

**MODIFIKASI AEROGEL SELULOSA DARI AMPAS  
TEBU DENGAN CTAB DAN APLIKASINYA  
SEBAGAI ADSORBEN ZAT WARNA  
*METHYL ORANGE***

*MODIFICATION OF CELLULOSE AEROGEL FROM  
SUGARCANE BAGASSE WITH CTAB AND ITS  
APPLICATION AS AN ADSORBENT FOR  
METHYL ORANGE DYES*

**NURUL RIZKI ARINI**



**PROGRAM PASCASARJANA  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
MAKASSAR  
2022**

**MODIFIKASI AEROGEL SELULOSA DARI AMPAS TEBU DENGAN  
CTAB DAN APLIKASINYA SEBAGAI ADSORBEN  
ZAT WARNA METHYL ORANGE**

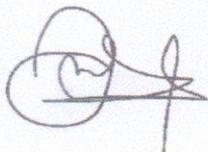
Disusun dan diajukan oleh

**NURUL RIZKI ARINI**

**NOMOR POKOK: H012191002**

Telah dipertahankan dihadapan Panitia Ujian Tesis  
pada tanggal 03 Februari 2022  
Dan dinyatakan memenuhi syarat

Menyetujui:  
Komisi penasehat



**Dr. Indah Raya, M.Si**



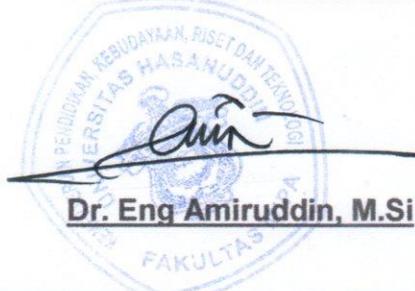
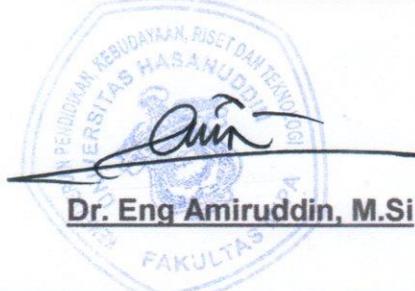
**Dr. Maming, M.Si**

Ketua Program Studi  
Magister Kimia



**Dr. Hasnah Natsir, MS.i**

Dekan Fakultas MIPA  
Universitas Hasanuddin



**Dr. Eng Amiruddin, M.Si**

## PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Nurul Rizki Arini  
Nim : H012191002  
Program Studi : Kimia  
Jenjang : S2

Menyatakan dengan ini bahwa karya tulisan saya berjudul

Modifikasi Aerogel Selulosa Dari Ampas Tebu Dengan CTAB dan Aplikasinya  
Sebagai Adsorben Zat Warna *Methyl Orange*

Adalah karya tulisan saya sendiri dan bukan merupakan pengambilan alihan tulisan orang lain bahwa Tesis yang saya tulis ini benar benar merupakan hasil karya saya sendiri.

Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebagian atau keseluruhan Tesis ini hasil karya orang lain, maka saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Makassar, 4 Februari 2022



Yang menyatakan

  
(Nurul Rizki Arini)

## PRAKATA

*Alhamdulillah rabbil 'alamin.*

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT atas rahmat, hidayah, serta karunia-Nya, sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis ini yang berjudul **“Modifikasi Aerogel Selulosa dari Ampas Tebu dengan CTAB dan Aplikasinya Sebagai Adsorben Zat Warna *Methyl Orange*”** sebagai salah satu syarat untuk mendapatkan gelar Magister Sains (M.Si) pada Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin. Sholawat dan salam semoga senantiasa tercurah kepada Nabi Muhammad SAW yang telah menjadi suri tauladan bagi umat manusia.

Penulis sadar bahwa segala bentuk suka maupun duka merupakan bagian yang tak terpisahkan dalam kehidupan ini, begitu pula dalam penelitian dan penyusunan tesis ini, yang kesemuanya itu *Alhamdulillah* penulis dapat mengatasinya berkat motivasi dan bantuan dari berbagai pihak. Karya tulis ini penulis persembahkan untuk kedua orang tua penulis, Papa tercinta Muslim dan Mama tersayang Hasni Setare yang selalu mendoakan, memberikan kasih dan sayang, mendidik dengan ikhlas, memberikan dukungan secara moril dan materil. Saudara-saudara penulis, Nurrahmi Umami, Muh. Nurhaq M. Lua dan Muh. Arif Arrafii M. Lua yang senantiasa mendoakan dan memberikan dukungan.

Penulis mengucapkan terima kasih dan penghargaan setinggi-tingginya kepada ibu Dr. Indah Raya, M.Si selaku pembimbing utama, dan

bapak Dr. Maming, M.Si selaku pembimbing pertama, yang telah memberikan begitu banyak bantuan, masukan dan saran, motivasi untuk penulis mulai dari penyusunan proposal, penelitian, hingga penyusunan tesis ini. Kesempatan ini juga, penulis dengan segala kerendahan hati mengucapkan terima kasih kepada:

1. Ibu Dra. Hasnah Natsir, M.Si selaku Ketua Program Studi Magister Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Universitas Hasanuddin.
2. Prof. Dr. Ahyar, Dr. Ibu Nursiah La Nafie, M.Sc., Bapak Dr. Ir. Prastawa Budi, M.Sc selaku dosen penguji yang telah memberikan ilmu, saran dan masukan dalam penyusunan proposal hingga tesis penulis.
3. seluruh Dosen Pascasarjana Departemen Kimia yang telah memberikan ilmu kepada penulis selama perkuliahan.
4. seluruh analis laboratorium yang senantiasa membantu penulis selama proses penelitian.
5. seluruh staf Departemen Kimia dan Fakultas yang senantiasa membantu penulis dalam hal administrasi.
6. teman-teman seperjuangan OKS19EN (Ka Ardhias, Wahidah, Ka Fibi, Ana, Ita, Maje, Yommy, Andin, Ka Sari, Musni, Ka Sam, Ka Iin, Irma, Desi, Jaya, Ka Gita, Eka, Mae, Ridha, Bahrin, Akbar dan Putut) atas segala bantuan, dukungan, kebersamaan, canda tawa dan kekeluargaan dari awal perkuliahan hingga pada tahap ini.

7. seluruh pihak yang banyak membantu dan berkontribusi dalam hidup penulis selama ini khususnya dalam menjalani masa kuliah yang tidak bisa penulis sebutkan satu per satu.

Semoga Allah SWT membalas kebaikan kalian dengan memberikan pahala yang berlipat ganda. Akhir kata, semoga tesis ini dapat bermanfaat bagi diri penulis pribadi maupun pembaca. Aamiin.

Makassar, Februari 2022

Penulis

## DAFTAR ISI

	halaman
PRAKATA	iv
DAFTAR ISI	vii
ABSTRAK	x
ABSTRACT	xi
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xvi
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
A. Latar Belakang	1
B. Rumusan Masalah	7
C. Tujuan Penelitian	7
D. Manfaat Penelitian	8
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
A. Ampas Tebu	9
B. Selulosa	11
C. Aerogel Selulosa	15
D. Modifikasi Aerogel Selulosa dengan CTAB	23
E. Adsorpsi	28
F. <i>Methyl orange</i>	32
G. Kerangka Pikir	34
H. Hipotesis	36

**BAB III METODE PENELITIAN**

A. Waktu dan Tempat Penelitian	38
B. Alat dan Bahan	38
1. Alat	38
2. Bahan	39
C. Prosedur Penelitian	39
1. Preparasi sampel	39
2. Ekstraksi selulosa	39
3. Pembuatan aerogel selulosa	40
4. Modifikasi Aerogel Selulosa dengan CTAB	41
5. Karakterisasi Menggunakan FTIR, XRD, SEM dan Luas Permukaan dengan Metode Metilen Biru	41
6. Penentuan Kondisi Optimum Adsorpsi <i>Methyl Orange</i>	44
7. Efektivitas Adsorpsi Campuran Zat Warna oleh Aerogel Selulosa Termodifikasi CTAB	46

**BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN**

A. Sintesis Aerogel Selulosa Termodifikasi CTAB	47
B. Karakterisasi Aerogel Selulosa Termodifikasi CTAB	51
1. Karakterisasi dengan FTIR	51
2. Karakterisasi dengan XRD	56
3. Karakterisasi dengan SEM	58
4. Karakterisasi Luas Permukaan dengan Metode Metilen Biru	60

C. Interaksi Aerogel Selulosa Modifikasi dengan <i>Methyl Orange</i>	61
1. Pengaruh Waktu Kontak dan Studi Kinetika	61
2. Penentuan Suhu Optimum dan Studi Termodinamika	66
3. Kapasitas Adsorpsi	69
D. Efektivitas Adsorpsi Campuran Zat Warna oleh Aerogel Selulosa Termodifikasi CTAB	73
<b>BAB V PENUTUP</b>	
A. Kesimpulan	76
B. Saran	77
<b>DAFTAR PUSTAKA</b>	<b>78</b>
<b>LAMPIRAN</b>	<b>95</b>

## ABSTRAK

NURUL RIZKI ARINI. *Modifikasi Aerogel Selulosa dari Ampas Tebu dengan CTAB dan Aplikasinya Sebagai Adsorben Zat Warna Methyl Orange* (dibimbing oleh Indah Raya dan Maming).

Penelitian ini bertujuan untuk memodifikasi aerogel selulosa dari ampas tebu menggunakan *cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB) untuk diaplikasikan sebagai adsorben zat warna *methyl orange*. Penelitian diawali dengan mengekstraksi selulosa dari ampas tebu dengan tahapan delignifikasi dan *bleaching*, kemudian sintesis aerogel selulosa dengan metode sol-gel dan dilanjutkan dengan modifikasi aerogel selulosa dengan surfaktan CTAB sebagai modifikator. Karakterisasi ampas tebu, selulosa, aerogel selulosa dan aerogel selulosa termodifikasi CTAB dilakukan menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan penentuan luas permukaan dengan metode metilen biru. Kondisi optimum untuk adsorpsi *methyl orange* terjadi pada waktu kontak 75 menit. Data kinetika mengikuti model kinetika orde kedua semu ( $R=0,9991$ ). Parameter termodinamika ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  dan  $\Delta S^\circ$ ) menunjukkan proses adsorpsi spontan dan endotermik. Adsorpsi zat warna *methyl orange* oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB mengikuti model isoterm Langmuir ( $R=0,9994$ ) dengan kapasitas adsorpsi sebesar 55,25 mg/g. Hasil yang diperoleh menunjukkan aerogel selulosa yang dimodifikasi menggunakan surfaktan CTAB dapat digunakan sebagai adsorben untuk mengadsorpsi zat warna *methyl orange*.

**Kata kunci:** Ampas tebu, aerogel selulosa, adsorpsi, surfaktan CTAB, *methyl orange*.

## ABSTRACT

NURUL RIZKI ARINI. *Modification of Cellulose Aerogel from Sugarcane Bagasse with CTAB and its Application as an Adsorbent for Methyl Orange Dyes* (supervised by Indah Raya and Maming).

*This study aims to modify the cellulose aerogel from bagasse using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) to be applied as an adsorbent for methyl orange dye. The research was started by extracting cellulose from bagasse by delignification and bleaching, then synthesized cellulose aerogel by sol-gel method and continued with modification of cellulose aerogel with CTAB surfactant as a modifier. Characterization of bagasse, cellulose, cellulose aerogel and CTAB modified cellulose aerogel was performed using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and determination of surface area with methylene blue method. The optimum conditions for methyl orange adsorption occurred at a contact time of 75 minutes. The kinetic data followed the pseudo-second-order kinetic model ( $R=0.9991$ ). The thermodynamic parameters ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$ ) indicate a spontaneous and endothermic adsorption process. Adsorption of methyl orange dye by CTAB modified cellulose aerogel followed the Langmuir isotherm model ( $R=0.9994$ ) with an adsorption capacity of 55.2486 mg/g. The results obtained showed that modified cellulose aerogel using CTAB surfactant could be used as an adsorbent to adsorb methyl orange dyes.*

**Keywords:** *Bagasse, cellulose aerogel, adsorption, CTAB surfactant, methyl orange.*

## DAFTAR TABEL

nomor	halaman
1. Klasifikasi tanaman tebu	9
2. Karakteristik surfaktan <i>cetyltrimethylammonium bromide</i>	24
3. Puncak karakteristik dan gugus fungsi CTAB dalam spektrum FTIR	25
4. Karakteristik zat warna <i>methyl orange</i>	33
5. Gugus fungsi zat warna methyl orange, aerogel selulosa termodifikasi CTAB sebelum dan setelah adsorpsi	55
6. Parameter kinetika adsorpsi <i>methyl orange</i> oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB	64
7. Parameter termodinamika adsorpsi <i>methyl orange</i> oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB	68
8. Parameter model isoterm adsorpsi <i>methyl orange</i> oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB	71
9. Adsorpsi zat warna methyl orange menggunakan berbagai jenis adsorben	73

## DAFTAR GAMBAR

nomor	halaman
1. Ampas tebu ( <i>bagasse</i> )	10
2. Struktur kimia selulosa	12
3. FTIR dari selulosa komersial	13
4. JCPDS selulosa	13
5. Representasi skematis metode sol-gel untuk menghasilkan aerogel	17
6. SEM aerogel selulosa (a) x140 (b) x500 (c) x1000	19
7. Isoterm adsorpsi-desorpsi N <sub>2</sub> dari aerogel selulosa	20
8. Spektrum XRD aerogel selulosa	21
9. Spektrum FTIR aerogel selulosa	22
10. Struktur molekul surfaktan CTAB	24
11. FTIR CTAB	25
12. SEM selulosa modifikasi CTAB dengan berat yang berbeda (a) 0,01, (b) 0,05, (c) 0.125 dan (d) 0,25	26
13. Ilustrasi proses modifikasi menggunakan CTAB untuk adsorpsi zat warna <i>congo red</i>	27
14. Struktur molekul <i>methyl orange</i>	33
15. Kerangka pikir penelitian	36
16. Ilustrasi interaksi aerogel selulosa yang dimodifikasi menggunakan CTAB	50

17. Spektrum FTIR (a) ampas tebu, (b) selulosa, (c) aerogel selulosa dan (d) aerogel selulosa termodifikasi CTAB	51
18. Spektrum FTIR (a) aerogel selulosa, (b) setelah adsorpsi <i>methyl orange</i> dan (c) <i>methyl orange</i>	54
19. Difraktogram XRD (a) ampas tebu, (b) selulosa ampas tebu, (c) aerogel selulosa dan (d) aerogel selulosa termodifikasi CTAB	56
20. SEM (a) selulosa ampas tebu, (b) aerogel selulosa dan (c) aerogel selulosa termodifikasi CTAB	58
21. SEM aerogel selulosa termodifikasi CTAB (a) sebelum adsorpsi dan (b) sesudah adsorpsi <i>methyl orange</i>	59
22. Luas permukaan aerogel selulosa dan aerogel selulosa termodifikasi CTAB	60
23. Pengaruh waktu kontak optimum terhadap adsorpsi <i>methyl orange</i> oleh aerogel selulosa	62
24. Pengaruh waktu kontak optimum terhadap adsorpsi <i>methyl orange</i> oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB	63
25. Regresi linear model kinetika adsorpsi (a) orde pertama semu dan (b) orde kedua semua adsorpsi <i>methyl orange</i> oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB	65
26. Pengaruh suhu terhadap adsorpsi <i>methyl orange</i> oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB	66
27. Regresi linear untuk termodinamika adsorpsi <i>methyl orange</i> oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB	67

28. Grafik pengaruh konsentrasi terhadap adsorpsi *methyl orange* oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB 69
29. Regresi linear model isotherm (a) Langmuir dan (b) Freundlich adsorpsi *methyl orange* oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB 71
30. Persen efektivitas campuran zat warna *titan yellow*, *methyl orange*, dan *congo red* oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB 74
31. Ilustrasi interaksi aerogel selulosa termodifikasi CTAB dengan zat warna *methyl orange* 75

## DAFTAR LAMPIRAN

nomor	halaman
1. Skema prosedur kerja	95
2. Dokumentasi kegiatan penelitian	101
3. Hasil karakterisasi dengan FTIR	105
4. Hasil karakterisasi dengan SEM	111
5. Karakterisasi luas permukaan dengan metode metile biru	114
6. Data penentuan panjang gelombang maksimum <i>methyl orange</i>	117
7. Penentuan absorbansi deret standar larutan <i>methyl orange</i>	118
8. Penentuan waktu optimum	119
9. Data kinetika adsorpsi	121
10. Penentuan suhu optimum	122
11. Data termodinamika	123
12. Penentuan kapasitas adsorpsi	124
13. Persen efektivitas adsorpsi limbah zat warna oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB	126

## **BAB I**

### **PENDAHULUAN**

#### **A. Latar Belakang**

Pencemaran air menjadi salah satu permasalahan lingkungan saat ini. Sejumlah limbah cair yang tercemar berasal dari penggunaan zat warna yang cukup tinggi pada industri tekstil (Sulyman dkk., 2016). Industri tekstil saat ini telah menjadi sumber utama pencemar air yang mengandung pewarna sintetis (Jamee & Siddique, 2019; Yaseen & Scholz, 2019; Pérez-calderón dkk., 2020; Li dkk., 2020). Pewarna sintetis memiliki struktur kimia yang kompleks (Anita dkk., 2019). Berdasarkan struktur kimia, pewarna sintetis diklasifikasikan dalam beberapa kategori seperti triphenylmethyl, indigo, antrakuinon dan azo (Piaskowski dkk., 2018; Benkhaya dkk., 2020). Pewarna sintetis yang luas penggunaannya adalah pewarna azo (Rajasimman dkk., 2017; Ajaz dkk., 2020).

Pewarna azo merupakan senyawa aromatik dengan satu atau sejumlah gugus azo ( $-N=N-$ ) (Berradi dkk., 2019; Ajaz dkk., 2020; Iqbal dkk., 2020; Wang dkk., 2020). Pewarna azo banyak digunakan dalam industri tekstil karena penyiapannya yang mudah dan kemampuannya terserap sangat baik, akan tetapi pewarna azo juga memiliki kekurangan yaitu menjadi sumber utama pencemaran air (Cui dkk., 2020; Iqbal dkk., 2020; Wang et al., 2020). Pewarna azo yang digunakan dalam industri tekstil

sebesar 60-70% dan sekitar 15-20% dari total pewarna yang digunakan akan terbuang bersama limbah industri (Halim dkk., 2019; Tarkwa dkk., 2019). Senyawa toksik pewarna azo mudah bercampur dengan air dan masuk ke dalam organisme akuatik melalui rantai makanan, akhirnya mencapai manusia dan menyebabkan gangguan fisiologis (Sudha dkk., 2014).

Salah satu pewarna azo yang ditemukan dalam air limbah adalah *methyl orange* (MO) (Subbaiah & Kim, 2016; Zhai dkk., 2018). *Methyl orange* adalah jenis pewarna sintesis karena memiliki satu gugus azo dalam struktur kimianya (Yönten dkk., 2020). *Methyl orange* dilaporkan beracun bagi manusia karena sifatnya yang karsinogenik dan mutagenik (Wu dkk., 2019; Yang dkk., 2019). *Methyl orange* juga dapat menyebabkan muntah, diare dan gangguan pernapasan (Albukhari dkk., 2019; Yuvaraja dkk., 2020). *Methyl orange* yang dibiarkan berada di lingkungan untuk jangka waktu yang lama berpotensi menyebabkan bahaya bagi sistem kehidupan. Selain itu, zat warna sulit dihilangkan karena memiliki massa molekul yang besar dan kelarutan yang tinggi dalam air sehingga diperlukan metode pengolahan yang cocok untuk menghilangkan limbah zat warna tersebut (Wu dkk., 2019). Beberapa metode yang dapat dilakukan untuk menghilangkan pewarna *methyl orange* di antaranya adalah degradasi (Mapukata dkk., 2019; Wang dkk., 2019), filtrasi (Mansor dkk., 2020), pertukaran ion (Jia dkk., 2020) dan adsorpsi (Ma dkk., 2018; Mobarak dkk., 2019; Sun dkk., 2020).

Adsorpsi dalam menghilangkan pewarna dianggap sebagai proses yang sederhana, ekonomis, efisien dan ramah lingkungan (Jin dkk., 2015; Fahdil dkk., 2018). Adsorpsi merupakan proses di mana komponen-komponen tertentu dari suatu fasa fluida berpindah ke permukaan zat padat yang digunakan sebagai material berpori (adsorben). Proses adsorpsi membutuhkan adsorben yang memiliki luas permukaan besar dan porositas yang tinggi (Liu dkk., 2014). Berdasarkan porositas tinggi dan luas permukaan yang besar, aerogel telah dilaporkan sebagai alternatif yang menjanjikan dalam pemurnian air (Bi dkk., 2013). Aerogel adalah jenis material berpori (Baetens dkk., 2011; Takeuchi dkk., 2012; Long dkk., 2018; Tang dkk., 2020). Aerogel menggunakan bahan dasar biopolimer khususnya selulosa saat ini tengah dikembangkan karena sifatnya yang ramah lingkungan dan tidak beracun (Kaya, 2017; Kaya & Tabak, 2020). Aerogel berbasis selulosa secara luas telah dianggap sebagai material yang dapat diaplikasikan untuk adsorpsi (Tang dkk., 2020; Song dkk., 2021).

Beberapa penelitian yang telah dilakukan tentang aerogel berbahan dasar selulosa di antaranya oleh Sanguanwong dkk. (2020) mengenai aerogel selulosa dari limbah kertas serbet serta aplikasinya untuk penyerapan minyak, diperoleh aerogel selulosa dengan kerapatan  $27,2 \text{ mg/cm}^3$  dan kapasitas penyerapan minyak sebesar  $28,56 \text{ g/g}$ . Penelitian oleh Dilamian & Noroozi (2020) mengenai aerogel selulosa dari limbah jerami padi, diperoleh aerogel selulosa alami yang memiliki struktur jaringan

berpori dengan luas spesifik sebesar 178,8 m<sup>2</sup>/g serta mampu menyerap pelarut organik dan minyak dengan kapasitas penyerapan 170 g/g berdasarkan massa jenis cairan. Penelitian oleh Yunus (2019) mengenai sintesis aerogel selulosa dari sekam padi serta aplikasinya pada penyerapan *methylen blue*, diperoleh aerogel selulosa dengan luas permukaan spesifik 37,670 m<sup>2</sup>/g serta kapasitas adsorpsi sebesar 50,55 mg/g.

Selulosa merupakan sumber daya polimer alami terbarukan paling melimpah di bumi (France dkk., 2017; Liu dkk., 2017; Heinze dkk., 2018). Selulosa mempunyai keunggulan yaitu mempunyai sifat yang biokompatibilitas, biodegradabilitas, luas permukaan tinggi, stabilitas termal dan ramah lingkungan (Liu dkk., 2017; Courtenay dkk., 2018; Tayeb dkk., 2018; Yang & Li, 2018). Selulosa ditemukan pada dinding sel tumbuhan terutama pada tangkai, batang, dahan, dan semua bagian berkayu dari jaringan tumbuhan. Beberapa tumbuhan dan bagian tumbuhan yang mengandung selulosa di antaranya eceng gondok yang memiliki kadar selulosa sebesar 25% (Istirokhatun dkk., 2015), kulit jagung dengan kadar selulosa sebesar 20% (Yang dkk., 2016), kulit ari kopi sebesar 35,4%, sekam padi sebesar 33,8% (Collazo-Bigliardi dkk., 2018), dan ampas tebu sebesar 46,42% (Candido & Gonçalves, 2019).

Ampas tebu (*bagasse*) merupakan sisa bagian batang tebu dalam proses ekstraksi tebu untuk pembuatan gula. Produksi gula dari tebu di Indonesia pada tahun 2020 sebesar 2,12 juta ton (Badan Pusat Statistik, 2021). Seiring dengan besarnya hasil produksi gula dari tebu di Indonesia,

maka semakin banyak pula limbah ampas tebu yang dihasilkan. Menurut Nunes dkk. (2020) ampas tebu hasil limbah dari industri gula dan pembuatan minuman dari air tebu belum termanfaatkan secara optimal sehingga membawa masalah tersendiri bagi industri maupun lingkungan karena dianggap sebagai limbah. Komponen penyusun ampas tebu secara kimiawi adalah selulosa, *hemiselulosa*, dan *lignin* (Fajriutami dkk., 2016). Kandungan lignin pada ampas tebu sebesar 22,52%, hemiselulosa sebesar 22,73% dan selulosa sebesar 46,88% (Jin dkk., 2020). Berdasarkan data tersebut ampas tebu memiliki kandungan selulosa yang cukup tinggi sehingga dapat dijadikan sumber selulosa dalam sintesis aerogel selulosa.

Salah satu upaya untuk meningkatkan kinerja aerogel selulosa dapat dilakukan dengan memodifikasi aerogel selulosa tersebut. Modifikasi pada material secara signifikan dapat mengubah sifat fisik dan kimia material. Modifikasi dapat mengubah morfologi maupun struktur atau komposisi kimia suatu material yang berpengaruh pada permukaan akhir material tersebut (Mozetič, 2019). Fungsi dilakukan modifikasi pada aerogel selulosa untuk meningkatkan selektivitas dan kemampuan aerogel selulosa dalam mengadsorpsi zat warna (Shayesteh dkk., 2021). Salah satu modifikator yang dapat digunakan adalah surfaktan kationik *cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB). Surfaktan kationik memiliki keunggulan yaitu menyediakan lebih banyak situs aktif yang berfungsi dalam proses adsorpsi zat warna (Kuang dkk., 2020). Studi sebelumnya mengemukakan bahwa

modifikasi adsorben menggunakan surfaktan kationik CTAB dapat meningkatkan penyerapan zat warna (Jeeva dkk., 2018).

Penelitian terkait modifikasi adsorben menggunakan CTAB telah dilakukan oleh Bamroongwongdee dkk. (2019) yang memodifikasi sekam padi dengan CTAB untuk adsorpsi zat warna *congo red*. Hasil yang diperoleh menyatakan bahwa sekam padi termodifikasi CTAB adalah adsorben yang efektif untuk adsorpsi zat warna *congo red* pada berbagai optimasi pH larutan, dosis adsorben, konsentrasi awal dan waktu kontak dengan kapasitas adsorpsi sebesar 7,39 mg/g. Data adsorpsi mengikuti model isoterm Langmuir dan kinetika orde dua semu. Penelitian serupa juga dilakukan oleh Ashna dan Heydari (2020) terkait modifikasi lempung menggunakan CTAB untuk adsorpsi zat warna *reactive red 198*. Peningkatan pH, konsentrasi awal, penurunan suhu dan peningkatan dosis adsorben meningkatkan efisiensi penghilangan zat warna. Proses adsorpsi mengikuti model isoterm Langmuir dengan kapasitas adsorpsi sebesar 25,84 mg/g dan mengikuti model kinetika orde kedua semu. Hasil menunjukkan lempung yang dimodifikasi dengan CTAB dianggap sebagai bahan yang efektif dan adsorben yang menjanjikan untuk adsorpsi zat warna.

Berdasarkan uraian sebelumnya, telah dilakukan modifikasi aerogel selulosa dari ampas tebu menggunakan surfaktan CTAB dan aplikasinya sebagai adsorben zat warna *methyl orange*. Parameter adsorpsi zat warna *methyl orange* dipelajari di antaranya waktu kontak, suhu dan konsentrasi.

Selain itu, model isoterm adsorpsi dipelajari menggunakan model isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich.

## **B. Rumusan Masalah**

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. bagaimana hasil karakterisasi aerogel selulosa termodifikasi CTAB dari ampas tebu sebelum dan sesudah mengadsorpsi *methyl orange*?
2. bagaimana waktu optimum dan kinetika adsorpsi *methyl orange* oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB?
3. bagaimana suhu optimum dan termodinamika adsorpsi *methyl orange* oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB?
4. berapa kapasitas adsorpsi dan model isoterm apakah (Langmuir atau Freundlich) yang sesuai pada adsorpsi *methyl orange* oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB?
5. bagaimana potensi aerogel selulosa termodifikasi CTAB dalam mengadsorpsi limbah zat warna *methyl orange*?

## **C. Tujuan Penelitian**

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. menentukan hasil karakterisasi aerogel selulosa termodifikasi CTAB dari ampas tebu sebelum dan sesudah mengadsorpsi *methyl orange*.

2. menentukan waktu optimum dan kinetika adsorpsi *methyl orange* oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB.
3. menentukan suhu optimum dan termodinamika adsorpsi *methyl orange* oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB.
4. menentukan kapasitas adsorpsi dan metode isoterm (Langmuir atau Freundlich) yang sesuai pada adsorpsi *methyl orange* oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB.
5. menentukan potensi aerogel selulosa termodifikasi CTAB dalam mengadsorpsi limbah zat warna *methyl orange*.

#### **D. Manfaat Penelitian**

Penelitian ini diharapkan mampu memberikan informasi mengenai pemanfaatan selulosa dari ampas tebu menjadi aerogel selulosa. Selain itu, memberikan informasi mengenai penggunaan modifikator surfaktan CTAB dalam memodifikasi aerogel selulosa dan diaplikasikan sebagai adsorben yang murah dan mudah didapatkan untuk menyerap zat warna azo yaitu *methyl orange*. Penelitian ini juga diharapkan dapat menjadi bahan rujukan atau bahan referensi untuk peneliti selanjutnya.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### A. Ampas Tebu

Tebu (*Saccharum officinarum*) adalah salah satu tanaman perkebunan penting di Indonesia sebagai penghasil nira untuk bahan baku gula putih. Tanaman monokotil golongan rerumputan setinggi 2-6 meter ini mempunyai batang berbuku-buku dan beruas-ruas. Ruas-ruas batangnya umumnya lurus dan panjang seperti tongkat, mengandung sukrosa dengan kadar yang sangat tinggi dibandingkan tanaman dari famili Poaceae lainnya. Tanaman ini disebut dengan tongkat bergula (*sugarcane*). Klasifikasi tanaman tebu disajikan pada Tabel 1 (Hapsoro, 2019).

Tabel 1. Klasifikasi tanaman tebu

Kingdom	<i>Plantae</i> (Tumbuhan)
Kelas	Liliopsida (Tumbuhan dengan biji berkeping satu atau monokotil)
Genus	<i>Saccharum</i>
Ordo	Poales
Famili	Poaceae
Sub-famili	Panicoideae
Suku	Andropogoneae
Sub-suku	Saccharineae
Spesies / jenis	<i>Saccharum officinarum</i>

Selain sebagai penghasil nira yang merupakan bahan baku gula, pemrosesan tebu menjadi gula juga menghasilkan berbagai limbah. Limbah tersebut di antaranya yaitu lilin, abu, blotong, empulur ampas tebu dan

ampas tebu. Setiap tebu yang diproses dihasilkan ampas tebu sebesar 90%, gula yang dimanfaatkan hanya 5% dan sisanya berupa tetes tebu (molase) dan air (Hapsoro, 2019).

Ampas tebu adalah suatu residu atau limbah dari proses penggilingan tanaman tebu (*Saccharum officinarum*) setelah diekstrak atau dikeluarkan niranya pada industri pembuatan gula. Terdapat lima kali proses penggilingan dari batang tebu sampai dihasilkan ampas tebu. Tiap memproduksi, pabrik gula selalu menghasilkan limbah yang terdiri atas limbah padat, cair dan gas. Limbah padat yaitu ampas tebu (*bagasse*), abu boiler dan blotong (*filtecake*) (Ekatrismawan, 2016). Menurut Lavarack dkk. (2002) minimal 50% serat bagasse diperlukan sebagai bahan bakar boiler, sedangkan 50% sisanya hanya ditimbun sebagai buangan yang memiliki nilai ekonomi rendah. Bentuk ampas tebu dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Ampas tebu (*bagasse*)

Ampas tebu merupakan limbah pabrik gula yang sangat mengganggu apabila tidak dimanfaatkan. Ampas tebu mengandung serat

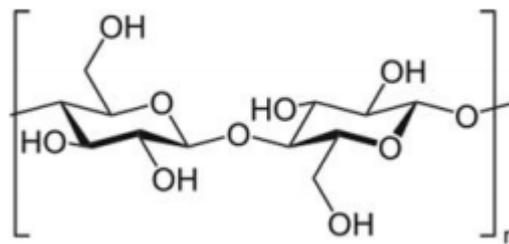
(selulosa, pentosan dan lignin), abu dan air. Komposisi ampas tebu biasanya berbeda, bergantung pada berbagai faktor seperti lokasi, variasi tanaman, komposisi kimiawi tanah, pupuk, kondisi iklim dan faktor fisik. Ampas tebu diperkirakan terdiri dari 45–50% selulosa, 25–30% hemiselulosa, 25% lignin dan 2,4–9% abu (Karp dkk., 2013). Tingginya kandungan selulosa pada ampas tebu dapat dijadikan sebagai sumber selulosa yang baik.

## **B. Selulosa**

Selulosa merupakan salah satu polimer yang tersedia melimpah di alam (Alabi dkk., 2020). Selulosa adalah polimer glukosa yang tersusun dari unit-unit anhidroglukopiranososa yang tersambung dengan ikatan  $\beta$ -1,4-glikosidik membentuk suatu rantai makromolekul tidak bercabang (linear) (Holtzapple & Granda, 2009). Unit penyusun selulosa adalah selobiosa karena unit keterulangan dalam molekul selulosa adalah 2 unit gula (D-glukosa). Selulosa adalah senyawa yang dapat ditemukan pada dinding sel tumbuhan terutama pada tangkai, batang, dahan, dan semua bagian berkayu dari jaringan tumbuhan (Lehninger, 1994) (Gambar 2).

Selulosa tidak pernah ditemukan dalam keadaan murni di alam, tetapi selalu berasosiasi dengan polisakarida lain seperti lignin, pektin dan hemiselulosa. Kebanyakan selulosa berasosiasi dengan lignin sehingga sering disebut sebagai lignoselulosa. Selulosa dari ampas tebu atau dari biomassa yang lainnya dapat diisolasi untuk memisahkan selulosa dari lignin atau senyawa-senyawa lain. Umumnya isolasi selulosa dilakukan

dengan cara delignifikasi (*pulping*) dan pemutihan (*bleaching*). Proses *pulping* pada prinsipnya merupakan proses pemisahan selulosa dari lignin dan hemiselulosa yang mengelilingi dan mengikatnya (Hubbe dkk., 2007; Widia & Wathoni, 2014).

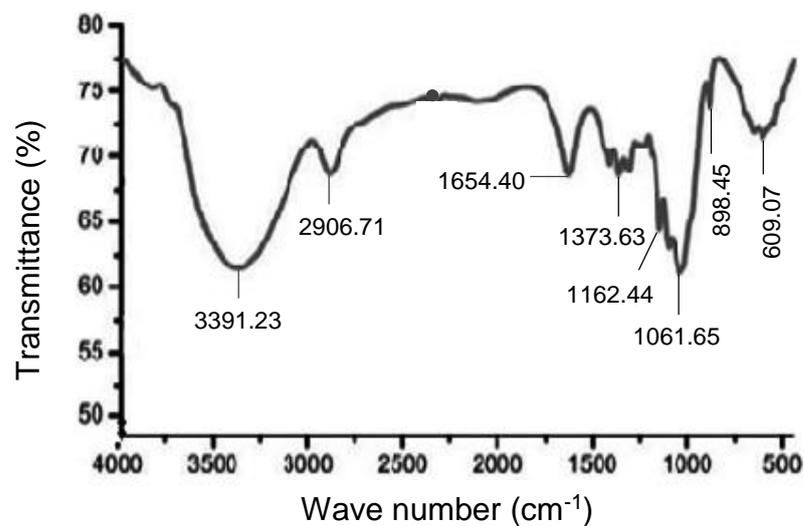


Gambar 2. Struktur kimia selulosa (Kaya, 2017)

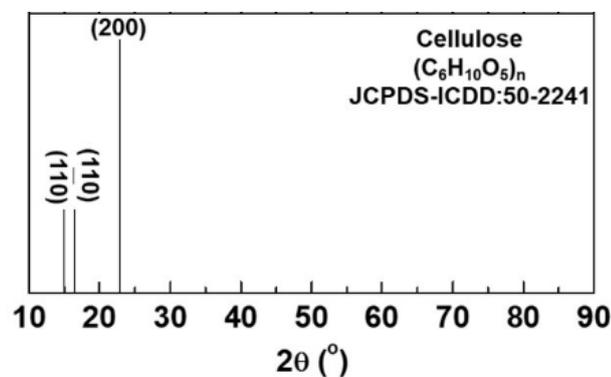
Proses *pulping* sering digunakan NaOH sebagai alkali kuat yang dapat mengubah monosakarida maupun gugus-gugus ujung dalam polisakarida menjadi berbagai asam karboksilat. Polisakarida dengan ikatan 1,4 glikosidik dan hemiselulosa akan terdegradasi dengan mekanisme pemutusan ikatan dari ujung ke ujung (Mosier dkk., 2002). Proses *pulping* dengan larutan NaOH dapat menyerang dan merusak struktur lignin pada bagian kristalin dan amorf serta memisahkan hemiselulosa. Ion  $\text{OH}^-$  dari NaOH akan memutuskan ikatan-ikatan dari struktur dasar lignin sedangkan ion  $\text{Na}^+$  akan berikatan dengan lignin membentuk natrium fenolat. Garam fenolat ini bersifat mudah larut. Lignin yang terlarut ditandai dengan warna hitam pada larutan yang disebut lindi hitam (*blackliquor*) (Safaria dkk., 2013). Produk pulp yang dihasilkan umumnya berwarna putih, namun bila berwarna coklat kemungkinan masih ada sisa lignin. Sisa kromofor ini dapat dihilangkan dengan proses

*bleaching* (pemutihan). Proses *bleaching* akan membuat warna pulp menjadi lebih cerah (Hidayanti dkk., 2019). Proses *bleaching* bertujuan agar kemurnian selulosa menjadi lebih baik tanpa terjadi banyak pemutusan rantai selulosanya.

Kemurnian selulosa dapat diidentifikasi menggunakan beberapa instrumen seperti FTIR yang menginformasikan gugus fungsi yang terdapat pada selulosa dan XRD yang disesuaikan dengan data JCPDS. Karakterisasi FTIR dari selulosa komersial dan data JCPDS selulosa ditunjukkan pada Gambar 3 dan Gambar 4.



Gambar 3. FTIR dari selulosa komersial (Ranganagowda dkk., 2019)



Gambar 4. JCPDS selulosa (Zhang dkk., 2019)

Penelitian yang telah dilakukan oleh Zhang dkk. (2018) mengenai isolasi selulosa dari tiga bahan baku biomassa berupa kayu pinus, kayu poplar dan jerami gandum. Hasil karakterisasi FTIR pada biomassa mentah menunjukkan terdapat dua puncak khas dari lignin yaitu pada panjang gelombang  $1507\text{ cm}^{-1}$  (C=C regangan simetris aromatik) dan  $1255\text{ cm}^{-1}$  (C-O aril grup). Panjang gelombang  $1730\text{ cm}^{-1}$  berkaitan dengan regangan C=O asam p-kumarat dari lignin dan kelompok asetil pada hemiselulosa. Hasil yang diperoleh pada bahan biomassa setelah proses delignifikasi menunjukkan intensitas puncak khas dari selulosa, seperti peregangan gugus C-O dari cincin aromatik ( $1315$  dan  $1055\text{ cm}^{-1}$ ), getaran dari ikatan  $\beta$  1-4 glikosidik ( $1160$  dan  $1100\text{ cm}^{-1}$ ), gugus hidroksil ( $3300\text{ cm}^{-1}$ ), peregangan simetris C-H ( $2890\text{ cm}^{-1}$ ) dan ikatan glikosidik mode peregangan cincin simetris dari polisakarida ( $899\text{ cm}^{-1}$ ). Puncak-puncak tersebut ditingkatkan setelah tahapan delignifikasi. Sampel biomassa yang diisolasi menunjukkan spektrum yang identik dengan selulosa komersial, hal ini menunjukkan bahwa selulosa berhasil diisolasi dari biomassa mentah. Hasil karakterisasi XRD biomassa setelah diisolasi menunjukkan terdapatnya beberapa puncak difraktogram. Bidang kristalografi yang diperoleh yaitu 101, 101 dan 200 yang telah sesuai dengan bidang kristalografi selulosa.

Selulosa murni yang diperoleh dari bahan-bahan biomassa dapat dimanfaatkan dalam berbagai pengaplikasian. Pemanfaatannya dapat berupa pembuatan film bioplastik (Munir, 2017), produksi etanol (Samsuri

dkk., 2007; Samsuri dkk., 2008) dan pembuatan aerogel selulosa (Wan dkk., 2015; Sanguanwong dkk., 2020).

### **C. Aerogel Selulosa**

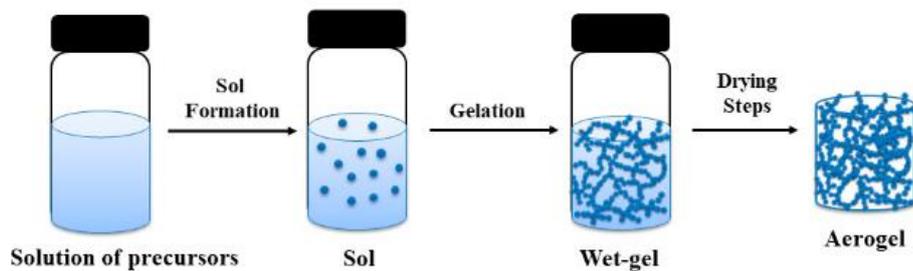
Aerogel didefinisikan sebagai padatan berpori yang dibentuk oleh penggantian cairan dengan gas dalam gel. Aerogel selulosa diketahui memiliki luas permukaan spesifik ( $10\text{-}975\text{ m}^2/\text{g}$ ), porositas ( $84,0\text{-}99,9\%$ ) dan densitas ( $0,0005\text{-}0,35\text{ g/cm}^3$ ) (Long dkk., 2018). Berdasarkan sifat struktural tersebut, aerogel telah banyak diketahui sebagai insulator termal, superkapasitor, media penyimpanan gas, dan berfungsi sebagai inti densitas rendah pada struktur atau sebagai tempat untuk pengendapan nano partikel anorganik. Kebanyakan aerogel masih diproduksi dari silika, aerogel dapat juga diproduksi dari metal oksida, karbon, ataupun polimer sintesis tertentu (Liebner dkk., 2007).

Pengembangan terbaru terkait aerogel sekarang ini telah banyak memanfaatkan biomassa yang disebut juga sebagai bio-aerogel (Lin dkk., 2014). Aerogel menggunakan bahan dasar biopolimer khususnya selulosa saat ini tengah dikembangkan karena sifatnya yang ramah lingkungan dan tidak beracun (Kaya, 2017; Kaya & Tabak, 2020). Aerogel selulosa memiliki volume pori yang sangat besar. Kondisi tersebut memberikan keuntungan untuk mengaplikasikan aerogel selulosa pada proses pengemasan, isolasi panas, dan sebagai superabsorben (Nguyen dkk., 2014).

## 1. Sintesis aerogel selulosa

Aerogel umumnya disintesis dengan metode sol-gel yang melibatkan pembentukan sol, gelasi dan tahap pengeringan (Şahin dkk., 2018). Tahapan awal dimulai dengan pembentukan sol. Sol adalah suspensi koloid dari partikel padat dalam cairan, di mana fase terdispersinya berukuran kecil (1-1000 nm). Selanjutnya tahapan gelasi, proses di mana sol diubah menjadi gel (cairan setengah padat) dengan saling bertautan silang atau mempolimerisasi, sehingga akan membentuk gel dengan jaringan berpori 3D (Gurav dkk., 2010). Tahapan terakhir dalam metode sol-gel adalah pengeringan.

*Freeze-drying* merupakan salah satu proses pengeringan yang dapat digunakan dalam pembuatan aerogel selulosa (Finlay dkk., 2015; Buchtová & Budtova, 2016; Xu dkk., 2018). Proses *freeze-drying* digunakan karena prosesnya yang *simple* (Long dkk., 2018). Proses *freeze-drying* mengarah pada pembentukan pori-pori besar dan saluran dari beberapa mikron hingga puluhan mikron (Zhou dkk., 2014; Han dkk., 2015). Proses *freeze-drying* terjadi di sekitar batas gas-cair, disertai dengan temperatur rendah dan tekanan rendah. Pelarut dalam pori dibekukan dengan cara menurunkan suhu di bawah titik beku pelarut, kemudian tekanan dikurangi di bawah tekanan sublimasi. Pelarut menyublim dan dikeluarkan dari pori dengan tetap menjaga volume dan struktur. Sistem diberi tekanan ketika pelarut telah habis terbuang dan sampel dibawa kembali ke suhu kamar (Jiménez-Saelices dkk., 2017; Şahin dkk., 2017). Sintesis aerogel diilustrasikan seperti gambar 5.



Gambar 5. Representasi skematis metode sol-gel untuk menghasilkan aerogel (Şahin dkk., 2018)

Beberapa penelitian yang telah dilakukan terkait sintesis aerogel selulosa di antaranya oleh Li dkk. (2017) mengenai sintesis aerogel selulosa dari *pulp* kayu menggunakan proses pengeringan *freeze-drying* dan teknik DIW (*direct ink write*). Hasil yang diperoleh yaitu aerogel berpori dan morfologi yang terkontrol dengan baik. Penelitian oleh Wan dkk. (2015) menggunakan proses pengeringan *freeze-drying* untuk membuat aerogel selulosa dari limbah serat bambu. Hasil yang diperoleh menunjukkan aerogel yang didapatkan memiliki struktur jaringan tiga dimensi yang homogen (3D). Luas permukaan spesifik tinggi  $204 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  dan volume pori besar  $0.99 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Pola XRD mengungkapkan transformasi selulosa I-selulosa II. Penelitian oleh Gu et al. (2020) mengenai sintesis aerogel nanoselulosa-magnetik dalam mengadsorpsi minyak. Aerogel yang diperoleh memiliki densitas yang rendah yaitu  $9.2 \text{ mgcm}^{-3}$  dan menunjukkan kapasitas adsorpsi yang cukup besar yaitu sebesar  $68.06 \text{ g/g}$  dalam mengadsorpsi sikloheksana. Aerogel yang didapatkan memiliki struktur jaringan tiga dimensi dan keseragaman pori yang baik.

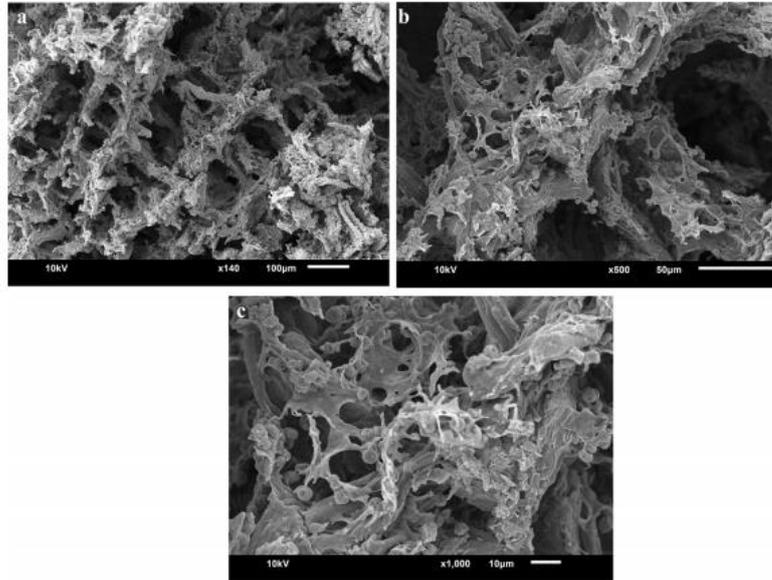
## 2. Karakterisasi aerogel selulosa

Analisis Aerogel selulosa dilakukan dengan beberapa pengujian untuk menentukan sifat fisika-kimia menggunakan beberapa instrumentasi yang umum digunakan. Instrumen-instrumen yang digunakan yaitu *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, *Braun-Emmett-Teller (BET)*, *X-Ray Diffraction (XRD)* dan *Fourier Transform Infrared (FTIR)* sebagai berikut:

### a. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

SEM merupakan suatu metode untuk menyalidiki permukaan material padat dengan resolusi 1-10 nm. Resolusi yang baik digunakan untuk mengetahui komposisi serta informasi kristalografi material yang diselidiki. Kristalografi material menggambarkan topografi, morfologi, serta komposisi material. Topografi menjelaskan ciri-ciri permukaan dan tekstur material, Morfologi menjelaskan bentuk dan ukuran partikel penyusun material, Komposisi menjelaskan sifat kimia dari material serta penyusunnya. SEM dapat digunakan untuk menjelaskan sifat material aerogel selulosa.

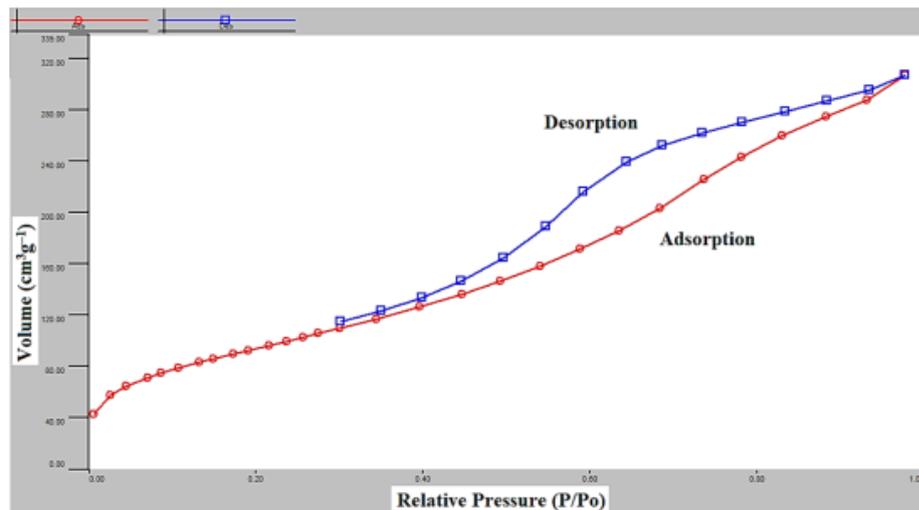
Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh (Kaya & Tabak, 2020) mengenai daur ulang limbah bio-pertanian sebagai aerogel selulosa, diperoleh gambar SEM berupa morfologi dan struktural seperti pada Gambar 6 (a-c). SEM tersebut menunjukkan permukaan aerogel berpori lebar dan struktur jaringan yang terdiri dari selulosa serat mikro 6 (c).



Gambar 6. SEM aerogel selulosa (a) x140 (b) x500 (c) x1000 (Kaya & Tabak, 2020)

### **b. Braun-Emmett-Teller (BET)**

*Braun-Emmett-Teller* (BET) merupakan metode untuk mengetahui diameter dan volume pori, serta luas permukaan spesifik suatu material. Karakterisasi menggunakan BET didasarkan pada prinsip adsorpsi-desorpsi gas adsorbat. Mekanisme adsorpsi gas tersebut berupa penyerapan gas (nitrogen, argon dan helium) yang dapat diserap oleh suatu permukaan padatan pada suhu dan tekanan tertentu dan diketahui secara teoritis luas permukaan dari satu molekul gas yang diserap, maka luas permukaan total padatan tersebut dapat dihitung. Luas permukaan merupakan jumlah pori pada setiap satuan luas dari sampel. Sementara luas permukaan spesifik adalah luas permukaan per satuan gram (Kusumaningtyas, 2017).

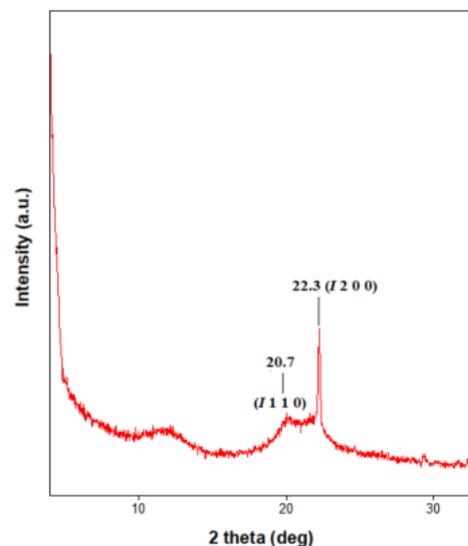


Gambar 7. Isoterm adsorpsi-desorpsi N<sub>2</sub> dari aerogel selulosa (Kaya & Tabak, 2020)

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh (Kaya & Tabak, 2020) mengenai daur ulang limbah bio-pertanian sebagai aerogel selulosa, diperoleh hasil penelitian yang menunjukkan aerogel dengan luas permukaan spesifik sebesar 327,42 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, diameter pori rata-rata dan volume pori total sebesar 5.45 nm dan 0.475 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Selain itu Gambar 7 menunjukkan adsorpsi nitrogen pada 77 K dari aerogel selulosa mirip dengan isoterm tipe II (menurut klasifikasi IUPAC), yang merupakan karakteristik adsorpsi fisik pada padatan mikropori. Karakteristik sifat isoterm ini proses reversibel pada tekanan yang relatif lebih rendah dan histeresis loop pada tekanan yang relatif lebih tinggi. Berdasarkan analisis luas permukaan spesifik BET (*Brunauer-Emmett -Teller*) dengan nilai 327,42 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> dikategorikan sebagai aerogel.

### c. X-Ray Diffraction (XRD)

XRD digunakan dalam karakterisasi material aerogel selulosa untuk mengidentifikasi kristalinitas, penentuan ukuran kristal, dan amorphous. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh (Kaya & Tabak, 2020) mengenai daur ulang limbah bio-pertanian sebagai aerogel selulosa, analisis XRD dilakukan dengan radiasi CuK-beta berfilter Ni (40 kV dan 30 mA). Difraktogram direkam dari  $5^{\circ}$ - $40^{\circ}$  dengan kecepatan pemindaian  $4^{\circ}$ /menit. Gambar 8 mendemonstrasikan puncak difraksi tipikal untuk bidang (200) pada  $2\theta = 22,30^{\circ}$  dan (110) pada  $2\theta = 20,7^{\circ}$  sesuai dengan bentuk kristal selulosa.

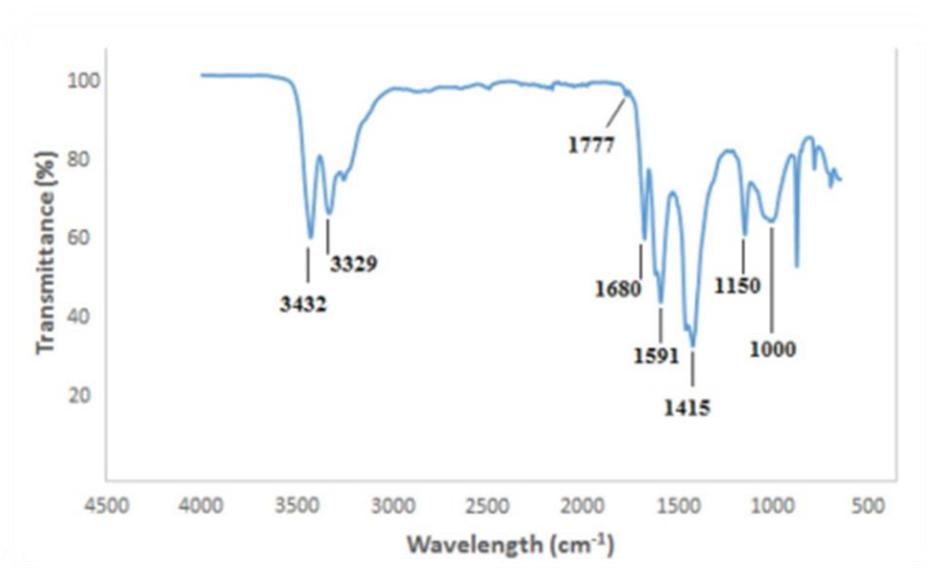


Gambar 8. Spektrum XRD aerogel selulosa (Kaya & Tabak, 2020)

### d. Fourier Transform Infrared (FTIR)

FTIR merupakan metode analisis yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi dalam material aerogel yang terukur pada panjang gelombang  $4000$ - $400\text{ cm}^{-1}$ . Komponen aerogel selulosa

kemungkinan besar terdiri dari aromatik, keton, ester, alkena dan alkohol dengan gugus fungsi berbeda (mengandung oksigen), OH ( $3460\text{--}3320\text{ cm}^{-1}$ ), C=O ( $1777\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ ), C–O–C ( $1150\text{ cm}^{-1}$ ), and C–O–(H) ( $1000\text{ cm}^{-1}$ ) (Poletto dkk., 2014; Kaya & Tabak, 2020). Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh (Kaya & Tabak, 2020) mengenai daur ulang limbah bio-pertanian sebagai aerogel selulosa, diperoleh hasil FTIR seperti pada gambar 9. Spectrum FTIR aerogel menunjukkan berbagai karakteristik struktural (Gambar 9).



Gambar 9. Spektrum FTIR aerogel selulosa (Kaya & Tabak, 2020)

Pita serapan pada panjang gelombang  $3329\text{ cm}^{-1}$  dapat dikaitkan dengan ikatan hidrogen antarmolekul, sementara pita serapan pada panjang gelombang  $3432\text{ cm}^{-1}$  disebabkan oleh intramolekul ikatan hidrogen. Pita serapan pada panjang gelombang  $1415\text{ cm}^{-1}$  merupakan getaran simetris  $\text{CH}_2$ . Spektrum FTIR pada Gambar 9 di atas juga dikenal sebagai "pita kristalinitas" untuk struktur selulosa.

#### D. Modifikasi Aerogel Selulosa dengan CTAB

Aerogel selulosa banyak digunakan untuk tujuan adsorpsi karena memiliki luas permukaan yang cukup tinggi, namun kenyataannya aerogel selulosa diketahui memiliki kemampuan adsorpsi yang cukup rendah dan selektivitas yang kurang baik karena bersifat hidrofilik. Material alami cenderung memiliki kemampuan adsorpsi yang rendah, sehingga diperlukan cara untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi suatu material (Shayesteh dkk., 2021). Salah satu cara yang dapat dilakukan adalah dengan memodifikasi aerogel selulosa. Modifikasi aerogel selulosa dilakukan untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi aerogel selulosa, seperti menghasilkan mikropori dan modifikasi permukaan berpori dengan gugus fungsi (Pei dkk., 2020).

Beberapa penelitian yang telah dilakukan terkait modifikasi aerogel selulosa di antaranya oleh Tang dkk. (2020) yang memodifikasi aerogel selulosa menggunakan PPA (*polypropylene glycol adipate*) untuk mengadsorpsi zat warna *congo red*. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa aerogel selulosa termodifikasi memiliki struktur jaringan yang lebih stabil dan ukuran pori yang lebih seragam. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa penggunaan PPA sebagai modifikator dapat secara efektif meningkatkan kekuatan mekanik aerogel selulosa dan memiliki potensi besar dalam pengolahan air limbah. Penelitian oleh Pei dkk. (2020) yang memodifikasi aerogel selulosa menggunakan *acrylamide-thiosemicarbazide* untuk mengadsorpsi Cr(VI). Hasil yang diperoleh,

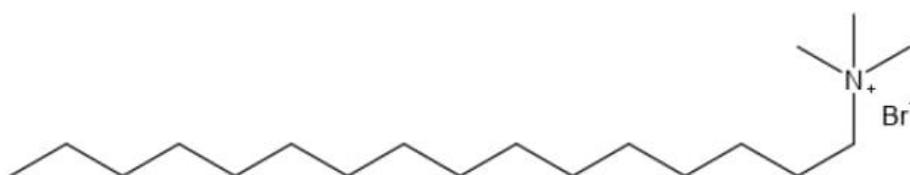
aerogel selulosa termodifikasi menunjukkan adsorpsi monolayer mengikuti model isotherm Langmuir.

Salah satu modifikator yang dapat digunakan untuk memodifikasi aerogel selulosa yaitu surfaktan CTAB (*Cetyltrimethylammonium Bromide*). Surfaktan CTAB adalah surfaktan kationik yang memiliki senyawa ammonium kuarterner dengan *counter ion* (Br<sup>-</sup>) dan rantai alkil panjang (Cihanoğlu dan Altinkaya, 2020; Li dkk., 2021; Kim dkk., 2021; Meneses dkk., 2022). CTAB tergolong bahan yang *biodegradable* (Timmer dkk., 2019). Berdasarkan penelitian, material yang dimodifikasi menggunakan surfaktan kationik menunjukkan permukaan material yang bermuatan positif dan cocok untuk adsorpsi polutan anionik (Akbal, 2005; Khan dkk., 2019). Karakteristik surfaktan CTAB ditunjukkan pada Tabel 2 dan struktur kimia surfaktan CTAB ditunjukkan pada Gambar 10.

Tabel 2. Karakteristik surfaktan *cetyltrimethylammonium bromide*

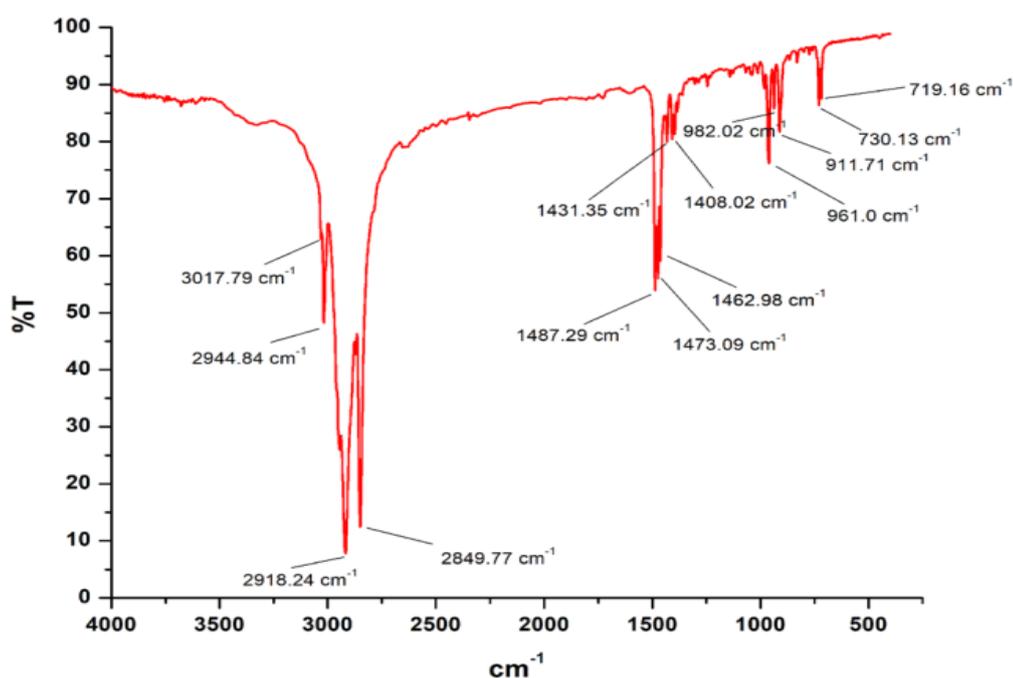
Parameter	Nilai
Nama umum	<i>Cetyltrimethylammonium bromide</i>
Singkatan	CTAB
Rumus empiris	C <sub>19</sub> H <sub>42</sub> BrN
Warna	Putih
Berat Molekul	364,45 g/mol
Kelarutan	3 g/L (H <sub>2</sub> O)

(Haounati dkk., 2021; Shayesteh dkk., 2021)



Gambar 10. Struktur molekul surfaktan CTAB (Nabi dkk., 2018)

Keberadaan CTAB dalam suatu material yang dimodifikasi dapat diketahui dengan menganalisa material tersebut menggunakan beberapa instrumen seperti FTIR dan SEM. Puncak karakteristik spektrum FTIR CTAB dan gugus fungsi ditunjukkan pada Gambar 11 dan Tabel 3.



Gambar 11. FTIR CTAB (Shettigar dkk., 2018)

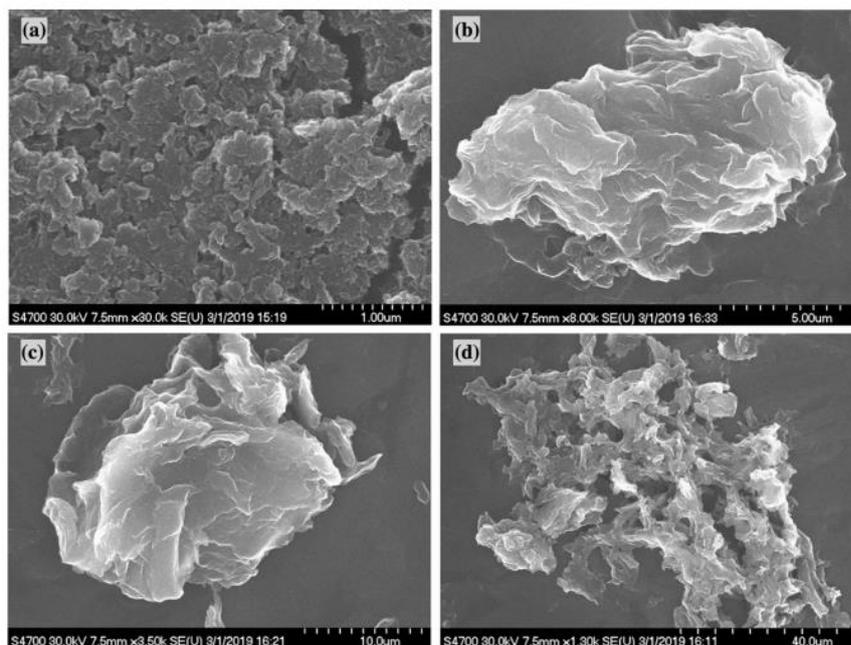
Tabel 3. Puncak karakteristik dan gugus fungsi CTAB dalam spectrum FTIR

Panjang gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Gugus fungsi	Panjang gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Gugus fungsi
3017.79	N-H <i>stretching</i>	1487.29	C-N <i>stretching</i>
2918.24	C-H <i>stretching</i>	1473.09	<i>Methylene excited groups</i>
2849.77	C-H <i>stretching</i>	1462.90	C-N <i>stretching</i>

(Banjare dkk., 2017 ;Shettigar dkk., 2018)

Karakterisasi SEM ditunjukkan oleh salah satu penelitian yang telah dilakukan oleh Ranjbar dkk. (2020) mengenai modifikasi selulosa dengan

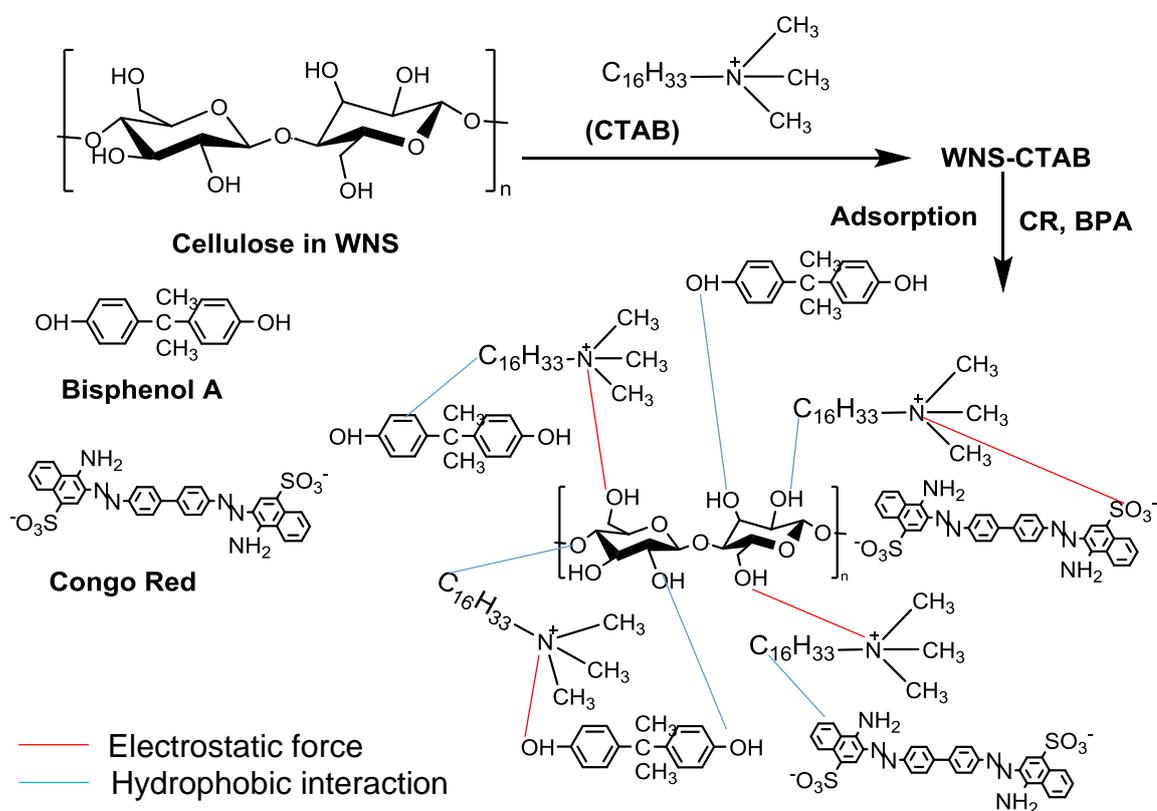
CTAB di mana berat CTAB yang digunakan bervariasi untuk mengadsorpsi zat warna anionik menunjukkan hasil SEM seperti pada gambar 12. Gambar SEM 12a menunjukkan bahwa penambahan CTAB menghasilkan agregasi selulosa dalam bentuk bundel berbulu walaupun dalam berat CTAB terendah. Gambar 12b,c menunjukkan dengan penambahan konsentrasi CTAB, agregat selulosa membentuk struktur berlapis dengan partikel yang lebih besar. Fraksi berat optimum CTAB menghasilkan agregat selulosa membentuk struktur berpori seperti pada Gambar 12d.



Gambar 12. SEM selulosa modifikasi CTAB dengan berat yang berbeda (a) 0.01, (b) 0.05, (c) 0.125 dan (d) 0.25 (Ranjbar dkk., 2020)

Proses modifikasi material menggunakan CTAB dapat digambarkan seperti Gambar 13 yang merupakan penelitian oleh Dovi dkk. (2021). Umumnya modifikasi menggunakan CTAB berlangsung dalam dua langkah (Lafi dan Hafiane, 2015) yaitu gaya elektrostatik antara kepala CTAB

bermuatan positif dan permukaan material yang negatif (karena gugus hidroksil). Hal tersebut dapat menyebabkan pembentukan satu lapisan CTAB pada permukaan material dengan ekor non-polar mengarah ke luar. Selanjutnya pembuatan lapisan ganda surfaktan melalui interaksi hidrofobik ekor-ekor dengan kepala bermuatan positif mengarah ke luar. Bilayer dibentuk oleh perlekatan rantai salkil CTAB ke beberapa permukaan gugus alkil luar dari lapisan tunggal CTAB melalui interaksi hidrofobik-hidrofobik. Oleh karena itu, permukaan luar dari adsorben yang dimodifikasi menjadi bermuatan positif dan non-polar membuatnya lebih cocok untuk mengadsorpsi polutan-polutan anionik (Ali dan Eskandrani, 2020; Haounati dkk., 2021).



Gambar 13. Ilustrasi proses modifikasi menggunakan CTAB untuk adsorpsi zat warna *congo red*

## E. Adsorpsi

Adsorpsi merupakan proses di mana komponen-komponen tertentu dari suatu fasa fluida berpindah ke permukaan zat padat yang digunakan sebagai material berpori (adsorben). Secara umum partikel-partikel kecil zat penyerap ditempatkan di dalam suatu hamparan tetap (*fixed bed*), dan fluida lalu dialirkan melalui hamparan tersebut sampai adsorben itu mendekati jenuh dan penyerapan yang diinginkan tidak dapat lagi berlangsung. Adsorpsi biasanya dilakukan pada *fixed vertical beds* dari adsorben granular yang berpori (Walas, 1990).

Molekul-molekul pada zat padat mempunyai gaya dalam keadaan tidak seimbang. Ketidaksetimbangan gaya-gaya tersebut menyebabkan zat padat tersebut cenderung menarik zat-zat lain atau gas yang bersentuhan pada permukaannya. Fenomena konsentrasi zat pada permukaan padatan disebut fasa teradsorb atau adsorbat, sedangkan zat yang akan menyerap atau menariknya disebut adsorben. Proses adsorpsi pada suatu adsorben terutama terjadi pada pori-pori kecilnya (mikropori). Sementara itu, makropori hanya berperan sebagai tempat transfer adsorbat dari permukaan luar ke mikropori (Ding dan Bhatia, 2003). Daya serap adsorben terhadap gas bergantung pada jenis adsorbat, karakteristik adsorben, temperatur dan tekanan. Adsorpsi gas pada permukaan zat padat menyebabkan terjadinya kesetimbangan antara gas yang terserap dengan gas sisa. Oleh karena itu, daya serap adsorben dipengaruhi oleh besarnya tekanan dan temperatur.

## 1. Studi kinetika

Analisis kinetika dilakukan dengan beberapa model untuk sistem *liquid-solid*, beberapa di antaranya adalah model kinetika orde kesatu semu dan orde kedua semu. Bentuk umum persamaan kinetika orde kesatu semu yaitu:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

dengan  $q_e$  adalah kapasitas adsorpsi pada kesetimbangan (mg/g),  $q_t$  adalah kapasitas adsorpsi pada waktu  $t$  (mg/g),  $k$  adalah konstanta kinetika.  $k_1$  adalah konstanta laju yang memiliki dimensi kebalikan dari waktu (t), integrasi persamaan diperoleh:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - kt \quad (2)$$

plot  $\log(q_e - q_t)$  terhadap  $t$  atau plot  $\ln(q_e - q_t)$  terhadap  $t$  merupakan kurva linier dengan *slope* =  $k$  dan intersep =  $\ln q_e$  (Laksaci dkk., 2018).

Model orde kedua semu adalah model kinetika yang dikembangkan berdasarkan reaksi kompleksasi permukaan antara adsorben dengan adsorbat. Persamaan laju reaksi orde kedua semu yaitu:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q)^2 \quad (3)$$

dengan  $k$  adalah konstanta kinetika adsorpsi (g/mg.menit). Integrasi persamaan (8) untuk kondisi batas ( $t=0, q_t=0$ ) dan ( $t=t, q_t=q_t$ ), diperoleh:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Plot  $t/q_t$  terhadap  $t$ , merupakan kurva linier dengan  $slope = 1/q_e$  dan  $intersep = 1/k_2q_e^2$  (Laksaci dkk., 2018).

## 2. Termodinamika adsorpsi

Terjadinya proses adsorpsi melibatkan gaya-gaya intermolekul seperti gaya elektrostatik, gaya London serta antraksi ion-ion yang terdapat pada adsorben maupun adsorbat, sehingga proses adsorpsi akan melibatkan perubahan energi. Adsorpsi jika dipandang sebagai suatu reaksi kesetimbangan, maka pada keadaan setimbang  $\Delta G^\circ = 0$ , sehingga energi adsorpsinya dapat dirumuskan pada Persamaan 5.

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K \quad (5)$$

Persamaan Van't Hoff digunakan untuk menghitung nilai  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) dan  $\Delta S^\circ$  (J/mol.K). Setelah  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  disubstitusikan ke Persamaan (5), maka diperoleh persamaan sebagai berikut:

$$\ln K_c = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (6)$$

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (7)$$

di mana  $R$  (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) dan  $T$  (K). Nilai  $\Delta H^\circ$  dan  $\Delta S^\circ$  dihitung dari  $slope$  dan  $intercept$  plot  $\ln K_c$  vs.  $1/T$  dari Persamaan (7) (Yu dkk., 2018).

## 3. Isotermal adsorpsi

Kapasitas adsorpsi berhubungan dengan isoterm adsorpsi. Isoterm adsorpsi adalah hubungan yang menunjukkan distribusi adsorbat antara fasa teradsorpsi pada permukaan adsorben dengan fasa ruah saat

kesetimbangan pada suhu tertentu (Atkins, 1997). Isoterm adsorpsi menggambarkan hubungan antara zat yang teradsorpsi oleh adsorben dengan tekanan atau konsentrasi pada keadaan kesetimbangan dan temperatur tetap. Persamaan isoterm adsorpsi yang sering digunakan adalah persamaan Langmuir dan Freundlich (Kumar dan Jena, 2017; Siregar dkk., 2019; Wijayanti dan Kurniawati, 2019).

Isoterm Langmuir didasarkan pada adsorpsi yang hanya terjadi pada lapisan *monolayer* dan semua situs dalam permukaannya bersifat homogen dengan sebuah distribusi tingkat energi yang sama. Persamaan linear isoterm Langmuir adalah sebagai berikut (Langmuir, 1918):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_o b} + \frac{C_e}{q_o} \quad (8)$$

di mana  $C_e$  (mg/L) adalah konsentrasi kesetimbangan adsorbat dalam larutan setelah adsorpsi,  $q_e$  (mg/g) adalah jumlah zat teradsorpsi pada saat kesetimbangan,  $q_o$  (mg/g) adalah kapasitas maksimum dan  $b$  (L/mg) adalah konstanta Langmuir yang berhubungan dengan energi bebas atau entalpi bersih adsorpsi.

Persamaan isoterm Freundlich didasarkan pada adsorpsi di permukaan heterogen dengan persamaan berikut (Sari dkk., 2017):

$$q_e = k + C_e^{1/2} \quad (9)$$

di mana  $k$  ((mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup>) adalah konstanta Freundlich terkait untuk kapasitas adsorpsi, dan  $1/n$  adalah faktor heterogenitas tanpa dimensi.

Bentuk linear dari Persamaan 9 adalah:

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log (C_e) \quad (10)$$

konstanta Freundlich  $k$  dan  $n$  menunjukkan kapasitas adsorpsi dan intensitas adsorpsi yang dihitung dari intercep dan kemiringan dari plot  $\ln q_e$  terhadap  $\ln C_e$  (Fahdil dkk., 2018).

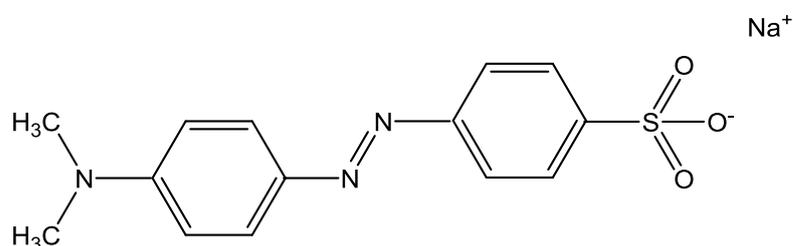
### **F. Methyl Orange**

Zat warna merupakan salah satu bahan yang sering digunakan pada suatu proses industri. Zat warna baik pewarna alami maupun sintetis banyak digunakan untuk industri tekstil dalam proses pewarnaan tekstil dan juga di industri lain seperti industri farmasi, kertas dan pulp (Ciobanu dkk., 2014). Selama ini penggunaan zat warna terbesar ada pada industri tekstil, oleh karena itu industri tekstil menjadi penyumbang limbah zat warna terbesar di perairan (Mani dan Bharagava, 2016). Limbah tersebut berasal dari proses pewarnaan (*dyeing*) yaitu berupa zat warna yang larut dalam air.

Zat warna terdiri dari gabungan zat organik jenuh seperti senyawa hidrokarbon aromatik, fenol dan turunannya, serta senyawa-senyawa hidrokarbon yang mengandung satu atau lebih gugus azo ( $N=N$ ). Keberadaan zat organik jenuh dan gugus azo dalam struktur zat warna menyebabkan zat warna sulit didegradasi oleh mikroorganisme sehingga berdampak terhadap kerusakan lingkungan pada organisme air dengan menghalangi sinar matahari, memperlambat aktivitas fotosintesis dan menciptakan kondisi anaerob yang membatasi pertumbuhan biota air

(de Luna dkk., 2013). Banyak pewarna azo dalam kondisi anaerob terurai menjadi amina aromatik yang berpotensi bersifat karsinogenik sehingga berdampak buruk terhadap kesehatan seperti iritasi kulit, kanker dan mutasi pada manusia (Jeyajothi, 2014).

Salah satu pewarna azo adalah *methyl orange* (Mobarak dkk., 2019; Wang dkk., 2020). *Methyl orange* adalah pewarna asam azo yang umumnya digunakan dalam industri makanan, farmasi, kertas, percetakan, laboratorium dan tekstil (Hassanzadeh-Tabrizi dkk., 2016; Rattanapan dkk., 2017; Alghamdi dkk., 2019; Jia dkk., 2020). Struktur kimia *methyl orange* ditunjukkan pada Gambar 4 dan karakteristik pewarna *methyl orange* ditunjukkan pada Tabel 4.



Gambar 14. Struktur molekul *methyl orange* (Hou dkk., 2007)

Tabel 4. Karakteristik zat warna *methyl orange*

Parameter	Nilai
Nama umum	<i>Methyl orange</i>
Rumus empiris	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Nomor C.I.	13,025
Kelas	Azo
Warna	<i>Orange</i>
Berat Molekul	327,33 g/mol
Kerapatan	1,28 g/cm <sup>3</sup> , padat
Tipe	Pewarna anionik
Kelarutan dalam air	Larut dalam air

(Youssef dkk., 2016; Zubair dkk., 2018)

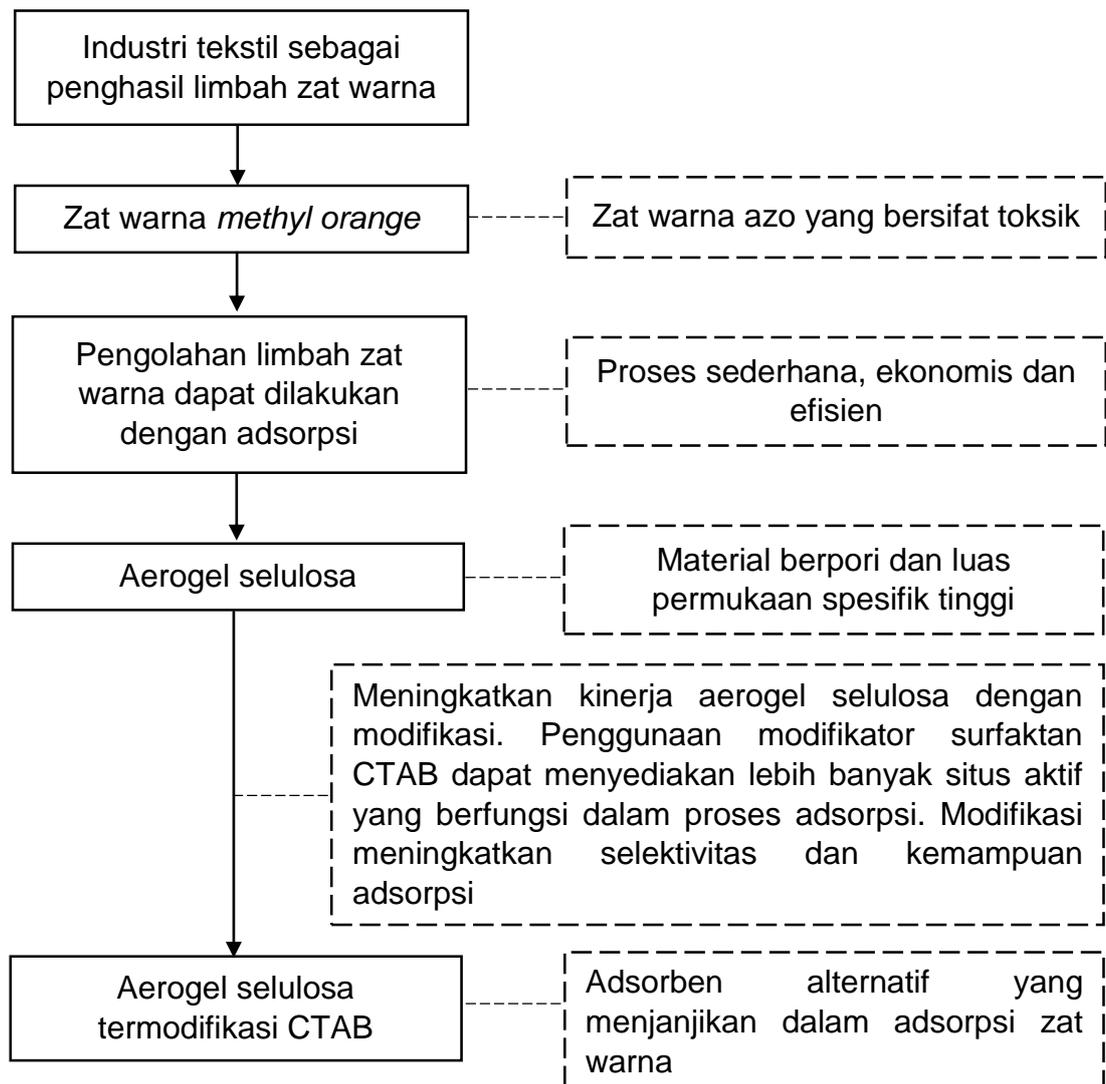
*Methyl orange* diketahui memberikan efek yang berbahaya. Amina aromatik dengan gugus azo pada *methyl orange* telah terbukti bersifat karsinogenik (Bahrudin dan Nawi, 2019; Jia dkk., 2020). *Methyl orange* juga dapat menyebabkan iritasi kulit dan gangguan pernapasan (Albukhari dkk., 2019; Yuvaraja dkk., 2020). *Methyl orange* yang dibiarkan berada di lingkungan untuk jangka waktu yang lama berpotensi menyebabkan bahaya bagi sistem kehidupan. Dampak yang diakibatkan oleh limbah pewarna *methyl orange* ini baik pada lingkungan dan manusia harus menjadi perhatian serius.

### **G. Kerangka Pikir**

Pencemaran air menjadi salah satu permasalahan lingkungan saat ini. Sejumlah limbah cair yang tercemar berasal dari penggunaan zat warna yang cukup tinggi pada industri tekstil. Salah satu zat warna yang dapat berpotensi menjadi limbah adalah *methyl orange* yang merupakan pewarna azo. Senyawa toksik pewarna azo mudah bercampur dengan air dan masuk ke dalam organisme akuatik melalui rantai makanan akhirnya mencapai manusia dan menyebabkan gangguan fisiologis, sehingga diperlukan proses pengolahan untuk menghilangkan limbah zat warna tersebut. Metode yang dapat dilakukan adalah adsorpsi. Adsorpsi dalam menghilangkan pewarna dianggap sebagai proses yang sederhana, ekonomis dan efisien. Proses adsorpsi membutuhkan adsorben yang memiliki luas permukaan besar dan porositas yang tinggi. Berdasarkan

porositas tinggi dan luas permukaan yang besar, aerogel telah dilaporkan sebagai alternatif yang menjanjikan dalam pemurnian air. Aerogel adalah jenis material berpori dengan luas permukaan spesifik tinggi. Aerogel menggunakan bahan dasar biopolimer khususnya selulosa tengah dikembangkan karena sifatnya yang ramah lingkungan dan tidak beracun. Sumber selulosa dapat diperoleh dari ampas tebu dengan kandungan selulosa sebesar 46,88% (Jin dkk., 2020).

Salah satu upaya untuk meningkatkan kinerja aerogel selulosa dapat dilakukan dengan memodifikasi aerogel selulosa. Fungsi modifikasi untuk meningkatkan selektivitas dan kemampuan adsorpsi aerogel selulosa dalam mengadsorpsi zat warna. Modifikator yang dapat digunakan adalah surfaktan kationik *cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB). Surfaktan kationik memiliki keunggulan yaitu menyediakan lebih banyak situs aktif yang berfungsi dalam proses adsorpsi zat warna. Berdasarkan hal tersebut, maka pada penelitian ini telah dilakukan modifikasi aerogel selulosa dari ampas tebu menggunakan surfaktan CTAB untuk melihat pengaruh modifikator surfaktan CTAB terhadap kemampuan adsorpsi zat warna di mana zat warna yang digunakan adalah *methyl orange*. Kerangka pikir penelitian disajikan pada Gambar 15.



Gambar 15. Kerangka pikir penelitian

## H. Hipotesis

1. Material aerogel selulosa termodifikasi CTAB yang disintesis dari selulosa ampas tebu memiliki karakteristik material dengan luas permukaan spesifik serta memiliki gugus fungsi yang berinteraksi baik dengan zat warna *methyl orange*.

2. Waktu optimum adsorpsi *methyl orange* oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB ditentukan dengan variasi waktu dan model kinetika ditentukan dengan mengolah data yang diperoleh menggunakan persamaan orde kesatu semu dan orde kedua semu.
3. Suhu optimum adsorpsi *methyl orange* oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB ditentukan dengan variasi suhu dan parameter termodinamika yang dipelajari di antaranya energi bebas Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) dan entropi ( $\Delta S^\circ$ ).
4. Kapasitas adsorpsi dan model isoterm adsorpsi *methyl orange* oleh aerogel selulosa termodifikasi CTAB dapat ditentukan menggunakan persamaan isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich.
5. Material aerogel selulosa termodifikasi CTAB berpotensi sebagai adsorben dalam mengadsorpsi limbah zat warna *methyl orange*.