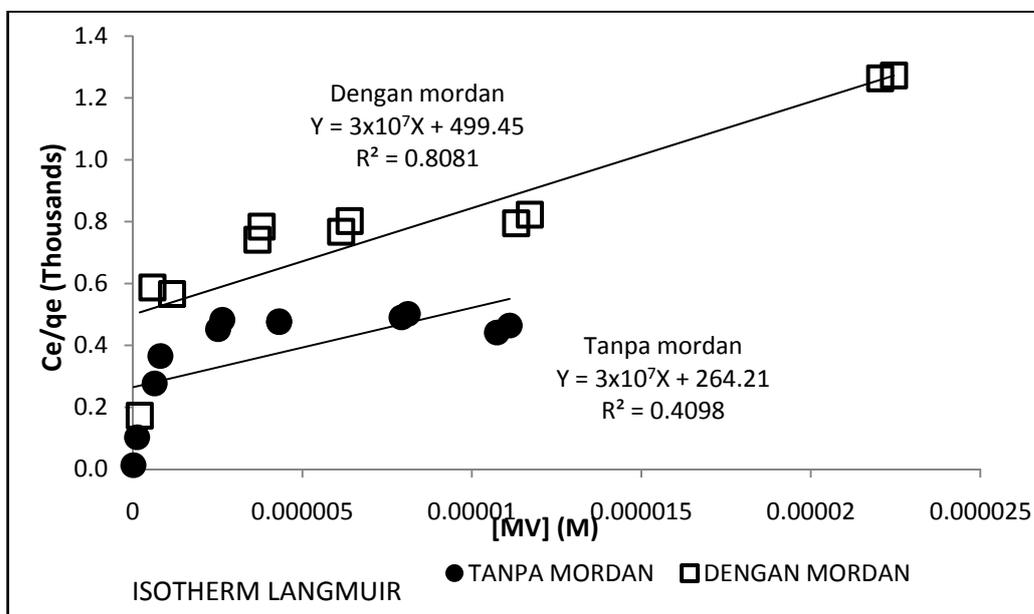


Gambar 4. Pola Ikatan MV dan Serat Kain yang *Multibonding*, Mengikuti Persamaan Freundlich

K merupakan fungsi energi dari suatu ikatan dan suhu (Okeola *et al.*, 2010), indikator kapasitas ikatan (Dada *et al.*, 2012), dan harganya tidak memiliki satuan (Bowman, 1982).

Mekanisme reaksi antara zat warna MV dan serat kain terbukti tidak mengikuti

persamaan Langmuir (Gambar 5). Asumsi Langmuir dalam hal ini diartikan terjadinya ikatan satu tingkat dimana saat Cl^- dari senyawa MV telah berikatan, tidak terjadi ikatan lanjutan atau ikatan lain. Jadi mekanisme reaksi yang melibatkan dua



Gambar 5. Pola Ikatan MV dan Serat Kain Tidak Mengikuti Persamaan Langmuir

gugus aktif dari senyawa MV dalam berikatan dengan serat kain dapat diterima.

Persamaan Langmuir dituliskan sebagai berikut:

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

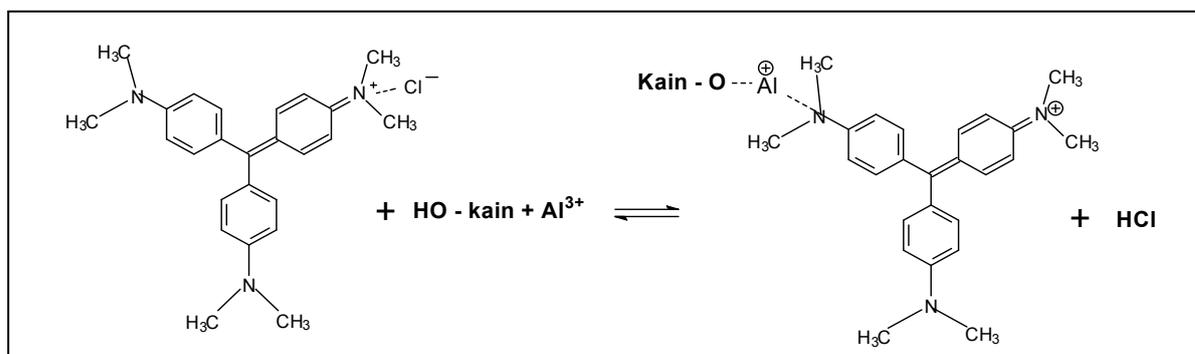
Dengan q_m adalah jumlah molekul MV yang dapat diikat per gram serat kain, yang membentuk satu tingkat reaksi pengikatan (mol/g).

Penambahan mordan berpengaruh pada jumlah MV yang terikat oleh serat kain dan proton stoikiometrik. Pada pH rendah mordan dapat menekan jumlah MV yang terikat oleh kain karena kompetisi (Gambar 6), tetapi pada pH tinggi pengaruh tersebut berkurang. Alumunium yang bersifat amfotir di pH rendah akan bermuatan positif dan secara signifikan berkompetisi dengan gugus-gugus aktif nitrogen MV untuk atom oksigen kain yang telah terdeprotonasi, dan mengurangi jumlah MV yang terikat oleh serat kain. Namun, pada pH tinggi alumunium cenderung dalam Aluminat anionik, $Al(OH)_4^-$ yang dapat terkoordinasi oleh molekul air.

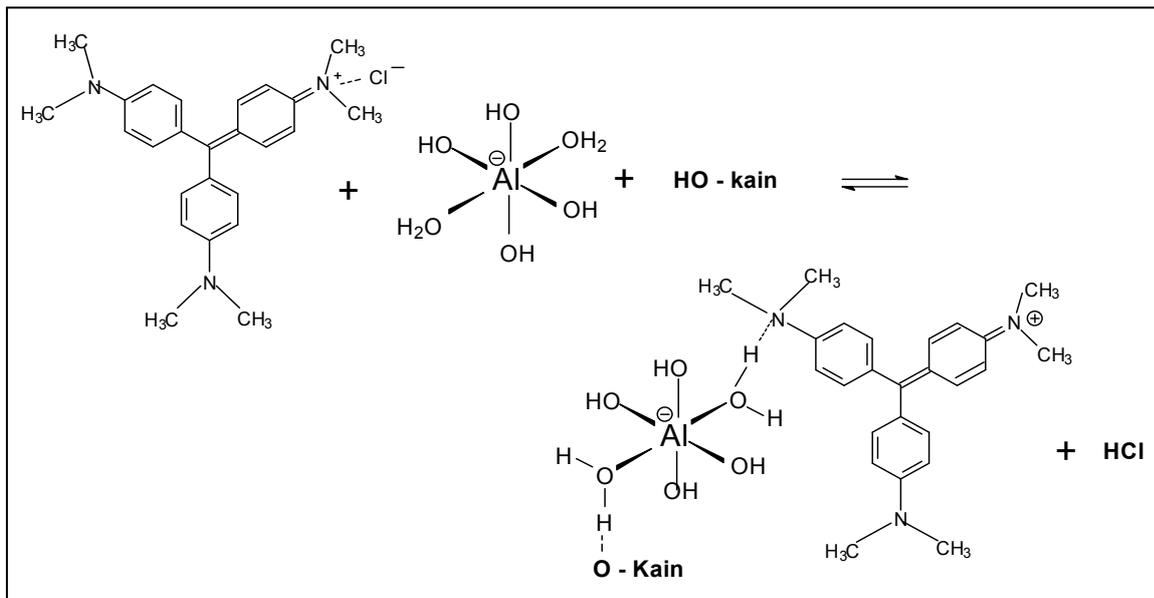
Molekul air tersebut dapat membentuk ikatan hidrogen dengan atom nitrogen MV dan sekaligus dengan atom oksigen dari serat kain yang telah terdeprotonasi di pH tinggi dengan produk samping HCl. Ilustrasi pengikatan ini diberikan oleh Gambar 7. Dengan mekanisme ini, keberadaan mordan dimungkinkan melepaskan lebih banyak proton dalam proses pengikatan, yang dalam eksperimen ditemukan sekitar 2,5 kali lipat (Tabel 1).

Pengaruh Mordan Sintesis terhadap Daya Ikat Zat Warna *Methyl Violet* oleh Serat Kain

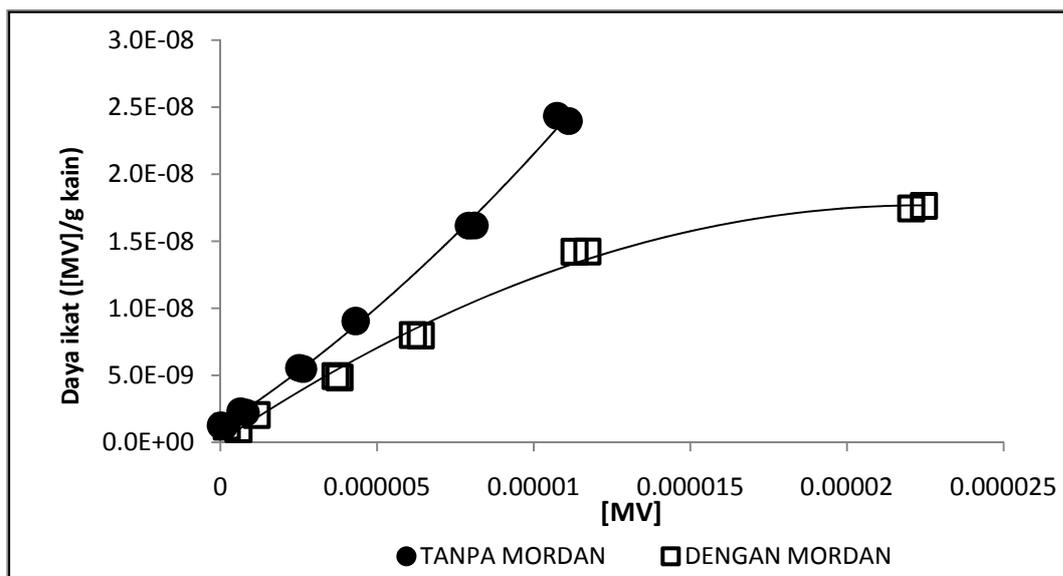
Penentuan daya ikat diteliti melalui pengukuran konsentrasi MV manakala konsentrasinya dinaikkan secara teratur pada pH dan suhu tetap (Gambar 8). Daya ikat, yaitu kemampuan maksimal serat kain untuk mengikat zat warna MV diteliti pada pH 10, pH di mana terjadi pengikatan maksimal (Gambar 1). Dari semua harga pH yang teramati, pengikatan MV oleh serat kain lebih sedikit jumlahnya saat dilakukan penambahan mordan. Akibat penambahan



Gambar 6. Reaksi Pengikatan MV oleh Kain dengan Adanya Mordan pada pH Rendah



Gambar 7. Reaksi Pengikatan MV oleh Kain dengan Adanya Mordan pada pH Tinggi



Gambar 8. Pengaruh Konsentrasi MV pada Daya Ikat Zat Warna MV oleh Serat Kain Tanpa dan Dengan Adanya Mordan Sintesis

mordan, perbedaan jumlah MV yang terikat semakin kecil, jika pH semakin besar. Pada pH 10, terdapat perbedaan jumlah MV terikat yang sangat kecil, sehingga perbedaan daya ikatnya pun tidak sangat signifikan. Besarnya harga daya ikat kain tanpa penambahan dan

dengan penambahan mordan sintesis ditunjukkan dalam Tabel 2. Oleh karena itu, dalam praktik pewarnaan, berapapun pH medium pewarnaan yang dikondisikan, penggunaan zat warna MV seharusnya lebih kecil saat mordan ditambahkan. Karena ketidakpedulian pada

Tabel 2. Daya Ikat Serat Kain terhadap MV

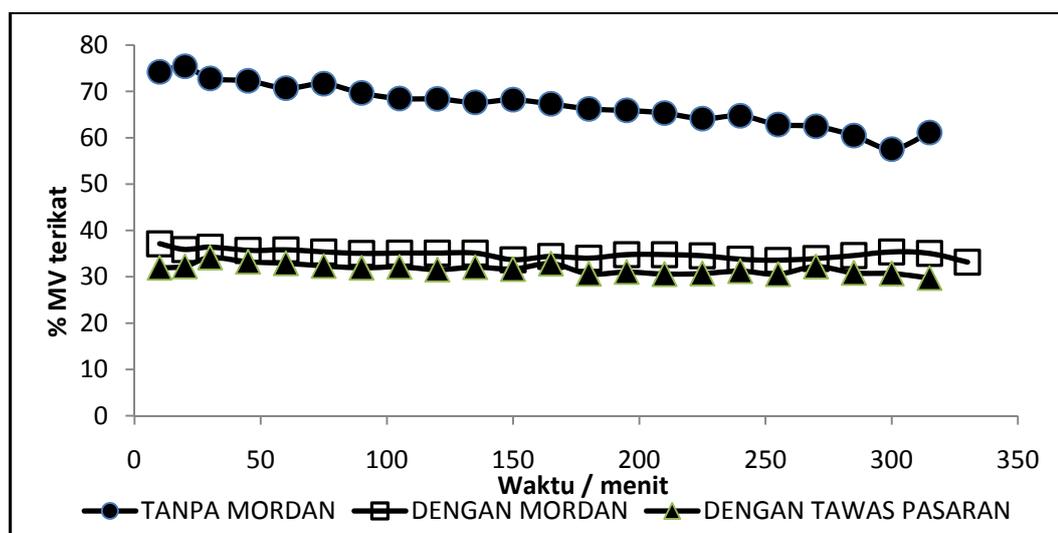
	Persamaan Regresi Freundlich	R ²	Tetapan k_1	Daya Ikat ([MV] /g kain)
Tanpa Mordan	$Y = 0.690X - 1,72$	0,9503	0.01890	$2,45 \times 10^{-8}$
Dengan Mordan	$Y = 0,665X - 2,07$	0,9511	0.00847	$1,75 \times 10^{-8}$

jumlah zat warna MV yang digunakan dalam pewarnaan beresiko membuang residu bahan kimia berbahaya yang akhirnya secara akumulatif dapat menimbulkan penyakit pada konsumen di lingkungan sekitarnya.

Pengaruh Mordan Sintesis terhadap Laju Lepas Zat Warna Methyl Violet oleh Serat Kain

Eksperimen laju lepas diawali dengan eksperimen pengikatan pada waktu kontak yang optimum. Eksperimen pengikatan pada berbagai harga pH (Gambar 1) dilakukan untuk menentukan konsentrasi MV yang terikat oleh serat kain untuk kemudian diteliti kinetika pelepasannya dan dihitung

laju lepasnya. Eksperimen kinetika ikatan untuk menentukan waktu kontak sebagai variabel waktu kesetimbangan yang memberikan reaksi maksimal pada pengikatan MV oleh kain. Hasil eksperimen waktu kontak diberikan pada Gambar 9. Gambar 9 menunjukkan bahwa ikatan antara MV dan serat kain terjadi dalam waktu yang sangat singkat. Dari durasi waktu kontak 10 menit hingga 320 menit, tidak terjadi perubahan jumlah MV yang terikat oleh serta kain. Oleh karena itu, eksperimen pengikatan dilakukan dengan waktu kontak 10 menit. Ini mengindikasikan bahwa pewarnaan kain seyogyanya dilakukan dalam waktu yang



Gambar 9. Waktu Kontak antara MV dan Serat Kain pada pH 5

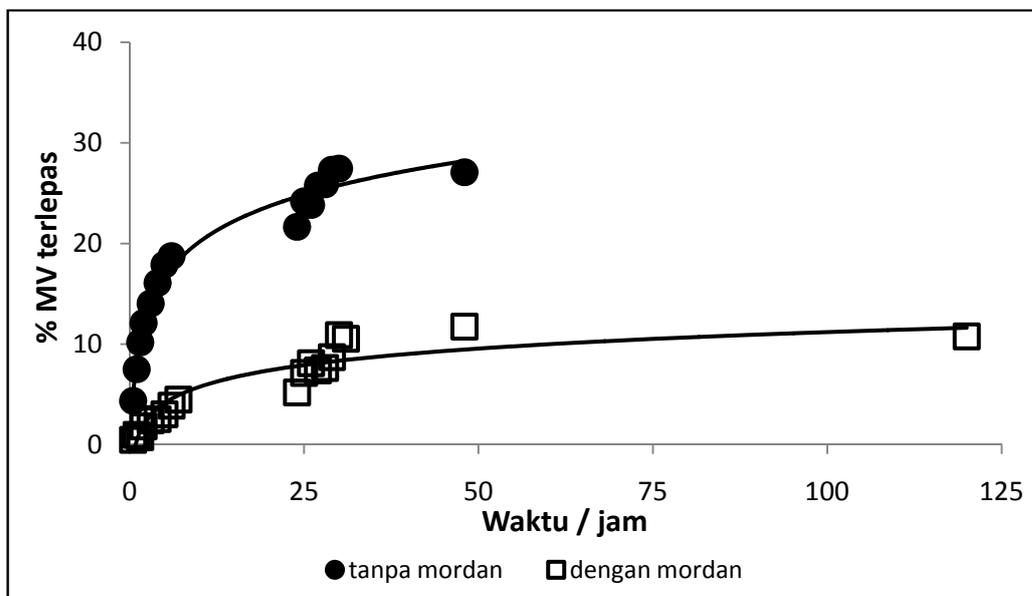
singkat, tidak perlu menunggu yang lama agar dapat efisien.

Gambar 9 juga menunjukkan bahwa mordan hasil sintesis dari kaleng memiliki sifat yang mirip dengan mordan tawas yang dijual di pasaran. Keduanya pada pH 5 dapat mengurangi jumlah MV yang terikat oleh serat kain dengan persentase yang tidak berbeda secara signifikan.

Eksperimen kinetika pelepasan dilakukan untuk mengetahui seberapa cepat kelunturan zat warna MV dari serat kain. Eksperimen ini dilakukan pada pH 6, suatu pH di mana pencucian sering dilakukan, dan suatu pH natural di mana pH tidak perlu disesuaikan saat eksperimen ini akan dilakukan, kecuali untuk mempertahankan pH saat proses eksperimen berlangsung. Banyaknya persentase MV yang terlepas

sebagai akibat dari pencucian dan waktu pencucian diberikan pada Gambar 10. Gambar 10 tersebut menunjukkan bahwa keberadaan mordan hasil sintesis dapat menekan kelunturan secara signifikan.

Untuk menjelaskan tingkat kelunturan atau laju lepas zat warna MV dari serat kain dilakukan pemodelan terhadap data kinetika pelepasan dengan menggunakan Persamaan laju Lagergren. Laju lepas dikaitkan dengan durasi waktu pemutusan ikatan dan pelepasan suatu senyawa, yang merupakan suatu proses menyeluruh tentang konsentrasi awal, akhir, dan waktu yang dibutuhkan untuk perubahan dari konsentrasi awal ke akhir. Penentuan persamaan laju pelepasan yang tergantung pada banyaknya zat warna MV yang terikat dan dilepas pada setiap durasi waktu tertentu,



Gambar 10. Pengaruh Mordan dan Lama Pencucian terhadap Pelepasan MV dari Serat Kain

dan informasinya diharapkan dapat melengkapi informasi proses pengikatan, pelepasan, dan mekanisme reaksi pengikatan berdasarkan data eksperimen.

Persamaan *Lagergren* yang digunakan untuk memodel data disebut *Pseudo First Order* atau *Second Order Kinetic Model* (Ho and McKay 1998). Persamaan tersebut telah dimanfaatkan untuk memodel data kinetika sorpsi (Reddy, 2006; Sivaprakash *et al.* 2009; Renugadevi, 2011; Krishna and Swamy, 2012; Ikhsan dkk., 2013).

Ho and McKay (1998) melakukan kajian tentang persamaan *Lagergren, Pseudo-First Order Kinetic Model*, yang mana persamaan tersebut dituliskan sebagai berikut.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (3)$$

Dimana q_e dan q_t adalah banyaknya MV dilepas dari serat kain pada saat kesetimbangan dan pada saat t , dengan satuan mmol g^{-1} , sedangkan k_2 adalah konstanta laju ikatan berorder pertama *pseudo* dengan satuan menit^{-1} . Integral terhadap persamaan tersebut pada batas-batas $t=0$ sampai $t=t$, dan $q_t=0$ sampai $q_t=q_t$, maka persamaan *Lagergren Pseudo-first Order Kinetic* menjadi:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_2}{2,303} t \quad (4)$$

Persamaan ini dapat digunakan untuk model data eksperimen kinetika, dimana plotting $\log(q_e - q_t)$ versus t akan meng-

hasilkan suatu garis lurus jika reaksi sorpsi berorder total satu pseudo.

Jika plot data terhadap persamaan *Lagergren Pseudo-First Order Kinetic Model* tidak linier, maka data perlu dimodel dengan persamaan persamaan laju *Lagergren Pseudo-Second Order Kinetic* yang dituliskan dengan persamaan:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

Dimana satuan kapasitas sorpsi q adalah mmol g^{-1} , sedangkan satuan konstanta laju k adalah $\text{gmmol}^{-1} \text{menit}^{-1}$. Integral yang sama dengan reaksi order pertama, diperoleh persamaan:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

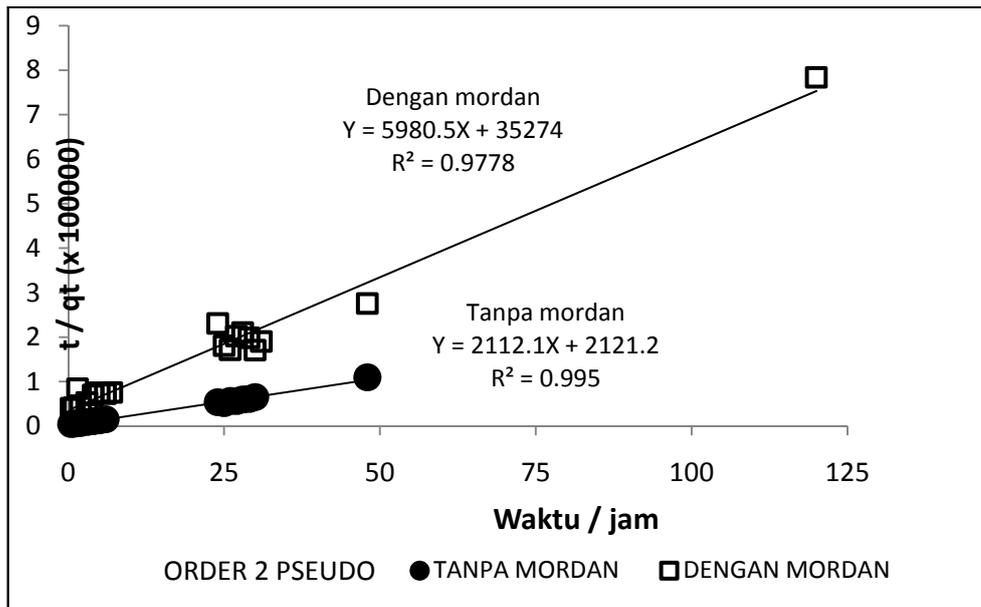
Plotting t/q_t versus t menghasilkan garis lurus, sehingga harga konstanta laju (k) dapat ditentukan.

Pemodelan dengan plot persamaan *Pseudo-First Order Kinetic* dan *Pseudo-Second Order Kinetic* telah dilakukan terhadap data kinetika pelepasan, dan hasilnya menunjukkan bahwa reaksi pelepasan berorder dua pseudo (Gambar 11) atau dapat dituliskan sebagai:

$$\text{Laju lepas} = v = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Hukum laju terintegrasinya dapat dituliskan sebagai:

$$kt = \frac{1}{(q_e - q_t)} - \frac{1}{q_e} \quad (8)$$



Gambar 11. Reaksi Pelepasan MV dari Kain Mengikuti Persamaan *Pseudo-Second Order Kinetic*

Kualitas pemodelan data ditunjukkan oleh linearnya garis *trendline* yang diindikasikan dengan tingginya harga R^2 . Semakin besar harga R^2 mendekati 1, maka kualitas pemodelan semakin baik. R^2 yang diperoleh dari pemodelan ini relatif baik, yaitu 0,995 (data tanpa mordan) dan 0,9778 (data dengan mordan). Selain itu, kualitas hasil model dapat juga diindikasikan dari harga q_e (banyaknya MV dilepas dari serat kain pada saat kesetimbangan) dari hasil perhitungan (q_e hit) dengan menggunakan persamaan Lagergren dibandingkan dengan hasil q_e

eksperimen (q_e eksp) (Kumar *et al.*, 2010). Semakin dekat kedua harga q_e tersebut, maka hasil pemodelan adalah baik. Indikator kualitas hasil model tersebut dicantumkan dalam Tabel 3.

Hasil pemodelan ini mendeskripsikan bahwa pelepasan MV oleh serat kain merupakan reaksi yang berorde dua pseudo, dimana tahap penentu laju pelepasan adalah reaksi pemutusan ikatan hidrogen. Perbedaan ikatan hidrogen dalam ikatan zat warna dengan serat kain tanpa adanya dan dengan adanya mordan sintesis terdeskripsi-

Tabel 3. Hasil Model Laju Lepas dengan Persamaan *LagergrenPseudo-Second Order Kinetic*

	Persamaan Regresi Order 2 Pseudo	R^2	Tetapan laju, k_2	q_e hit	q_e eksp
Tanpa Mordan	$Y = 2112,1 X - 2121,2$	0.995	2103,039	0.000473	0,000485
Dengan Mordan	$Y = 5980,5 X - 35274$	0.9778	1013,958	0,000167	0,000176

kan di Gambar 4 dan 7, yang dapat disederhanakan atau dipresentasikan sebagai:

Kain C – O – H ... N – MV (tanpa adanya mordan),

dan

mordan Al – O – H ... N – MV (dengan adanya mordan).

Berdasarkan sifat afinitas elektron, dimana atom C = -122 kJ/mol dan atom Al = $-42,5$ kJ/mol (Silberberg, 2000), maka atom Al cenderung lebih kuat menarik elektron ke dalam dirinya dibandingkan dengan atom C. Atas dasar harga ini dan jika tidak ada variabel penentu pelepasan lainnya, maka dapat diprediksikan bahwa penambahan mordan dapat memperlambat laju lepas zat warna MV dari kain sebesar ± 3 kali lebih lambat. Namun, hasil model data penelitian ini menunjukkan bahwa perlambatan laju lepas tersebut hanya ± 2 kali. Hal ini dapat dijelaskan oleh adanya banyak variabel lain yang menentukan kekuatan ikatan, seperti jarak intermolekuler ikatan, yang dalam hal ini ditentukan oleh ukuran atom dimana atom Al berukuran 2 kali lebih besar daripada C (Silberberg, 2000), yang berarti kekuatan tarik atom Al mordan terhadap MV lebih kecil dari pada atom C serat kain. Variabel penentu ikatan lainnya yang tidak dikontrol dalam adalah faktor sterik.

KESIMPULAN

Ikatan zat warna *methyl violet* dengan serat kain terjadi melalui *kemisorpsi* secara hidrogen dan elektrovalen dengan melepaskan proton. Penambahan mordan sintesis dari limbah kaleng mempengaruhi daya ikat serat kain terhadap *methyl violet*. Daya ikat tersebut tanpa penambahan dan dengan penambahan mordan berturut-turut adalah $2,45 \times 10^{-8}$ dan $1,75 \times 10^{-8}$ M *methyl violet* per gram kain. Reaksi pelepasan zat warna *methyl violet* oleh serat kain terjadi melalui reaksi berorder dua pseudo. Penambahan mordan sintesis dari limbah kaleng dapat memperlambat laju lepas sebesar dua kali, yang diindikasikan dengan harga konstanta laju reaksi pelepasan berturut-turut adalah 2103,039 dan 1013,958 $\text{g mmol}^{-1} \text{ menit}^{-1}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Bowmann, B.T. 1982. Conversion of freundlich adsorption K values to the mole fraction format and the use of S_x Values to express relative adsorption of pesticides, *Soil Science Society of American Journal*, 46(4), pp. 740-743.
- Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.N., Dada, O. 2012. Langmuir, Freundlich, Temkin, and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk, *IOSR Journal of Applied Chemistry*, ISSN: 2278-5736, 3(1), pp. 38-45.

- Ho, Y.S., McKay, G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Trans IchemE*, 76B, 332-340.
- Ikhsan, J., Wells, J.D., Johnson, B.B., Angove, B.B. 2005. Sorption of 3-amino-1,2,4-triazole and Zn(II) onto Montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, 53(2), 137 -146.
- Ikhsan, J., Widjajanti L.F.X., E., Sunarto. 2013. Pengaruh tawas hasil sintesis dari limbah kaleng minuman terhadap kinetika adsorpsi methyl orangeoleh kapas dan serat kain, *Prosiding Seminar Nasional Kimia*, ISBN, 978-602-14548-0-0, FMIPA UNY, 16 Nopember 2013.
- Krishna, R.H. dan Swamy, A.V.V.S. 2012. Physico-chemical key parameters, langmuir and freundlich isotherm and lagergren rate constant studies on the removal of divalent nickel from the aqueous solutions onto powder of calcined brick, *International Journal of Engineering Research and Development*, e-ISSN: 2278-067X, p-ISSN: 2278-800X, www.ijerd.com, Vol. 4, Issue 1, 29-38.
- Kumar, P.S., Vincent, C., Kirthika, K., Kumar, K.S. 2010. Kinetics and equilibrium studies of pb²⁺ ion removal from aqueous solutions by use of nano-silversol-coated activated carbon, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 27, No. 02, 339-346.
- Manurung, M., Ayuningtyas, I.R. 2010. Kandungan alumunium dalam kaleng bekas dan pemanfaatannya dalam pembuatan tawas, *Jurnal Kimia*, 4(2), 180-186.
- Okeola, F.O., Odebunmi, E.O. 2010. Comparison of Freundlich and Langmuir isotherms for adsorption of methylene blue by agrowaste derived activated carbon, *Advances in Environmental Biology*, 4(3): 329-335.
- Reddy, M.C.S. 2006. Removal of direct dye from aqueous solutions with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste, *Journal of Science and Industrial Research*, Vol 65, 443-446.
- Renugadevi, N., Sangeetha, R., Lalitha, P. 2011. Kinetics of the sorption of methylene blue from an industriak dyeing effluent onto activated carbon prepared from the fruits of mimusops elengi, *Archives of Applied Science Research*, 3(9), 492-498.
- Silberberg, M.S. 2000. *Chemistry: The molecular nature of matter and change* (hlm 308-315), 2nd edition, ISBN. 0-697-39597-9, McGraw-Hill, USA: Boston.
- Sivaprakash, A., Aravindhan, R., Ranghavarao, and J., Nair, B.U. 2009. Kinetics and Equilibrium Studies on the Biosorption of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions Using Bacillis Subtilis Biomass, *Applied and Environmental Research*, 7(1), 45-57.