



ADSORPSI Cu(II) MENGGUNAKAN ZEOLIT SINTETIS DARI ABU TERBANG BATU BARA

© Hak cipta milik IPB (Institut Pertanian Bogor)

AHMAD ZAKARIA



SEKOLAH PASCASARJANA
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
BOGOR
2011

Bogor Agricultural University

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



PERNYATAAN MENGENAI TESIS DAN SUMBER INFORMASI

Dengan ini saya menyatakan bahwa tesis Adsorpsi Cu(II) Menggunakan Polistirena Sintetis dari Abu Terbang Batu Bara adalah karya Saya dengan arahan dari pembimbing dan belum diajukan dalam bentuk apapun kepada perguruan tinggi atau Instansi manapun. Sumber informasi yang berasal atau dikutip dari karya yang diterbitkan maupun tidak diterbitkan dari penulis lain telah disebutkan dalam teks dan dicantumkan dalam Daftar Pustaka di bagian akhir tesis ini.

Bogor, Juli 2011

Ahmad Zakaria
NRP G451090371

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



ABSTRACT

AHMAD ZAKARIA. Adsorption of Cu(II) Using Synthetic Zeolite from Coal Fly Ash. Under direction of ETI ROHAETI, IRMANIDA BATUBARA, and SUTISNA.

Fly ash and synthetic zeolite synthesized from coal fly ash had been used to investigate the adsorption of Cu²⁺ synthetic solution. Optimization studies of adsorption process was performed batch system in central composite design with three parameters, pH, contact time, and concentration of adsorbent. The optimum condition for adsorption process for fly ash and synthetic zeolite were found at pH 5.5 and 4, contact time 83 and 45 minutes, and adsorbent concentration at 150 and 90 mg/50 mL solution respectively. The Langmuir and Freundlich isotherm models were applied. The Langmuir models fits best the equilibrium isotherm data. The optimum fly ash and zeolite synthetic adsorption capacities were 4,11 mg/g and 60,97 mg/g respectively. The kinetics data were tested using a pseudo first-order and a pseudo second-order Lagergren equation. Kinetics data correlated well with the pseudo second-order kinetics model. Thermodynamic study indicated that adsorption process was spontaneous and accompanied by an increase in entropy and decrease in Gibbs energy. The decreasing of adsorption capacity of Cu(II) by both fly ash and synthetics zeolite were influenced by the coexisting ions Pb(II) or Mn(II), although there were increasing of the total adsorption capacity.

Key word : fly ash, synthetic zeolite, isothermal adsorption, kinetics model, Langmuir and Freundlich models, Gibbs energy, entropy

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



RINGKASAN

AHMAD ZAKARIA. Adsorpsi Cu(II) Menggunakan Zeolit Sintetis dari Abu Terbang Batu Bara. Dibimbing oleh ETI ROHAETI, IRMANIDA BATUBARA, dan SUTISNA.

Permasalahan limbah industri semakin berkembang menjadi permasalahan global yang serius. Hal ini mengakibatkan perlakuan dalam pengolahan limbah industri menjadi topik global karena limbah dari berbagai sumber dapat mengakumulasi di tanah atau masuk ke dalam sistem perairan. Logam berat seperti tembaga banyak dihasilkan antara lain oleh industri pelapisan logam (*plating*), pencampuran logam (*alloy*) dan baja, pewarna, kabel listrik, insektisida, jaringan pipa, dan cat (Notodarmojo 2005; Sarkar *et al.* 2010). Logam ini berpotensi merusak sistem fisiologi manusia dan sistem biologis lainnya jika melewati tingkat toleransi. Oleh karena itu berdasarkan Kep-51/MenLH/10/1995 keberadaan ion Cu di batasi tidak boleh lebih dari 2 ppm untuk limbah cair golongan 2 dan 0,6 ppm untuk limbah industri plating.

Beberapa metode perlakuan untuk mengolah ion logam berat dalam limbah industri telah dilaporkan dalam beberapa literatur. Di antara metode tersebut adalah netralisasi, presipitasi, pertukaran ion, biosorpsi dan adsorpsi. Untuk konsentrasi ion logam yang rendah, proses adsorpsi merupakan metode yang direkomendasikan untuk pengambilan ion logam tersebut.

Karbon aktif banyak digunakan sebagai adsorben (Jusoh *et al.* 2007), namun pengambilan ion logam dengan metode adsorpsi menggunakan karbon aktif komersial membutuhkan biaya relatif mahal. Karbon aktif juga dapat mengalami penurunan aktivitas sebesar 10 - 15 % selama regenerasi. Selain itu karbon aktif merupakan bahan yang bersifat dapat terbakar (*combustible material*) sehingga kurang tepat jika diaplikasikan pada suhu tinggi (Yenisoy-karakas *et al.* 2004). Oleh karena itu adsorben yang lebih murah sebagai alternatif bahan baku pembuatan karbon aktif menjadi banyak diminati dan menarik perhatian di kalangan peneliti (Hui *et al.* 2005). Zeolit merupakan salah satu adsorben alternatif yang memiliki kemampuan adsorpsi yang tinggi karena memiliki pori yang banyak dan mempunyai kapasitas tukar kation yang tinggi dan dapat diaplikasikan pada rentang suhu yang lebih luas sehingga sangat cocok digunakan sebagai adsorben (Panayotova 2001). Pada penelitian ini digunakan zeolit sintetis yang dibuat dari limbah abu terbang batu bara.

Abu terbang batu bara merupakan limbah padat yang dihasilkan pembangkit listrik yang menggunakan batu bara sebagai bahan bakarnya. Abu terbang yang dihasilkan dari pembangkit listrik sekarang ini menjadi masalah karena volumenya cukup besar, yaitu mencapai 2 milyar ton pada tahun 2006 (Mazari 2009). Kandungan silikon dan aluminium pada abu terbang cukup besar, yaitu lebih dari 60% sehingga berpotensi untuk dijadikan zeolit sintetis. Oleh karena itu beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengonversinya menjadi zeolit sintetis, seperti yang telah dilakukan oleh Hui *et al.* (2005), Musyoka *et al.* (2009), Jha *et al.* (2009), Qiu & Zheng (2009), Koukouzas *et al.* (2010).

Pada penelitian ini abu terbang batu bara yang dikonversi menjadi zeolit mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh Musyoka *et al.* (2009). Selanjutnya

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.

b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.

2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

Bogor Agricultural University



abu terbang batu bara dan zeolit sintetisnya dijadikan adsorben logam berat Cu(II) dalam sistem larutan. Uji Pendahuluan dan karakterisasi dipelajari untuk mendapatkan gambaran sifat dari kedua adsorben serta dilakukan percobaan optimasi menggunakan metode respon permukaan *Central Composite Design* untuk mendapatkan kondisi terbaik adsorpsi Cu(II). Selanjutnya ditentukan kapasitas adsorpsi optimum, parameter kinetika dan termodinamikanya. Selain itu dipelajari hubungan keberadaan ion sekutu Mn atau Pb dengan efisiensi dan kapasitas adsorpsi Cu(II) oleh kedua adsorben.

Hasil uji pendahuluan menunjukkan bahwa kapasitas tukar kation (KTK) abu terbang dan zeolit sintetis adalah 31,36 mg/100g dan 439,70 mg/100g, berarti terjadi peningkatan hampir 14 kali lipat dibandingkan KTK abu terbang. Peningkatan ini diharapkan dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi Cu(II) oleh zeolit sintetis. Berdasarkan hasil uji pendahuluan, kadar air untuk abu terbang batu bara dan zeolit sintetis adalah 0,13% dan 1,16% sedangkan daya serap terhadap iod untuk abu terbang batu bara dan zeolit sintetis berturut turut 1,88 dan 1,84 mg/g. Hasil ini membuktikan bahwa zeolit sintetis memiliki kadar air yang masih sesuai dengan baku mutu zeolit, yaitu 1-35% dan kemampuan adsorpsi iodnya relatif rendah jika dibandingkan karbon aktif. Hal ini disebabkan kedua adsorben diameter porinya berukuran mesopori (20-500 Angstrom). Berdasarkan karakteristik luas permukaan dan volume pori, nilai yang diperoleh abu terbang batu bara lebih tinggi dibandingkan zeolit sintetis, hal ini mencerminkan bahwa abu terbang batu bara berpotensi juga sebagai adsorben walaupun nilai KTKnya kecil.

Berdasarkan karakterisasi menggunakan XRD telah terbentuk zeolit NaP1 dan hidroksisodalit dengan menghasilkan 7 puncak utama dan terbentuk material lebih kristalin dibandingkan material dasarnya. Karakterisasi menggunakan SEM_EDAX diperoleh informasi bahwa abu terbang batu bara memiliki morfologi permukaan yang lebih halus, mengkilap dan ukuran partikelnya berkisar 0,1 μ m-10 μ m serta komposisi didominasi oleh atom O, Si dan Al dengan rasio Si/Al mencapai 1,27 serta Na 3,06% dan Cu 0,46%, sedangkan zeolit sintetis memiliki morfologi permukaan kasar dan cenderung beragregasi dengan diameter lebih dari 10 μ m serta peningkatan atom Na mencapai 11,82% dan rasio Si/Al 1.

Selanjutnya percobaan mendapatkan kondisi optimum adsorpsi dengan metode *Central Composite Design* (CCD) diperoleh 20 perlakuan dengan faktor yang dievaluasi adalah pH(2-6), bobot adsorben(30mg - 150mg) dan waktu kontak (5-90 menit). Hasil pengolahan % efisiensi adsorpsi dengan menggunakan program CCD dan perangkat minitab, diperoleh kondisi optimum adsorpsi Cu(II) untuk abu terbang batu bara dan zeolit sintetis berturut-turut adalah pH 5,5, bobot 50 mg, waktu kontak 83 menit dan pH 4, bobot 90 mg serta waktu kontak 58 menit.

Hasil penelitian membuktikan bahwa kapasitas adsorpsi optimum zeolit sintetis pada kondisi isothermal meningkat 15 kali dibandingkan abu terbang batu bara, yaitu dari 4,11 mg/g menjadi 60,97 mg/g. Hal ini selaras dengan peningkatan KTK sebesar 14 kali. Sedangkan model adsorpsi Cu(II) oleh kedua adsorben mengikuti model Langmuir dibandingkan Freundlich dengan nilai R_L (faktor pemisahan) zeolit lebih kecil dibandingkan abu terbang batu bara. Hal ini menandakan bahwa kompleks adsorbat-zeolit lebih bersifat irreversibel. Dari data pH kesetimbangan terjadi peningkatan pH kesetimbangan dibandingkan pH

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



awal adsorbat dan selanjutnya menurun dengan meningkatnya konsentrasi adsorbat awal.

Parameter kinetika dapat menjelaskan kecepatan pengambilan zat terlarut (adsorbat) oleh adsorben selama waktu reaksi penjerapan. Kinetika adsorpsi oleh kedua adsorben memenuhi persamaan orde kedua semu dengan nilai r (koefisien korelasi) lebih dari 0,99 dan uji validitas diperoleh rentang bias kapasitas adsorpsi zeolit sintetis dan abu terbang batu bara adalah -1,60 sampai +1,90. Hal ini menunjukkan bahwa parameter kinetika kedua adsorben memenuhi persamaan orde kedua semu karena memiliki tingkat keakuratan yang tinggi dalam memprediksi nilai kapasitas adsorpsi optimum percobaan. Rentang nilai konstanta kecepatan adsorpsi persamaan orde ke-2 semu (K_2) untuk adsorben zeolit sintetis dan abu terbang batu bara berturut-turut adalah 0,0109-0,0130 g/mg.menit dan 0,0660-0,0890 g/mg.menit. Dari data ini dapat diduga bahwa kemampuan interaksi abu terbang batu bara dengan adsorbat lebih cepat dibandingkan zeolit sintetis (Gupta & Bhattacharyya 2008).

Adsorpsi ion Cu meningkat dengan bertambahnya suhu percobaan dari 300-325 K. Peningkatan kapasitas adsorpsi ini disebabkan pada suhu yang lebih tinggi terjadi aktivasi sisi aktif permukaan adsorben dan peningkatan energi kinetik ion logam serta terbentuknya ion logam yang lebih kecil karena pengurangan efek hidrasi, sehingga mampu menembus lapisan pori yang lebih dalam (Fan *et al.* 2008, Inglezakis *et al.* 2004). Dengan ini membuktikan bahwa proses adsorpsi bersifat endotermis yang diperkuat dengan data energi entalpi adsorpsi ΔH^0 abu terbang dan zeolit sintetis bernilai positif, yaitu 38,34 KJ/mol dan 62 KJ/mol.

Perubahan nilai energi entropi adsorpsi sistem (ΔS^0) adsorben abu terbang batu bara dan zeolit sintetis semuanya bernilai positif yang berarti terjadi peningkatan derajat ketidakteraturan pada sistem adsorben-adsorbat, jadi ion-ion logam yang terjerap pada adsorben semakin tidak teratur (Kubilay *et al* 2007). Fenomena ini dalam sistem adsorpsi sangat menguntungkan karena dapat meningkatkan kestabilan kompleks adsorben-adsorbat. Nilai ΔS^0 adsorben abu terbang batu bara lebih kecil dibandingkan dengan zeolit sintetis. Fenomena ini menunjukkan bahwa interaksi ion logam dengan zeolit lebih kuat dibandingkan dengan abu terbang batu bara yang diperkuat dengan data optimasi, yaitu terjadinya proses desorpsi Cu(II) pada pH 2 ketika menggunakan adsorben abu terbang batu bara.

Kapasitas adsorpsi Cu^{2+} ternyata dipengaruhi oleh ion Mn^{2+} dan Pb^{2+} . Keberadaan ion tersebut dalam larutan adsorbat dapat menurunkan efisiensi dan kapasitas adsorpsi Cu(II). Interaksi adsorben dengan ion Pb^{2+} lebih tinggi dibandingkan dengan Mn^{2+} . Fenomena ini diduga karena ion Pb lebih elektropositif dibandingkan ion Mn, sehingga ion Pb lebih kuat dan mudah berinteraksi dengan sisi aktif negatif adsorben. Selain pertukaran kation, mekanisme adsorpsi ion logam juga disebabkan karena adanya pengendapan hidroksida dan pembentukan $PbSO_4$ yang sukar larut pada permukaan atau dinding pori bagian dalam zeolit (Hui *et al* 2005). Sebagai data pendukung nilai K_{sp} ($Mn(OH)_2$ dan $Pb(OH)_2$) adalah 4×10^{-14} dan 3×10^{-16} , sehingga Pb^{2+} lebih cepat mengendap dan teradsorpsi dibandingkan ion Mn(II).

Keberadaan ion Pb maupun Mn dengan ion Cu secara bersamaan ternyata dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi secara keseluruhan, sehingga menguntungkan proses pengambilan ion logam berat.

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
- b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.

2. Dilarang mempublikasikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

© Hak Cipta milik IPB, tahun 2011
Hak Cipta dilindungi Undang-Undang

Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan atau menyebutkan sumbernya.

- a. *Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik, atau tinjauan suatu masalah*
- b. *Pengutipan tersebut tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.*

Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



ADSORPSI Cu(II) MENGGUNAKAN ZEOLIT SINTETIS DARI ABU TERBANG BATU BARA

© Hak cipta milik IPB (Institut Pertanian Bogor)

Bogor Agricultural University

AHMAD ZAKARIA

Tesis

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Magister Sains pada
Departemen Kimia

**SEKOLAH PASCASARJANA
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
BOGOR
2011**

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.

2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



Penguji Luar Komisi pada Ujian Tesis: Sri Sugiarti, Ph.D

Hak Cipta Diliindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



Judul Tesis : Adsorpsi Cu(II) Menggunakan Zeolit Sintetis dari Abu Terbang Batu Bara
Nama : Ahmad Zakaria
NRP : G451090371

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

© Hak cipta milik IPB (Institut Pertanian Bogor)

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mempublikasikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

Disetujui
Komisi Pembimbing

Dr. Eti Rohaeti, MS
Ketua

Dr. Irmanida Batubara, M.Si.
Anggota

Drs. Sutisna, DEA
Anggota

Diketahui

Ketua Program Studi Kimia

Dekan Sekolah Pascasarjana IPB

Prof. Dr. Purwatiningsih Sugita, M.S



Dr. Ir. Dahrul Syah, M.Sc.Agr.

Tanggal Ujian: 2 Agustus 2011

Tanggal Lulus : 10 AUG 2011



Judul Tesis : Adsorpsi Cu(II) Menggunakan Zeolit Sintetis dari Abu Terbang Batu Bara
Nama : Ahmad Zakaria
NRP : G451090371

Disetujui
Komisi Pembimbing

Dr. Eti Rohaeti, MS
Ketua

Dr. Irmanida Batubara, M.Si.
Anggota

Drs. Sutisna, DEA
Anggota

Diketahui

Ketua Program Studi Kimia

Dekan Sekolah Pascasarjana IPB

Prof. Dr. Purwantiningsih Sugita, M.S

Dr. Ir. Dahrul Syah, M.Sc.Agr.

Tanggal Ujian: 2 Agustus 2011

Tanggal Lulus :

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



PRAKATA

Puji dan syukur penulis panjatkan Kehadirat Allah SWT atas segala rahmat dan kasih sayang-Nya, sehingga karya ilmiah ini berhasil diselesaikan. Topik penelitian yang dipilih adalah Adsorpsi Cu(II) Menggunakan Zeolit Sintetis dari Abu Terbang Batu Bara yang dilaksanakan dari bulan Januari sampai Juni 2011.

Terima kasih penulis ucapkan kepada Ibu Dr. Eti Rohaeti, MS, Ibu Dr. Manida Batubara, M.Si. dan Bapak Drs. Sutisna, DEA selaku pembimbing. Terima kasih juga penulis sampaikan kepada Akademi Kimia Analisis Bogor yang telah memberikan bantuan dana, dan kepada semua pihak yang telah membantu dalam penulisan karya ilmiah ini. Ungkapan terima kasih juga disampaikan kepada ayah, ibu, istri dan kedua buah hati tercinta Alam dan Ila, atas segala doa dan kasih sayangnya.

Akhir kata penulis berharap hasil penelitian dan tulisan ini dapat bermanfaat serta berguna sebagai bahan informasi dalam kemajuan ilmu pengetahuan alam dan teknologi.

Bogor, Juli 2011

Ahmad Zakaria

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.

b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.

2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan di Jakarta pada tanggal 23 Juni 1969 dari Ayah M. Supriatna dan Ibu Rd. Suhaeriah. Penulis merupakan putra kedua dari lima bersaudara. Tahun 1989 penulis lulus dari SMAN 31 Jakarta Timur, tahun 1992 lulus DIII Kimia Universitas Indonesia, dan tahun 1994 melanjutkan pendidikan kimia di Universitas Terbuka, lulus pada tahun 1996. Melalui bantuan dana dari Akademi Kimia analisis Bogor, penulis berkesempatan melanjutkan pendidikan pada program studi Kimia Sekolah Pascasarjana IPB tahun 2009.

Penulis pernah bekerja di PT Separindo Industri dan PT Roda Mas dari tahun 1994 sampai tahun 2001 dan sejak tahun 2001 sampai sekarang bekerja sebagai staf pengajar di Akademi Kimia Analisis Bogor.

Hak Cipta Diliindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



DAFTAR ISI

	Halaman
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
PENDAHULUAN	1
Latar Belakang	1
Perumusan Masalah	3
Tujuan Penelitian	4
Manfaat Penelitian	4
Hipotesis	4
DAFTAR PUSTAKA	5
Abu Terbang Batu Bara	5
Zeolit	6
Sintesis Zeolit.....	8
Limbah Logam Berat	9
Adsorpsi Isotermal	10
Model Kinetika dan Termodinamika	11
BAHAN DAN METODE	14
Alat dan Bahan.....	14
Metode Penelitian	14
HASIL DAN PEMBAHASAN.....	19
Uji Pendahuluan dan Karakterisasi	19
Kondisi Optimum Percobaan	25
Adsorpsi Isotermal	28
Pengaruh Waktu Kontak dan Parameter Kinetika	32
Pengaruh Temperatur dan Parameter Termodinamika	35
Pengaruh Ion Logam Asing	39
SIMPULAN DAN SARAN	41
DAFTAR PUSTAKA	42
LAMPIRAN	46

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang



Hak cipta milik IPB (Institut Pertanian Bogor)

Bogor Agricultural University

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
- b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

DAFTAR TABEL

	Halaman
1 Rancangan percobaan <i>respons surface central composite design</i>	16
2 Karakterisasi abu terbang, zeolit sintetis, dan zeolit alam Sukabumi	19
Intensitas relatif, puncak-puncak utama pada 2 \emptyset dan tipe produk	22
Persen efisiensi adsorpsi abu terbang dan zeolit sintetis pada ragam waktu, pH, dan bobot adsorben	25
Persen efisiensi dan kapasitas adsorpsi serta pH akhir	29
Perbandingan konstanta laju orde pertama dan kedua serta nilai q_e prediksi dan percobaan	34
Parameter termodinamika adsorpsi Cu(II) oleh abu terbang batu bara dan zeolit sintetis	38
Pengaruh ion asing terhadap efisiensi adsorpsi Cu(II) oleh adsorben abu terbang batu bara dan zeolit sintetis	40

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
1 Kerangka struktur zeolit	7
2 Difraktogram zeolit sintetis dan abu terbang batu bara	21
Morfologi permukaan abu terbang perbesaran 1000x	23
Morfologi permukaan abu terbang perbesaran 20000x	23
Morfologi permukaan zeolit sintetis perbesaran 1000x	24
Morfologi permukaan zeolit sintetis perbesaran 25000x	24
Kontur plot persen efisiensi adsorpsi Cu(II) oleh abu terbang batu bara pada ragam waktu, pH, dan bobot adsorben	27



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

8	Kontur plot persen efisiensi adsorpsi Cu(II) oleh zeolit sintetis pada ragam waktu, pH, dan bobot adsorben	28
9	Hubungan persen efisiensi adsorpsi terhadap konsentrasi awal adsorbat	30
10	Hubungan kapasitas adsorpsi terhadap konsentrasi awal adsorbat Cu(II)....	30
11	Hubungan konsentrasi adsorbat dalam fase larutan dengan adsorbat dalam fase padatan pada kondisi kesetimbangan model Langmuir	31
	Hubungan konsentrasi adsorbat dalam fase larutan dengan adsorbat dalam fase padatan pada kondisi kesetimbangan model Freundlich	31
	Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi	33
	Hubungan kapasitas adsorpsi abu terbang batu bara terhadap waktu pada konsentrasi adsorbat 8 mg/L untuk model kinetika orde 1 dan 2 semu	33
	Hubungan kapasitas adsorpsi zeolit sintetis terhadap waktu pada konsentrasi 80 mg/L untuk model kinetika orde 1 dan 2 semu	34
	Pengaruh suhu terhadap kapasitas adsorpsi Cu(II) oleh abu terbang batu bara pada pH 5,5	36
	Pengaruh suhu terhadap kapasitas adsorpsi Cu(II) oleh zeolit sintetis	37
	Plot Van't Hoff adsorpsi Cu(II) 12 mg/L oleh abu terbang batu bara	37

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Diagram alir percobaan	47
Prosedur penetapan kadar air, daya serap terhadap iodin, dan kapasitas tukar kation.....	48
Pembuatan adsorbat dan pelarut.....	49
<i>Data base</i> difraktogram abu terbang batu bara	50
<i>Data base</i> difraktogram zeolit sintetis sodium alumina silikat.....	51
Derajat kristalinitas abu terbang batu bara.....	52



7	Derajat kristalinitas zeolit sintetis	53
8	Komposisi abu terbang batu bara	54
9	Komposisi zeolit sintetis	55
10	Perhitungan desorpsi Cu(II) pada abu terbang batu bara	56
	Kontur permukaan abu terbang batu bara pada uji optimasi.....	57
	Kontur permukaan zeolit sintetis pada uji optimasi.....	58
	Perhitungan persen efisiensi adsorpsi dan kapasitas adsorpsi	59
	Adsorpsi isotermal Langmuir dan Freundlich abu terbang batu bara	60
	Adsorpsi isotermal Langmuir dan Freundlich zeolit sintetis	61
	Kinetika adsorpsi Cu(II) oleh abu terbang batu bara	62
	Kinetika adsorpsi Cu(II) oleh zeolit sintetis.....	63
	Persamaan regresi linear laju adsorpsi Cu(II) oleh abu terbang dan zeolit...	64
	Parameter termodinamika abu terbang batu bara dan zeolit sintetis.....	65
	Pengaruh ion sekutu terhadap kapasitas adsorpsi	66

 Hak cipta milik IPB (Institut Pertanian Bogor)

Bogor Agricultural University

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



PENDAHULUAN

Latar Belakang

Perkembangan industri yang cukup pesat di berbagai negara menyebabkan polusi industri meningkat pula secara signifikan. Oleh karena itu permasalahan limbah industri semakin berkembang menjadi permasalahan global yang serius. Hal ini mengakibatkan perlakuan dalam pengolahan limbah industri menjadi topik global karena limbah dari berbagai sumber dapat terakumulasi di tanah atau masuk ke dalam sistem perairan. Logam berat seperti tembaga merupakan contoh kontaminan yang memiliki potensi merusak sistem fisiologi manusia dan sistem biologis lainnya jika melewati tingkat toleransi. Logam tembaga banyak dihasilkan antara lain oleh industri pelapisan logam (*plating*), pencampuran logam (*alloy*), baja, pewarna, kabel listrik, insektisida, jaringan pipa, dan cat (Notodarmojo 2005; Sarkar *et al.* 2010). Oleh karena itu pemerintah melalui Kep-51/Menlh/10/1995 menetapkan baku mutu limbah cair industri golongan 1 kandungan logam tembaga kurang dari 2 mg/L dan untuk industri *plating* di bawah 0,6 mg/L. Keberadaan ion Cu dalam limbah industri biasanya disertai dengan ion logam berat lainnya. Dalam limbah industri *plating*, ion Cu merupakan logam berat dengan konsentrasi terbesar kelima setelah logam Fe, Cr, Sn, dan Zn kemudian diikuti oleh ion logam dengan konsentrasi yang lebih kecil, yaitu Ni, Mn, Pb, Cd, dan Ag (Venkatiswaran *et al.* 2007).

Beberapa metode perlakuan untuk mengolah ion logam berat dalam limbah industri telah dilaporkan dalam beberapa pustaka (Sarkar *et al.* 2010, Gupta & Bhattacharayya 2008, Fan *et al.*; 2008). Di antara metode tersebut adalah netralisasi, presipitasi, pertukaran ion, biosorpsi dan adsorpsi. Untuk konsentrasi ion logam yang rendah, proses adsorpsi merupakan metode yang direkomendasikan untuk pengambilan ion logam tersebut. Proses adsorpsi melibatkan gaya tarik-menarik antarmolekul, pertukaran ion, dan ikatan kimia.

Karbon aktif banyak digunakan sebagai adsorben yang efektif dalam berbagai aplikasi serta paling banyak digunakan dalam proses adsorpsi untuk perlakuan limbah industri cair (Jusoh *et al.* 2007). Namun, pengambilan ion logam dengan metode adsorpsi menggunakan karbon aktif komersial

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



membutuhkan biaya relatif mahal. Karbon aktif juga dapat mengalami penurunan aktivitas sebesar 10 - 15 % selama regenerasi. Selain itu karbon aktif merupakan bahan yang bersifat dapat terbakar (*combustible material*), sehingga kurang tepat jika diaplikasikan pada suhu tinggi (Yenisoy-karakas *et al* 2004). Oleh karena itu adsorben yang lebih murah sebagai alternatif bahan baku pembuatan karbon aktif menjadi banyak diminati dan menarik perhatian di kalangan peneliti (Hui *et al.* 2005). Beberapa penelitian tentang metode adsorpsi telah dilakukan menggunakan material dasar diantaranya adalah zeolit (Panayotova 2001), abu terbang batu bara/*fly ash* (Bendiyasa *et al.* 2004), Sargassum (Barkhordar & Ghiashheddin 2004), kaolin (Gupta & Bhatthacarayya 2008; Jiang *et al.* 2010), Neem *Sawdust* (Vinodhini & Das 2009).

Abu terbang batu bara merupakan limbah padat yang dihasilkan pembangkit listrik yang menggunakan batu bara sebagai bahan bakarnya. Abu terbang yang dihasilkan dari pembangkit listrik sekarang ini menjadi masalah karena volumenya cukup besar, yaitu mencapai 2 milyar ton pada tahun 2006 (Mazari 2009). Abu ini biasanya dibuang di *landfill* atau ditumpuk begitu saja di dalam area industri sehingga dapat menimbulkan masalah terhadap lingkungan. Berbagai penelitian mengenai pemanfaatan abu terbang batu bara banyak dilakukan untuk meningkatkan nilai ekonomisnya dan mengurangi dampak buruk terhadap lingkungan. Abu terbang batu bara memiliki komponen Silika (SiO_2), alumina (Al_2O_3) dan besi oksida (Fe_2O_3), sisanya adalah karbon, kalsium, magnesium, dan belerang dengan rumus umum $\text{Si}_{1.0}\text{Al}_{0.45}\text{Ca}_{0.51}\text{Na}_{0.047}\text{Fe}_{0.039}\text{Mg}_{0.02}\text{K}_{0.013}\text{Ti}_{0.011}$ (Mazari 2009) tetapi komposisi ini dapat berubah sesuai karakteristik batu bara dan pembangkit listrik yang dipergunakan. Kandungan silikon dan aluminium pada abu terbang cukup besar, yaitu lebih dari 60% sehingga berpotensi untuk dijadikan zeolit sintetis. Oleh karena itu beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengonversinya menjadi zeolit sintetis, seperti yang telah dilakukan oleh Querol *et al.* (2002), Hui *et al.* (2005), Musyoka *et al.* (2009), Jha *et al.* (2009), Qiu & Zheng (2009), Koukouzas *et al.* (2010), dan Zhao *et al.* (2010).

Zeolit sintetis selain dapat dibuat abu terbang batu bara juga dapat disintesis dari kaolin (Hanan *et al.* 2010; Jamil *et al.* 2010) yang merupakan sumber alami dan juga dari senyawa buatan berupa garam yang mengandung

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang memurnikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



unsur aluminium dan silika. Sintesis zeolit menggunakan kaolin membutuhkan energi cukup besar karena suhu yang digunakan 500-600 °C untuk proses pembentukan metakaolin. Sehingga kurang kompetitif dibandingkan menggunakan abu terbang batu bara yang membutuhkan energi lebih sedikit, dan bahannya tersedia dalam jumlah yang besar dan murah. Sementara itu pembentukan melalui garamnya ada masalah, yaitu terbentuknya efek listrik kuat pada pembentukan gel yang akan mengurangi kemampuan zeolit sintetis dalam menjerap ion logam berat.

Modifikasi dengan mengonversi abu terbang menjadi zeolit, diharapkan dapat menambah potensi abu terbang sebagai adsorben logam berat, karena rangka aluminosilikat pada zeolit menjadi lebih bermuatan negatif dan akan menambah kapasitas tukar kation adsorben tersebut. Konversi abu terbang batu bara menjadi zeolit diperoleh melalui reaksi hidrotermal dalam suasana basa maupun asam. (Koukouzas *et al.* 2010; Musyoka *et al.* 2009; PPPTM 1997).

Pada penelitian ini abu terbang batu bara yang dikonversi menjadi zeolit mengacu pada penelitian yang dilakukan oleh Musyoka *et al.* (2009). Tahapan percobaan meliputi proses *ageing*/pencampuran abu terbang dengan NaOH 5M pada suhu 47 °C selama 48 jam dan proses reaksi hidrotermal pada suhu 140 °C selama 48 jam. Selanjutnya abu terbang batu bara dan sampel zeolit sintetisnya dijadikan adsorben logam berat Cu(II) dalam sistem larutan. Karakterisasi dan optimasi proses adsorpsi dipelajari untuk mendapatkan kondisi terbaik adsorpsi Cu(II). Sehingga dapat diketahui kapasitas adsorpsi optimum, parameter kinetika, dan termodinamikanya. Selain itu, dipelajari hubungan keberadaan ion sekutu Mn(II) atau Pb(II) dengan kapasitas adsorpsi Cu(II).

Perumusan Masalah

Berbagai penelitian mengenai pemanfaatan abu terbang batu bara banyak dilakukan untuk meningkatkan nilai ekonomisnya dan mengurangi dampak buruknya terhadap lingkungan. Pada umumnya abu tersebut digunakan sebagai bahan aditif dalam pembuatan semen (Mazari 2009) dan adsorben logam berat (Bendiyasa *et al.* 2004). Kandungan aluminium oksida dan silika dalam abu terbang dapat mencapai 60%, sehingga berpotensi dijadikan zeolit sintetis melalui

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang memurnikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

reaksi hidrotermal dalam suasana basa (NaOH) (Musyoka *et al.* 2009; Zhao *et al.* 2010)

Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan meningkatkan kapasitas adsorpsi Cu(II) oleh zeolit sintetis yang dibuat dari abu terbang batu bara.

Manfaat Penelitian

Dari penelitian ini diharapkan dapat diketahui potensi abu terbang batu bara yang dijadikan zeolit sintetis dalam menjerap Cu(II). Dengan demikian diharapkan pemanfaatannya menjadi adsorben semakin diminati dan dapat meningkatkan nilai ekonomis serta mengurangi potensi perusakan lingkungan.

Hipotesis Penelitian

Abu terbang batu bara yang di konversi menjadi zeolit sintetis akan meningkat kemampuan adsorpsinya terhadap Cu(II)





TINJAUAN PUSTAKA

Abu Terbang Batu Bara

Abu terbang batu bara merupakan limbah padat yang dihasilkan pembangkit listrik yang menggunakan batu bara sebagai bahan bakar dan dihasilkan dalam jumlah besar. Oleh karena itu timbul masalah dalam penanganannya. Pada tahun 2000, limbah abu terbang batu bara di seluruh dunia mencapai 500 juta ton per tahun, dan enam tahun kemudian naik tajam mencapai 2 milyar ton per tahun dan diprediksikan akan semakin bertambah (Hui *et al.* 2005; Mazari 2009). Hal ini merupakan masalah cukup besar jika tidak dicarikan alternatif solusinya.

Abu terbang batu bara pada dasarnya mempunyai potensi besar sebagai penjerap ion logam karena memiliki porositas yang banyak, murah, dan dapat ditemukan dalam jumlah besar. Abu terbang batu bara terdiri dari butiran halus yang umumnya berbentuk bola padat atau berongga. Ukuran partikel abu terbang dapat lebih kecil dari 75 mikron, sedangkan kerapatannya mencapai 2100 sampai 3000 kg/m³ dan luas permukaan spesifiknya mencapai 170–10000 m²/Kg (Mazari 2009). Berdasarkan karakteristik sifat fisika tersebut maka abu terbang ini memiliki potensi yang besar untuk dijadikan adsorben logam berat seperti yang telah dilakukan oleh Bendiyasa *et al.* (2004) untuk menjerap ion logam cadmium.

Selain itu, abu terbang batu bara menurut Hardiyanti (2011) berpotensi besar dimanfaatkan dalam bidang pertanian karena mengandung unsur makro dan mikro. Kegunaan yang lain diantaranya adalah sebagai penyusun beton untuk jalan, penimbun bahan bekas pertambangan, bahan baku keramik, gelas, batu bata, bahan penunjang pada semen, bahan penggosok atau *polisher*, dan konversi menjadi zeolit (Jha *et al.* 2009; Mazari 2009; Musyoka *et al.* 2009).

Abu terbang batu bara yang berasal dari pembangkit listrik memiliki kandungan silika (SiO₂) dapat mencapai 60% dan alumina (Al₂O₃) 35%. Kandungan mineral ini tergantung dari jenis batu bara yang digunakan bituminous, subbituminous ataupun lignit. Pembakaran batu bara lignit dan sub-bituminous menghasilkan abu terbang dengan kalsium dan magnesium oksida lebih banyak daripada bituminous, namun memiliki kandungan silika, alumina,

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



dan karbon lebih sedikit daripada bituminous. Dari hasil penelitian yang dilakukan oleh Bendiyasa *et al.* (2004) ternyata abu terbang tersebut potensial sekali dijadikan adsorben logam berat Cd(II) karena porositasnya cukup banyak. Untuk meningkatkan potensi abu terbang batubara sebagai adsorben maka perlu dilakukan konversi menjadi material zeolit karena kandungan alumina dan silika yang relatif tinggi serta kandungan karbon yang rendah, yaitu maksimal 20% (Jha *et al.* 2009; Hanan *et al.* 2010). Jenis zeolit yang dihasilkan dari abu terbang bergantung pada komposisi awal dan metode konversinya. Metode yang umum digunakan adalah reaksi hidrotermal alkali, yaitu memanaskan abu terbang dengan larutan alkali (KOH atau NaOH) dalam variasi waktu reaksi, suhu dan tekanan (Querol *et al.* 2002; Jha *et al.* 2009; Musyoka *et al.* 2009, Zhao *et al.* 2010). Metode ini paling umum digunakan untuk sintesis zeolit yang bertujuan untuk melarutkan mineral silika alumina dan dilanjutkan dengan reaksi hidrotermal. Metode yang lain adalah dengan larutan asam yang dilanjutkan dengan reaksi hidrotermal (PPPTM 1997).

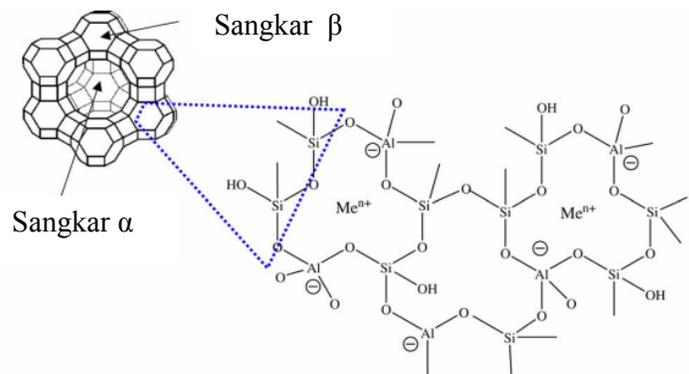
Zeolit

Zeolit merupakan mineral aluminasilikat hidrat yang mengandung logam alkali dan alkali tanah dengan rumus empiris $(M^+, M^{2+})O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, dengan M^+ adalah Na atau K, dan M^{2+} adalah Mg, Ca, atau Fe, x merupakan suatu bilangan 2-10 dan y merupakan bilangan 2-7. Molekul air dapat terjerap pada struktur kristal zeolit sehingga sering dijumpai zeolit mengandung air kristal dan disebut sebagai zeolit terhidrasi. Kandungan air dalam zeolit berkisar 1-35%. Perbandingan antara atom Si dan Al akan menghasilkan banyak variasi zeolit. Sampai saat ini lebih dari 50 jenis zeolit sudah teridentifikasi, diantaranya analsim $Na_{16}(Al_{16}Si_{32}O_{96}) \cdot 16H_2O$, kabasit $(Na_2, Ca)_6(Al_{12}Si_{24}O_{72}) \cdot 40H_2O$, klipnotilolit $(Na_4K_4)(Al_8Si_{40}O_{96}) \cdot 24H_2O$, erionit $(Na, Ca_5K)(Al_9Si_{27}O_{72}) \cdot 27H_2O$, ferrierit $(Na_2Mg_2)(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 18H_2O$, heulandit $Ca_4(Al_8Si_{28}O_{72}) \cdot 24H_2O$, laumonit $Ca_4(Al_8Si_{16}O_{48}) \cdot 16H_2O$, natrolit $Na_4(Al_4Si_6O_{20}) \cdot 4H_2O$, mordenit $Na_8(Al_8Si_{40}O_{96}) \cdot 24H_2O$, filipsit $(Na, K)_{10}(Al_{10}Si_{22}O_{64}) \cdot 20H_2O$ dan wairakit $Ca(Al_2Si_4O_{12}) \cdot 12H_2O$. Jenis yang paling umum dijumpai di Indonesia adalah jenis klipnotilolit dan mordenit (PPPTM 1997).

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang memurnikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

Struktur kristal zeolit membentuk suatu kerangka tetrahedron berantai dalam bentuk 3 dimensi. Pada kristal zeolit kedudukan atom pusat tetrahedron ditempati oleh atom Si dan Al, sedangkan atom-atom oksigen berada pada sudut-sudutnya (Gambar 1). Beberapa atom Si digantikan oleh atom Al, menghasilkan struktur bermuatan negatif yang mula-mula berasal dari perbedaan antara tetrahedral $(AlO_4)^{5-}$ dan $(SiO_4)^{4-}$. Sisi negatif ini diseimbangkan oleh kation yang dapat dipertukarkan, umumnya alkali dan alkali tanah yang dapat digantikan oleh kation lain dalam larutan seperti Pb, Cd, Cu, Zn, dan Mn. Sehingga memungkinkan zeolit bersifat sebagai penukar ion (Valdes *et al.* 2006, Panneerselvam *et al.* 2008, Jamil *et al.* 2010).



Gambar 1 Kerangka struktur zeolit (Valdes *et al.* 2006)

Zeolit alam sebenarnya telah lama dikenal dan digunakan, namun hanya terbatas sebagai bahan bangunan. Dengan telah diketahuinya kristalinitas dan kandungan mineral zeolit secara rinci, misalnya dengan instrumen *difraksi sinar X (XRD)* dan *fluoresensi sinar X (XRF)*, maka kegunaan zeolit semakin luas keberbagai bidang. Penggunaan zeolit pada umumnya didasarkan pada sifat-sifat kimia dan fisika, sehingga dapat digunakan sebagai penjerap/adsorben, penukar kation, dan katalis. Zeolit menawarkan potensi untuk berbagai kegunaan termasuk dalam hal *molekular sieves*, penukar ion, deterjen, penghilang kation dari sumber pembuangan asam dan air limbah industri serta memiliki afinitas yang kuat untuk ion logam berat (Wang *et al.* 2008, Jamil *et al.* 2010). Berkaitan dengan aplikasi zeolit yang cukup luas, maka potensi abu terbang batu bara sebagai adsorben dan penukar kation dapat ditingkatkan dengan mengonversinya menjadi zeolit buatan. Konversi limbah abu tersebut menjadi zeolit dapat

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.

b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.

dilakukan dengan cara reaksi hidrotermal dalam suasana basa dan asam (Musyoka *et al.* 2009; Mazari 2009; PPPTM 1997).

Sintesis Zeolit

Sintesis zeolit dilakukan secara hidrotermal yang melibatkan air sebagai pelarut, sumber silika, sumber alumina, dan senyawa pengarah struktur. Sintesis secara hidrotermal melibatkan air dan panas. Larutan *prekursor* dipanaskan dalam wadah tertutup, keadaan tersebut dimaksudkan agar terjadi kesetimbangan antara uap air dan larutan. Wadah yang tertutup menjadikan uap air tidak akan keluar, sehingga tidak ada bagian dari larutan yang hilang dan komposisi larutan prekursor tetap terjaga (Oye *et al.* 2001; Musyoka *et al.* 2009). Pada saat terjadi proses hidrotermal maka campuran larutan akan mengalami reaksi kondensasi. Reaksi kondensasi yang terjadi memungkinkan adanya pemutusan dan pembentukan ikatan baru Si,Al-O-Si,Al (T-O-T) yang dikatalisis oleh ion hidroksil menghasilkan ikatan penyusun material kristalin. Sintesis zeolit sebenarnya merupakan penerapan reaksi yang mirip dengan kondisi kerak bumi (*earth' crust*) yang merupakan tempat deposit zeolit banyak ditemukan. Sintesis dilakukan dengan membuat reaktan menjadi bentuk gel lalu diletakan dalam *outoclaf* rentang suhu 70 °C - 150 °C. Komposisi gel yang merupakan campuran reaksi dinyatakan dalam bentuk rasio dari oksidanya, jadi setiap hidroksida yang digunakan harus dianggap sebagai oksida ditambah air (Sutarno 2009).

Sintesis zeolit sangat dipengaruhi oleh keberadaan zat pengotor (*impurities*), kondisi percobaan seperti pH, waktu pencampuran, lama kristalisasi, suhu dan volume air yang digunakan. Pengotor tertentu yang tidak larut dalam air selama proses kristalisasi dapat menyebabkan spesi yang tidak diinginkan membentuk inti kristal ataupun menyebabkan pengendapan spesi silikat yang tidak larut. Adanya kontaminasi dari alat yang digunakan, seperti gelas piala dapat menyebabkan larutnya boron, silika, dan alumina, sehingga berkontribusi dalam reaksi. Selain itu faktor penting yang harus dicermati dalam sintesis zeolit adalah kondisi pH harus di atas 10 (ada kisaran tertentu), waktu yang cukup untuk proses *agieng* (pencampuran), volume air yang cukup dan tidak menguap selama proses kristalisasi serta pengaruh suhu reaksi yang karakteristik. Jika suhu terlalu rendah



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



proses kristalisasi akan berjalan sangat lambat dan jika terlalu tinggi dimungkinkan terbentuk fase yang tidak diinginkan (Musyoka *et al.* 2009).

Sintesis zeolit memerlukan adanya sumber silikon dan aluminium serta basa alkali. Sumber silikon dan aluminium dapat berasal dari oksida maupun garamnya, tetapi yang lebih sering digunakan adalah sumber alami seperti kaolin (Hanan *et al.* 2010) atau abu terbang batu bara (Hui *et al.* 2005; Jha *et al.* 2009; Qiu & Zheng 2009; Musyoka *et al.* 2009; Koukouzas *et al.* 2010). Ada beberapa teknik untuk membentuk zeolit sintetis diantaranya melalui reaksi fusi yang dilanjutkan dengan reaksi hidrotermal (Miyake *et al.* 2008; Jha *et al.* 2009), berikutnya melalui reaksi ekstraksi silika yang diikuti dengan reaksi hidrotermal (Hui *et al.* 2005; Musyoka *et al.* 2009, Koukouzas *et al.* 2010) dan melalui metode pelelehan garam yang diikuti dengan reaksi hidrotermal (park *et al.* 2000; Qiu & Zheng 2009).

Berdasarkan beberapa pustaka, kemampuan adsorpsi zeolit sintetis dari abu batu bara dalam menjerap logam berat cukup besar. Beberapa peneliti telah melaporkan, di antaranya menurut Qiu & Zheng (2009) kapasitas maksimum tukar kation Pb^{2+} dan Cu^{2+} mencapai 2,530 mmol/g dan 2,081 mmol/g adsorben, serta hasil penelitian Jha *et al.* (2009) diperoleh data kapasitas adsorpsi untuk logam Cu^{2+} dan Cd^{2+} mencapai 3,209 dan 1,795 mmol/g adsorben berdasarkan persamaan model Langmuir.

Limbah Logam Berat

Keberadaan beberapa senyawa logam berat dalam lingkungan perairan perlu diperhatikan karena sifat racun yang dimilikinya. Logam berat seperti merkuri (Hg), kadmium (Cd), nikel (Ni), kromium (Cr), selenium (Se), timbel (Pb), dan tembaga (Cu) sangat beracun karena logam berat tersebut tidak dapat terdegradasi dan dapat mengalami biokonsentrasi, dan bioakumulasi serta biomagnifikasi dalam vegetasi, hewan, ikan, dan kerang-kerangan, bahkan manusia sebagai rantai makanan tertinggi. Menurut *Governor's Office Appropriate Technology California*, dalam Young *et al.* (1992) bahwa logam Cu secara statistik terbukti mempunyai efek akut terhadap manusia dengan merusak sistem saraf, pernafasan, dan kulit serta bersifat karsinogenik. Logam berat dalam bentuk garamnya dapat

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

© Hak cipta milik IPB (Institut Pertanian Bogor)

Bogor Agricultural University

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang memurnikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



berikatan dengan sisi aktif protein ataupun jaringan biologis yang dapat menyebabkan bioakumulasi dan menghambat kegiatan ekskresi. Selain itu logam beratpun dapat bereaksi dengan senyawa organik membentuk reaksi kompleks yang dapat meningkatkan mobilitas sehingga potensi bahaya akan meningkat (Manahan 2003).

Unsur tembaga juga merupakan sumber polutan anorganik yang potensial berkontribusi pada kerusakan lingkungan. Cemaran logam ini selain berasal dari pelapukan batuan, juga didominasi oleh kegiatan manusia seperti industri pencampuran logam, cat, kabel listrik, mesin-mesin, elektroplating, jaringan pipa dan insektisida. Kandungan tembaga yang terlalu tinggi lebih dari 0,1 mg/L pada air minum dapat menyebabkan kerusakan hati. Tingkat toksisitas tembaga (EC_{50}) terhadap mikroalgae *Scenedesmus quadricauda* berkisar 0,1-03 mg/L dan nilai LC_{50} terhadap avertebrata air tawar dan air laut biasanya $< 0.5\text{mg/L}$, sedangkan nilai LC_{50} terhadap ikan air tawar dari 0,02 mg/L sampai dengan 1,0 mg/L (Moore 1991).

Adsorpsi Isotermal

Adsorpsi isotermal merupakan adsorpsi yang terjadi pada kondisi suhu konstan. Adsorpsi yang terjadi harus dalam keadaan kesetimbangan, yaitu laju desorpsi dan adsorpsi berlangsung relatif sama. Kesetimbangan adsorpsi biasanya digambarkan dengan persamaan isoterm. Parameternya menunjukkan sifat permukaan dan afinitas dari adsorben pada kondisi suhu dan pH tetap. Beberapa penelitian telah dilakukan untuk menyelidiki isoterm adsorpsi ion logam berat dan hubungannya terhadap pH, jumlah adsorben, konsentrasi ion sekutu, waktu kontak dan suhu (Gupta & Bhattacharayya. 2008; Barkhordrar & Ghiashehddin 2004). Terdapat beberapa jenis persamaan isoterm adsorpsi yang sering digunakan secara luas, yaitu (Gupta & Bhattacharayya. 2008):

$$(a) \text{ Isoterm Langmuir : } C_e/q_e = 1/(bq_m) + (1/q_m)C_e \quad (1)$$

C_e = Konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan pada fase cair (mg/L)

q_e = Konsentrasi adsorbat pada fase padat /adsorben (mg/g)

$1/q_m$ = Kemiringan atau sensitifitas

q_m = Kapasitas adsorpsi optimum (mg/g)



$1/(bq_m) = \text{Intersep}$

$bq_m = \text{Konstanta keseimbangan}$

(b) Isoterm Freundlich : $q_e = K_f C_e^{1/n}$ (2)

$K_f = \text{Kapasitas adsorpsi mg/g}$

$n = \text{Intensitas adsorpsi}$

Kurva persamaan garis lurus Langmuir dan Freundlich diperoleh dengan memplot berturut-turut C_e/q_e vs C_e dan $\log q_e$ vs $\log C_e$, dan dari persamaan isoterm tersebut dapat dicari kapasitas adsorpsi optimum adsorben terhadap adsorbat.

Persamaan Langmuir juga digunakan untuk memperoleh nilai R yang menggambarkan dimensi parameter kesetimbangan atau faktor pemisahan dengan persamaan (Ho 2003).

$$R = \frac{1}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

berdasarkan nilai R , bentuk isoterm dapat ditafsirkan sebagai $R > 1$ menggambarkan adsorpsi yang kurang baik, $R = 1$ adsorpsi linear, $0 < R < 1$ adsorpsi yang bagus, $R = 0$ adsorpsi *irreversible*. Persamaan Langmuir banyak digunakan untuk membahas adsorpsi *monolayer* (lapisan tunggal) sedangkan persamaan Freundlich digunakan untuk adsorpsi bersifat *bilayer* (lapisan ganda)

Model Kinetika dan Termodinamika

Model kinetika orde pertama semu dan orde kedua semu digunakan untuk menentukan orde kinetika adsorpsi. Persamaan *Lagergren* dapat diterapkan sebagai orde pertama, dengan asumsi jumlah ion logam melebihi jumlah sisi aktif permukaan adsorben. Nilai konstanta rata-rata orde pertama, k_1 , diperoleh dari persamaan berikut (Mohan *et al.* 2006; Fan *et al.* 2008; Gupta *et al.* 2008) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

Integrasi persamaan (4) dari $q_t = 0$ pada $t = 0$ menghasilkan:

$$\ln \left(\frac{q_e - q_t}{q_e} \right) = -k_1 t \quad (5)$$

- Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
 2. Dilarang memurnikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (6)$$

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

Persamaan 6 merupakan bentuk garis lurus (linear) sedangkan persamaan 7 untuk bentuk bukan garis lurus (non linear). Untuk nilai k_1 dapat ditentukan dari kemiringan grafik $\log (q_e - q_t)$ terhadap t . Jika validitasnya rendah, yaitu koefisien korelasinya (r) kurang dari 0,99, maka kinetika adsorpsi dapat dicoba untuk mekanisme orde kedua semu dengan persamaan:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

Parameter k_2 merupakan konstanta rata-rata orde kedua. Hasil integrasi dari persamaan (8) adalah :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

Dari persamaan tersebut diketahui q_t merupakan jumlah adsorbat yang teradsorpsi (mg/g) pada waktu t , q_e adalah jumlah adsorbat yang teradsorpsi (mg/g) pada waktu kesetimbangan, dan k adalah konstanta kecepatan adsorpsi, apabila nilai t/q_t diplotkan terhadap t maka akan diperoleh garis lurus . Selanjutnya nilai $1/q_e$ diperoleh dari tangen arah sehingga nilai q_e dapat dihitung. Sementara nilai $1/k_2 q_e^2$ diperoleh dari titik potong garis dengan sumbu x , sehingga nilai k_2 dapat dihitung.

Dalam praktek, faktor entropi dan energi bebas Gibbs harus dipertimbangkan untuk mengetahui apakah proses akan terjadi secara spontan atau tidak. Parameter termodinamika seperti perubahan entalpi (ΔH°), energi bebas Gibbs (ΔG°) dan perubahan entropi (ΔS°), dapat diperkirakan menggunakan konstanta kesetimbangan dengan perubahan suhu sebagai variabel bebasnya. Nilai-nilai perubahan energi bebas Gibbs standar untuk proses adsorpsi dievaluasi dengan menggunakan nilai yang diperoleh dari K_d atau (q_e/C_e) model Langmuir pada temperatur yang berbeda. Konstanta kesetimbangan dapat diekspresikan dalam perubahan entalpi adsorpsi dan suhu dengan menggunakan



persamaan sebagai berikut: (Fan *et al.* 2008; Gupta & Bhattacharyya 2008; Ho 2003)

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d \quad (10)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (11)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (12)$$

K_d adalah konstanta kesetimbangan (q_e/C_e), T = suhu absolut (K), R = konstanta gas = $8,314 \times 10^{-3}$ KJ/K mol. Dengan memplot grafik $\ln K_d$ terhadap $1/T$ dapat ditentukan nilai ΔH° dan ΔS° yang selanjutnya digunakan dalam penentuan ΔG° .



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



BAHAN DAN METODE

Alat dan Bahan

Pada penelitian ini alat yang digunakan adalah timbangan analitik dengan ketelitian 0,1 mg, *shaker*, termometer, spektrofotometer serapan atom (FAAS GBC), Oven Memmert, *X-Ray Diffraction* merk Shimadzu 700, *Scanning electron microscopy* (SEM-EDAX merk ZEISS EVO 50-05-87), *shaker water bath* dengan pengatur suhu, pH meter, *magnetik stirer* dengan pemanas, corong *buchner*, pompa vakum, gelas piala teflon, termometer, buret, erlenmeyer 100 ml, pipet volumetri 25 ml, corong, labu takar 50 ml dan 100 ml serta alat-alat gelas lainnya.

Bahan-bahan yang dibutuhkan terdiri atas bahan uji dan bahan kimia. Bahan uji yang digunakan adalah *fly ash* atau abu terbang batu bara yang merupakan sisa pembakaran pembangkit listrik PLTU Suralaya, sedangkan bahan kimia yang digunakan terdiri atas NaOH, HCl, H₂SO₄, CuSO₄, CuCl₂, Na₂S₂O₃, MnCl₂, Pb(NO₃)₂, ethylendiamine, I₂ (semua bahan kualitas Pro analisis dari Merck).

Metode Penelitian

Tahapan penelitian terdiri dari pembuatan material zeolit, uji pendahuluan, karakterisasi, dan aplikasi sampel adsorben sebagai penjerap logam berat Cu(II) dengan metode *batch* adsorption. Untuk aplikasi terdiri dari 5 rangkaian percobaan. Pertama, penentuan kondisi optimum percobaan dengan metode *Central Composite Design*, yang kedua percobaan adsorpsi isothermal, percobaan ketiga penentuan kinetika adsorpsi, dan percobaan keempat dan kelima berturut-turut adalah penentuan parameter termodinamika dan pengaruh ion logam Mn dan Pb. Untuk lebih jelasnya alur percobaan dapat dilihat pada Lampiran 1.

Pembuatan zeolit dari abu terbang batu bara (Musyoka *et al* 2009).

Pembuatan zeolit sintesis dilakukan dengan cara abu terbang batu bara diaktivasi basa dan dilanjutkan dengan reaksi hidrotermal pada kondisi tertutup. Abu tersebut ditimbang seberat 20 gram lalu ditambahkan 20 gram NaOH dan 100 mL air suling, kemudian diaduk menggunakan *stirer* dengan kecepatan 800

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



rpm pada kondisi suhu larutan 47 °C selama 48 jam. Wadah yang digunakan harus cawan platina atau teflon dan harus dalam keadaan tertutup. Setelah proses *ageing*/pencampuran selesai, dilanjutkan dengan proses hidrotermal dengan menempatkan wadah reaktor di dalam oven pada suhu 140 °C selama 48 jam. Setelah itu, sampel dibilas dengan air suling hingga filtratnya memiliki pH 9-10 dan selanjutnya sampel tersebut dikeringkan pada suhu 90 °C selama 24 jam, kemudian dimasukkan ke dalam wadah plastik tertutup dan siap dikarakterisasi dan dijadikan adsorben.

Uji pendahuluan dan karakterisasi (Qiu &Zheng 2009; Musyoka 2009)

Pada sampel abu terbang dan zeolit sintetis dilakukan uji pendahuluan yang meliputi parameter: kadar air (SNI 1995), adsorpsi terhadap iod (SNI 1995), dan kapasitas tukar kation (Bergaya & Vayer 1997) (Lampiran 2). Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM-EDAX) untuk melihat morfologi permukaan dan komposisi sampel. Difraksi sinar-X (XRD) untuk mengetahui struktur dan derajat kristalinitas sehingga dapat diketahui terbentuk tidaknya material zeolit. Selain itu dilakukan penetapan luas permukaan, volume pori, dan rata-rata diameter pori menggunakan metode *Brunauer-Emmett-Teller* (BET). Hasil uji pendahuluan dan karakterisasi merupakan indikator kelayakan abu terbang batu bara dan zeolit sintetis dijadikan adsorben Cu(II).

Penentuan kondisi optimum percobaan

Percobaan dilakukan pada kondisi suhu kamar dan digunakan *shaker* dengan kecepatan 150 rpm, sedangkan 3 variabel bebas, yaitu pH, waktu kontak, dan bobot adsorben divariasikan secara simultan sehingga interaksi antar variabel dapat diketahui secara optimum. Metode optimasi yang digunakan adalah *Central Composite Design* (CCD) dengan rentang pH yang digunakan 2-6, waktu 5-90 menit dan bobot adsorben 30 mg-150 mg. Dari hasil analisis CCD dihasilkan 20 perlakuan percobaan seperti ditampilkan pada Tabel 1. Kondisi optimum ditentukan dengan melihat besarnya nilai % efisiensi adsorpsi pada masing-masing kondisi percobaan. Nilai persen efisiensi adsorpsi diolah dengan CCD



untuk mendapatkan kontur dan kondisi optimum percobaan. Percobaan optimasi menggunakan konsentrasi awal adsorbat Cu^{2+} 80 mg/L untuk adsorben zeolit sintetis dan 2,5 mg/L untuk adsorben abu terbang batu bara. Prosedur percobaan dilakukan dengan cara menambahkan sejumlah 50 mL larutan adsorbat Cu^{2+} dengan pH tertentu ke dalam erlenmeyer 100 ml yang telah berisi sejumlah adsorben dengan bobot tertentu (lihat Tabel 1). Setelah itu erlenmeyer digoyang dengan kecepatan 150 rpm selama waktu yang telah ditentukan (lihat Tabel 1), lalu disaring dan filtratnya diukur menggunakan SAA. Untuk prosedur pembuatan adsorbat dapat dilihat pada Lampiran 3.

Tabel 1 Rancangan percobaan optimasi *respon surface central composite design* untuk adsorpsi Cu(II) oleh zeolit sintetis dan abu terbang batu bara

No.	Waktu (menit)	pH	Bobot Adsorben (mg)
1.	22,2	2,81	54,3
2.	22,2	5,18	54,3
3.	22,2	2,81	125,6
4.	22,2	5,18	125,6
5.	72,7	2,81	54,3
6.	72,7	5,18	54,3
7.	72,7	2,81	125,6
8.	72,7	5,18	125,6
9.	47,5	2,0	90,0
10.	47,5	6,0	90,0
11.	47,5	4,0	30,0
12.	47,5	4,0	150,0
13.	5,0	4,0	90,0
14.	90,0	4,0	90,0
15.	47,5	4,0	90,0
16.	47,5	4,0	90,0
17.	47,5	4,0	90,0
18.	47,5	4,0	90,0
19.	47,5	4,0	90,0
20.	47,5	4,0	90,0

Penentuan isoterm adsorpsi

Percobaan ini dilakukan setelah percobaan optimasi dan diperoleh data kondisi optimum percobaan, yaitu pH adsorbat, waktu kontak dan bobot adsorben optimum. Sejumlah 50 ml larutan adsorbat Cu^{2+} (pH optimum) dengan konsentrasi 50, 60, 70, 80, 90,100, 110, 120, 130 dan 150 mg/L masing-masing ditambahkan ke dalam adsorben zeolit sintetis (bobot optimum) pada gelas

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang memurnikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



erlenmeyer 100 mL. Setelah itu erlenmeyer di goyang (*agitate*) dengan alat *shaker* pada kecepatan 150 rpm selama waktu optimum. Selanjutnya didiamkan sebentar dan disaring dengan kertas saring Whatman 42, kemudian konsentrasi Cu(II) dalam filtrat diukur menggunakan spektrofotometer serapan atom atomisasi nyala api pada panjang gelombang 217 nm. Untuk percobaan isoterm adsorpsi adsorben abu terbang batu bara menggunakan variasi konsentrasi 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 20, 24, dan 28 mg/L Cu(II).

Penentuan kinetika reaksi

Dari percobaan ini dapat diketahui informasi kecocokan orde reaksi sistem adsorpsi dengan melihat nilai koefisien korelasi pada tiap orde reaksi. Percobaan dilakukan dengan memvariasikan waktu reaksi sebagai variabel bebas dan dua lainnya sebagai variabel tetap. Sejumlah 50 mL larutan adsorbat dengan konsentrasi 80 dan 100 mg/L (pH optimum) masing-masing ditambahkan ke dalam zeolit sintetis (bobot optimum) pada gelas erlenmeyer 100 mL. Kemudian erlenmeyer di goyang (*agitate*) dengan alat *shaker* pada kecepatan 150 rpm selama waktu 5, 15, 30, 45, 60, 75, dan 90 menit. Setiap variasi waktu tertentu, sampel disaring dan filtratnya diukur menggunakan SSA untuk menentukan kadar Cu(II) dalam larutan. Untuk percobaan kinetika adsorpsi adsorben abu terbang batu bara menggunakan konsentrasi adsorbat 8 dan 12 mg/L Cu(II).

Penentuan parameter termodinamika

Parameter termodinamika ditentukan dengan cara memvariasikan suhu percobaan, yaitu 27, 32, 37 dan 42 °C dan variabel lainnya tetap. Percobaan ini dilakukan dengan cara sejumlah 50 mL larutan adsorbat (pH optimum) dengan konsentrasi 80 mg/L ditambahkan ke dalam gelas erlenmeyer 100 mL yang sudah berisi zeolit sintetis (bobot optimum) dan selanjutnya dilakukan penggoyangan selama waktu optimum. Setelah itu sampel di saring dan diukur filtratnya menggunakan SSA untuk menentukan kadar Cu(II) dalam larutan, sedangkan untuk sampel adsorben abu terbang batu bara menggunakan larutan adsorbat konsentrasi 12 mg/L.



Penentuan Pengaruh Ion Logam Mn dan Pb

Dalam percobaan ini dilakukan adsorpsi sistem *biner*, yaitu dengan menambahkan sejumlah ion logam Mn atau Pb dalam larutan adsorbat Cu(II). Sehingga diketahui hubungan kapasitas adsorpsi Cu(II) dengan keberadaan ion logam Mn atau Pb dalam suatu sistem larutan serta perbandingan kekuatan interaksi Mn^{2+} dan Pb^{2+} terhadap adsorben. Percobaan dilakukan dengan cara membuat larutan adsorbat berisi 8 mg/L Cu(II), konsentrasi gabungan 8 mg/L Cu(II) dengan 4 mg/L Pb(II), dan konsentrasi gabungan 8 mg/L Cu(II) dengan 4 mg/L Mn(II). Keseluruhan larutan adsorbat tersebut untuk percobaan menggunakan adsorben abu terbang batu bara, sedangkan untuk adsorben zeolit sintetis menggunakan larutan Cu(II) 80 mg/L, kombinasi 80 mg/L Cu(II) dengan 25 mg/L Pb(II) dan 80 mg/L Cu(II) dengan 25 mg/L Mn(II). Prosedur percobaan dilakukan dengan cara sejumlah 50 mL larutan adsorbat tertentu ditambahkan ke dalam gelas erlenmeyer 100 mL yang berisi adsorben abu terbang batu bara atau zeolit sintetis dengan bobot optimum. Kemudian erlenmeyer tersebut digoyang selama waktu optimum, selanjutnya sampel disaring dan filtratnya diukur menggunakan SAA.

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Uji Pendahuluan dan Karakterisasi

Uji pendahuluan zeolit sintetis dan abu terbang batu bara sebagai bahan dasar dilakukan untuk parameter kadar air dan daya serap terhadap iodin. (Tabel 2). Zeolit sintetis dan abu terbang batu bara memiliki kadar air 1,16% dan 0,13%. Kadar air abu terbang batu bara relatif lebih kecil dibandingkan zeolit sintetis, karena abu terbang batu bara merupakan sisa pembakaran batu bara yang menggunakan suhu sangat tinggi sedangkan zeolit sintetis proses pengeringannya menggunakan suhu pemanasan 90 derajat Celsius dan waktu pemanasan 12 jam. Oleh karena itu diduga kandungan air kristal yang terperap di dalam pori masih ada dan jika dibandingkan dengan kadar air yang terdapat dalam zeolit alam nilai ini masih relatif bagus karena kadar air zeolit alam berkisar 1-35% (PTPM 1997).

Tabel 2 Karakterisasi abu terbang, zeolit sintetis, dan zeolit alam Sukabumi

Adsorben	Kadar air (%)	Daya serap terhadap iod (mg/g)	KTK (meq/100g)	Luas permukaan (m ² /g)	Volume pori (mL/g)	Diameter pori rata-rata (Angstrom)
Abu terbang	0,13	1,88	31,36	2,41	4660	77
Zeolit sintetis	1,16	1,84	439,70	1,79	1483	33
Zeolit alam Sukabumi	-	-	312,26	-	-	-

Karakterisasi dilakukan untuk parameter luas permukaan, volume pori dan rata-rata diameter pori dengan menggunakan metode Brunauer-Emmett-Teller (BET). Dari Tabel 2 dapat diketahui adanya peningkatan luas permukaan diikuti dengan meningkatnya volume pori, sedangkan rata-rata diameter pori abu terbang > 2 kali lebih besar dibandingkan zeolit sintetis. Diameter pori yang dihasilkan masih relatif besar jika dibandingkan dengan zeolit sintetis 3A maupun 4A sehingga sulit digunakan sebagai penyaring molekul yang selektif. Namun pada penelitian ini terfokus pada kemampuan zeolit sintetis sebagai adsorben logam berat. Nilai parameter luas permukaan dan volume pori abu terbang batu bara relatif lebih tinggi dibandingkan dengan zeolit sintetis. Berdasarkan parameter

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang memurnikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



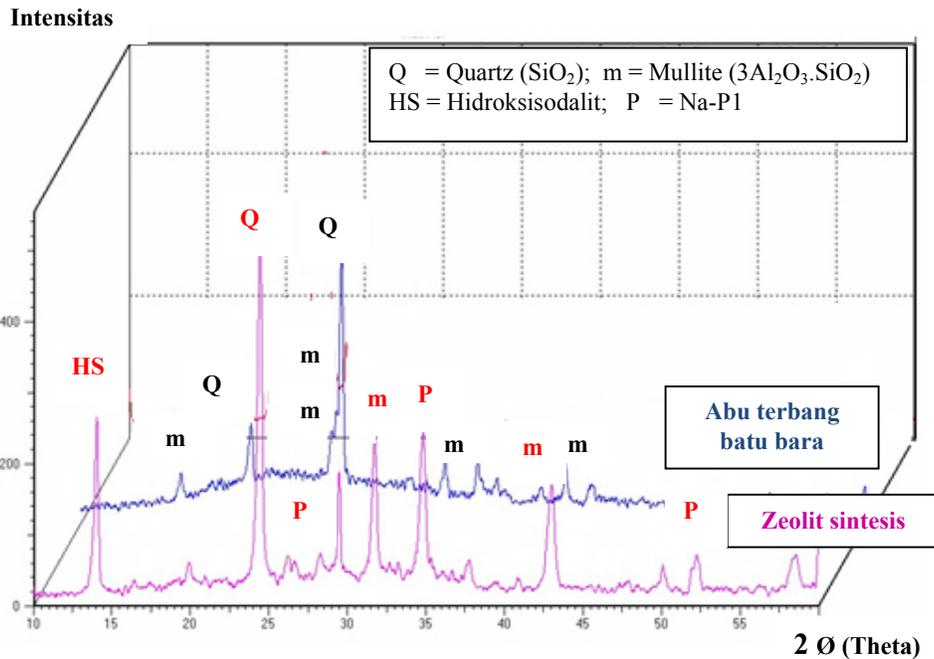
tersebut diharapkan abu terbang batu bara memiliki kemampuan adsorpsi logam berat yang lebih besar dibandingkan zeolit sintetis, tetapi mekanisme penjerapan tidak hanya berdasarkan adsorpsi fisik semata, yaitu pengikatan analit di dalam pori. Namun mekanisme secara kemisorpsi dan kemampuan tukar kation berperan sangat penting dalam proses penjerapan, sehingga harus dilihat parameter lainnya sebagai pembanding.

Parameter daya serap terhadap iodin pada zeolit sintetis maupun abu terbang nilainya relatif sama. Angka ini jika dibandingkan dengan standar karbon aktif 750 mg/g (SNI 1995) sangat kecil sekali. Hal ini disebabkan ukuran diameter pori karbon aktif lebih besar dengan diameter mencapai orde mikrometer, sedangkan abu terbang batu bara dan zeolit hanya mencapai orde nanometer. Sehingga molekul iodin sulit terjepit ke dalam pori zeolit maupun abu terbang batu bara, Hal ini dibuktikan dengan data rata-rata diameter pori untuk abu terbang batu bara 7,7 nm dan zeolit sintetis 3,3 nm. Namun dengan rendahnya nilai parameter daya serap terhadap iod tidak membuat kapasitas adsorpsi kedua adsorben tersebut menjadi rendah, karena mekanisme penjerapan ion logam tidak hanya berdasarkan ukuran pori tetapi ditentukan oleh parameter fisika dan kimia lainnya

Uji pendahuluan dilakukan juga untuk parameter kapasitas tukar kation (KTK) yang merupakan parameter utama sebagai penduga tinggi rendahnya kapasitas adsorpsi adsorben dalam menjerap ion logam berat yang bermuatan positif. Untuk mengetahui kemampuan kapasitas tukar kation abu terbang batu bara dan zeolit sintetis maka dilakukan percobaan KTK menggunakan metode kompleksimetri bisethylenediamine untuk membentuk kompleks $[\text{Cu}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2]^{2+}$ (Bergaya and Vayer, 1997). Dari hasil pengujian KTK abu terbang batu bara, zeolit sintetis serta zeolit alam sukabumi sebagai pembanding (Tabel 2), diperoleh data secara berturut-turut adalah 31,36 meq/100 g, 439,70 meq/100 g, dan 312,26 meq/100 g. Data KTK zeolit sintetis lebih besar dibandingkan dengan adsorben lainnya, terutama jika dibandingkan dengan abu terbang batu bara yang mengalami peningkatan 14 kali. Dari data ini diharapkan nilai kapasitas adsorpsi zeolit sintetis terhadap logam Cu semakin meningkat jika dibandingkan dengan adsorben abu terbang batu bara.

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang memurnikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



Gambar 2 Difraktogram zeolit sintetis dan abu terbang batu bara

Selanjutnya kedua adsorben tersebut dikarakterisasi menggunakan XRD dengan kondisi pengukuran sebagai berikut : atom target Cu, panjang gelombang λ 1,5406 , voltase 40 kV, dan arus 30 mA. Proses karakterisasi dilakukan pada rentang sudut 2θ sebesar 10-60 dan dari Gambar 2 dapat dilihat difraktogram abu terbang batu bara, dan zeolit sintetis. Sehingga dengan ilustrasi ini dapat dilihat dengan jelas perbedaan masing-masing sampel. Berdasarkan informasi *basic data process* XRD dan penelitian yang dilakukan oleh Musyoka *et al.* (2009) serta *data base* difraktogram (Lampiran 4), diperoleh 7 puncak utama yang memiliki intensitas relatif lebih dari 10 % (Tabel 3). Dari data tersebut diketahui, bahwa abu terbang tersebut merupakan senyawa yang didominasi oleh unsur aluminium dan silikon, yaitu terdeteksinya keberadaan senyawa mullite $Al_6Si_2O_{13}$ dan quartz SiO_2 . Keberadaan mineral silika dalam abu terbang diketahui dengan terbentuknya 2 puncak utama pada sudut 2θ sekitar 26,62 dan 26,30 untuk mineral mullite, hal ini memperkuat penelitian yang telah dilakukan oleh Musyoka *et al.*(2009) tentang adanya senyawa silika dan mullite pada abu terbang batu bara.

Tabel 3 Intensitas relatif, puncak-puncak utama pada 2θ , dan tipe produk

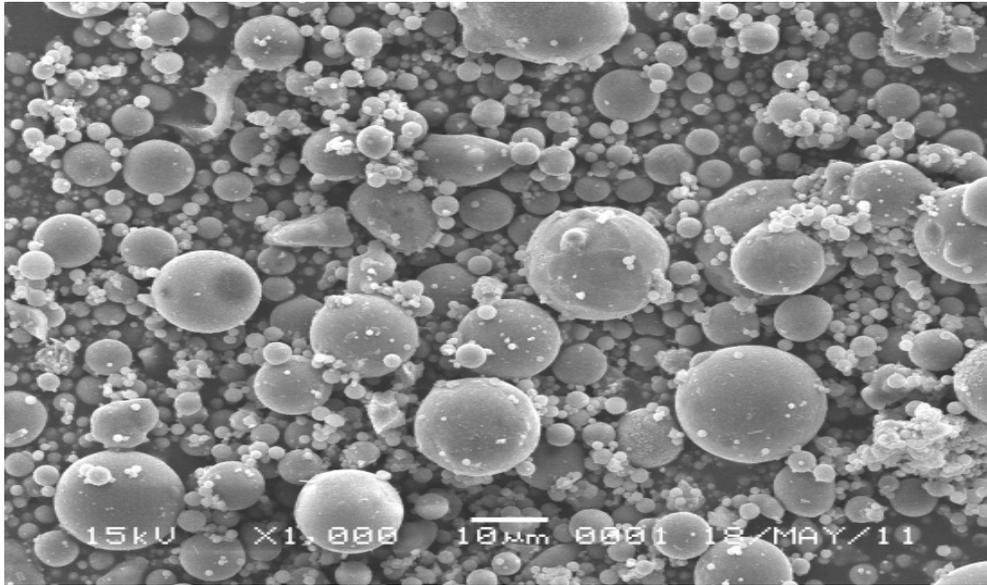
Abu Terbang		Zeolit Sintetis		
Puncak 2θ	Intensitas Relatif	Puncak 2θ	Produk	Intensitas Relatif
16,43	11	14,08	HS	46
20,85	24	24,45	Q	100
26,30	29	29,49	Na-P1	29
26,62	100	31,74	M	38
33,19	18	34,81	Na-P1	39
35,29	14	42,95	M	27
40,87	19	52,24	Na-P1	12

Berdasarkan karakterisasi yang bersumber dari data base pada XRD, terdeteksi adanya senyawa $\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Lampiran 5). Terbentuknya senyawaan tersebut disebabkan karena adanya penambahan larutan NaOH dalam proses sintesis dan menjadikan ion Na menjadi ion penyeimbang muatan dalam kerangka zeolit. Berdasarkan Gambar 2 dan Musyoka *et al.* (2009) diperoleh 7 puncak utama pada sudut 2θ yang berbeda dengan puncak difraktogram abu terbang batu bara. Sehingga dapat dipastikan sudah terjadi pembentukan mineral baru yang berbeda dari material dasarnya, yaitu zeolit NA-P1 dan hidroksisodalit (Tabel 3). Pembentukan material baru ini ternyata menaikkan derajat kristalinitas menjadi 97,17% dibandingkan material dasarnya abu terbang, yaitu 36,86%. (Lampiran 6 dan 7). Peningkatan derajat kristalinitas pada zeolit sintetis yang cukup besar, mengindikasikan struktur mineral baru tersebut lebih teratur dibandingkan abu terbang batu bara, hal ini dapat dilihat dari lebih rampingnya bentuk kurva zeolit sintetis.

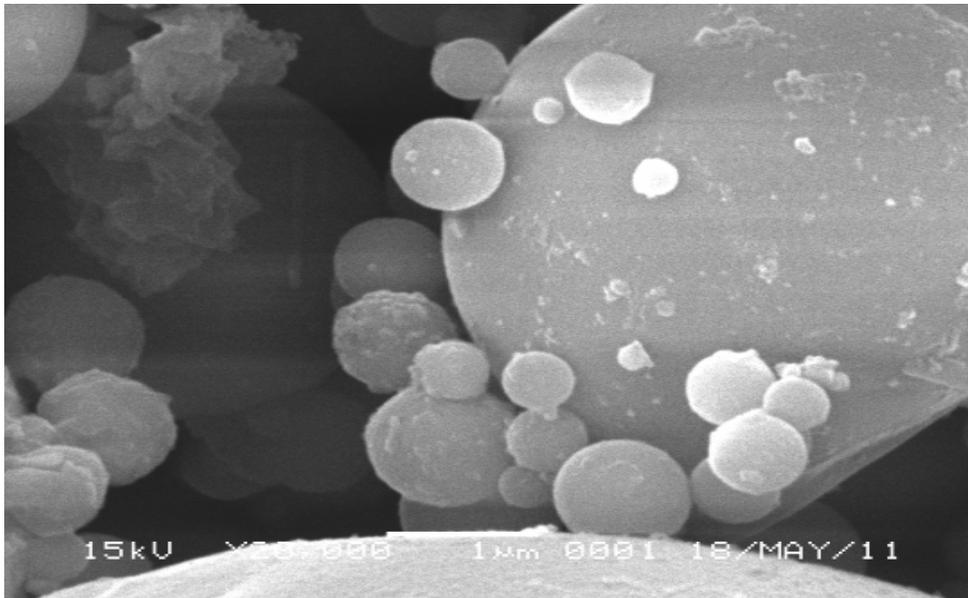
Abu terbang batu bara dan zeolit sintetis dikarakterisasi juga menggunakan *scanning electron microscopy (SEM)* untuk melihat morfologi atau tekstur permukaan adsorben dan bentuk kristal. Abu terbang batu bara memiliki tekstur permukaan halus dan bentuk kristal bulat (*cenosphere*), dan kisaran diameter partikel berukuran $0,1\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ (Gambar 3 dan 4). Komposisi abu terbang batu bara dianalisis menggunakan *SEM-EDAX* dengan hasil didominasi oleh atom O sebesar 51,87%, Si 15,80% dan Al 12,35%, Indium 8,29%, Fe 5,66%, Na 3,06%, Mg 1,32%, S 1,17%, Cu 0,46%, K 0,03% dan C tidak terdeteksi (Lampiran 8).

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



Gambar 3 Morfologi permukaan abu terbang perbesaran 1000x

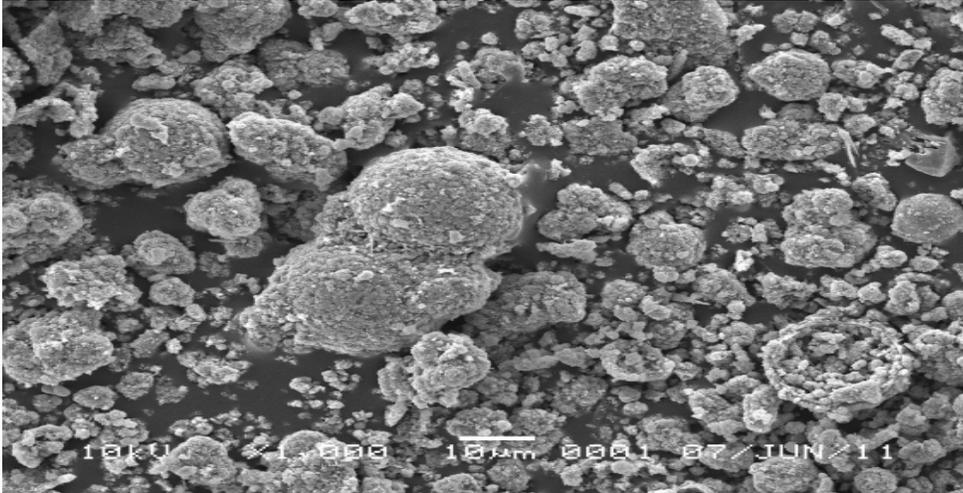


Gambar 4 Morfologi permukaan abu terbang perbesaran 20000x

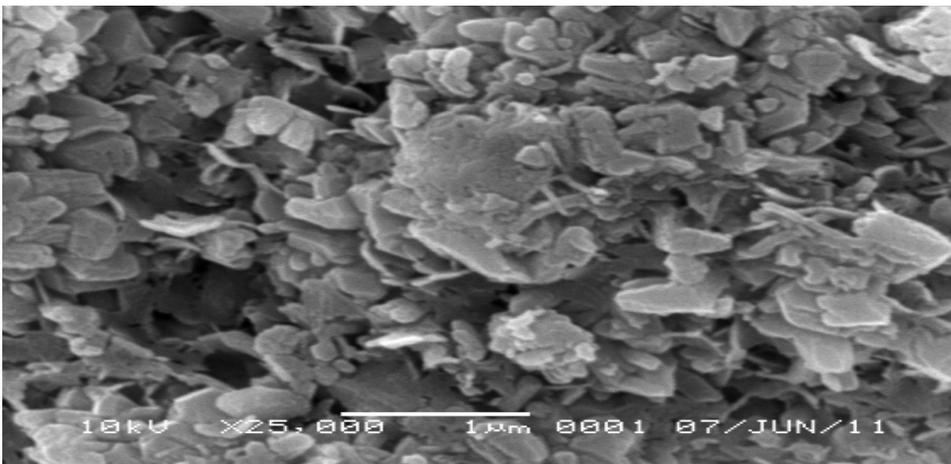
Zeolit sintetis memiliki tekstur permukaan kasar serta membentuk persegi tidak beraturan. Wujud kristal relatif tidak beraturan dan cenderung beragregasi membentuk partikel yang lebih besar dengan ukuran diameter partikel $> 10\mu\text{m}$ (Gambar 5 dan 6).

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkannya dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



Gambar 5 Morfologi permukaan zeolit sintetis perbesaran 1000x



Gambar 6 Morfologi permukaan zeolit sintetis perbesaran 25000x

Berdasarkan analisis komposisi menggunakan SEM-EDAX, zeolit sintetis yang dihasilkan memiliki rasio Si dan Al mendekati 1 dengan komposisi sebagai berikut, atom O sebesar 60,68%, Si 10,10% dan Al 10,67%, Indium 3,46%, Fe 2,21%, Na 11,82%, Mg 0,54%, S 0,09%, Cu 0,42%, K dan C tidak terdeteksi (Lampiran 9). Kandungan Na dalam zeolit sintetis mengalami peningkatan hampir 4 kali lipat dibandingkan abu terbang, sedangkan logam K tidak terdeteksi, sehingga dapat disimpulkan bahwa ion Na menjadi penyeimbang muatan pada kerangka zeolit. Struktur kristal zeolit yang tidak homogen dan cenderung beragregasi diduga karena kandungan ion pengotor Fe, In, Cu dan Mg masih relatif besar. Unsur tersebut diduga ikut bergabung dalam membentuk kerangka struktur zeolit selama proses reaksi hidrotermal (Wang *et al.* 2009).

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumpulkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



Keberadaan unsur ini disebabkan abu terbang yang digunakan tidak dilakukan perlakuan awal dengan senyawa asam untuk mendesorpsi logam-logam yang tidak diinginkan.

Kondisi Optimum Percobaan

Tahap pertama percobaan adsorpsi adalah menentukan kondisi optimum adsorpsi Cu(II) menggunakan *Resposns Surface Metode* dan metode yang digunakan adalah *Central Composite Design (CCD)*. Metode ini menggabungkan beberapa variabel dalam suatu percobaan. Sehingga interaksi antar variabel dapat diketahui secara optimal dengan sedikit jumlah percobaan yang harus dilakukan dibandingkan dengan teknik lainnya. Variabel yang digunakan dalam percobaan ini adalah pH adsorbat dengan rentang pH 2- 6, bobot adsorben 30mg-150mg dan waktu kontak 5-90 menit (Panayotova 2000, Gufta 2007, Fan 2008, Jha 2009). Hasil pengolahan menggunakan CCD tersebut diperoleh 20 perlakuan percobaan seperti yang tertera pada Tabel 4.

Nilai persen efisiensi adsorpsi Cu^{2+} oleh abu terbang sangat dipengaruhi oleh pH larutan adsorbat. Hal ini dapat dibuktikan dengan terjadinya proses desorpsi pada $\text{pH} < 3$ dan adsorpsi meningkat cukup drastis pada $\text{pH} > 5$ (Tabel 4). Terjadinya penurunan adsorpsi ion logam Cu disebabkan pada pH rendah kelarutan ion Cu^{2+} dan oksidanya semakin besar sehingga logam yang sudah terjerap ke dalam pori adsorben bermigrasi kembali ke dalam fase larutan bahkan efisiensi adsorpsi cenderung negatif mencapai angka -63%. Hal ini disebabkan adanya migrasi logam Cu yang terkandung dalam abu terbang batu bara ke dalam fase larutan. Jadi konsentrasi Cu dalam fase kesetimbangan semakin bertambah hingga mencapai 4 mg/L dibandingkan konsentrasi awal adsorbat yang hanya 2,5 mg/L dan jika dikonversikan ke dalam bobot adsorben maka Cu yang terdesorpsi mencapai 600 mg/kg (perhitungan pada Lampiran 10). Berdasarkan analisis SEM-EDAX, kandungan Cu yang terdapat pada abu terbang batu bara mencapai 0,46% atau 4600 mg/kg. Jadi penambahan kadar Cu dalam larutan adsorbat berasal dari proses desorpsi oksida Cu pada abu terbang batu bara.



Tabel 4 Persen efisiensi adsorpsi abu terbang batu bara dan zeolit sintetis pada ragam waktu, pH dan bobot adsorben

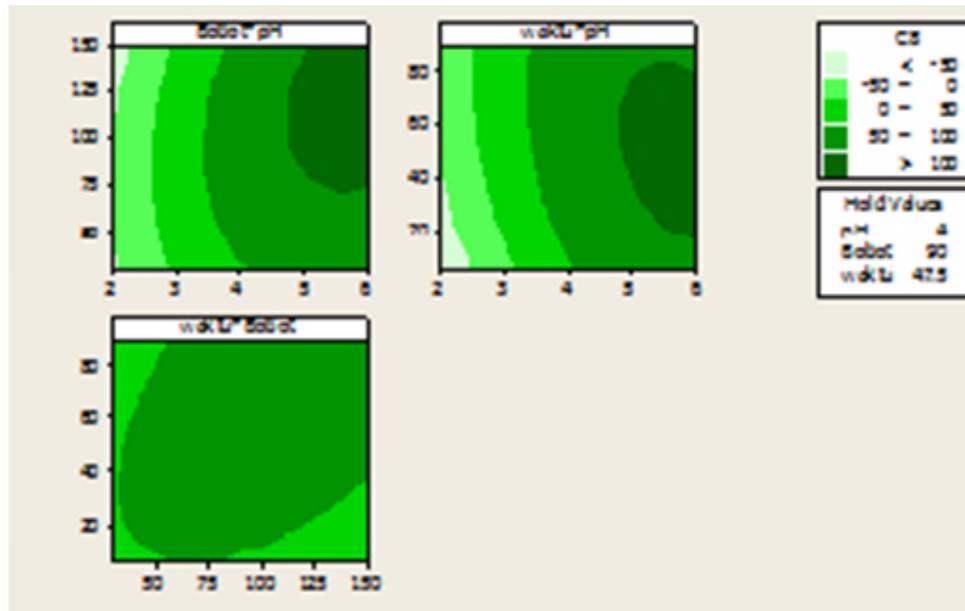
No.	Waktu (menit)	pH	Bobot Adsorben (mg)	%Efisiensi Adsorpsi	
				Zeolit	Abu Terbang
1.	22,23	2,81	54,32	29,20	-14,44
2.	22,23	5,19	54,32	59,11	86,20
3.	22,23	2,81	125,68	79,30	-63,60
4.	22,23	5,19	125,68	99,39	91,60
5.	72,77	2,81	54,32	34,66	-21,00
6.	72,77	5,19	54,32	88,16	91,20
7.	72,77	2,81	125,68	91,84	-6,48
8.	72,77	5,19	125,68	98,50	100,00
9.	47,50	2,00	90,00	6,56	0,15
10.	47,50	6,00	90,00	99,30	95,24
11.	47,50	4,00	30,00	62,25	47,60
12.	47,50	4,00	150,00	99,87	95,00
13.	5,00	4,00	90,00	83,69	64,12
14.	90,00	4,00	90,00	99,60	90,72
15.	47,50	4,00	90,00	98,46	78,32
16.	47,50	4,00	90,00	98,88	77,20
17.	47,50	4,00	90,00	97,92	67,88
18.	47,50	4,00	90,00	97,37	71,84
19.	47,50	4,00	90,00	97,39	69,76
20.	47,50	4,00	90,00	98,93	73,88

Pada Tabel 4 diketahui persen efisiensi adsorpsi zeolit berkisar 6%-99%. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi interaksi yang cukup kuat antar 3 variabel (faktor) sehingga rentang yang dihasilkan cukup lebar. Pada pH 2 terjadi proses desorpsi karena efisiensi adsorpsi hanya mencapai sekitar 6% walaupun belum menyebabkan terjadinya migrasi ion logam Cu yang terdapat pada zeolit sintetis. Hal ini membuktikan bahwa zeolit sintetis lebih mengikat kuat ion logam Cu dibandingkan abu terbang batu bara. Fenomena ini diduga karena adanya mekanisme kemisorpsi, yaitu interaksi elektronik yang kuat antara ion logam yang bermuatan positif dengan sisi aktif adsorben yang bermuatan negatif. Selain itu zeolit mempunyai lapisan pori yang cukup dalam yang terdiri dari mikropori, mesopori dan makropori sehingga membutuhkan waktu yang lebih lama untuk terjadinya proses desorpsi dibandingkan dengan abu terbang batu bara. Pada pH relatif rendah kemungkinan rusaknya struktur zeolit semakin besar dan jumlah ion



H^+ lebih banyak, sehingga memperbesar kompetisi antar kation untuk berikatan dengan sisi aktif zeolit dan akhirnya menyebabkan efisiensi adsorpsi cenderung turun (Hui *et al* 2005)

Pada Gambar 7 dan Lampiran 11 dapat dilihat kontur plot persen efisiensi adsorpsi dan kontur permukaan. Dari Gambar tersebut, memberikan gambaran kisaran kondisi optimasi percobaan yang harus dilakukan.



Gambar 7 Kontur Plot persen efisiensi adsorpsi Cu(II) oleh abu terbang batu bara Pada ragam waktu, pH dan bobot adsorben

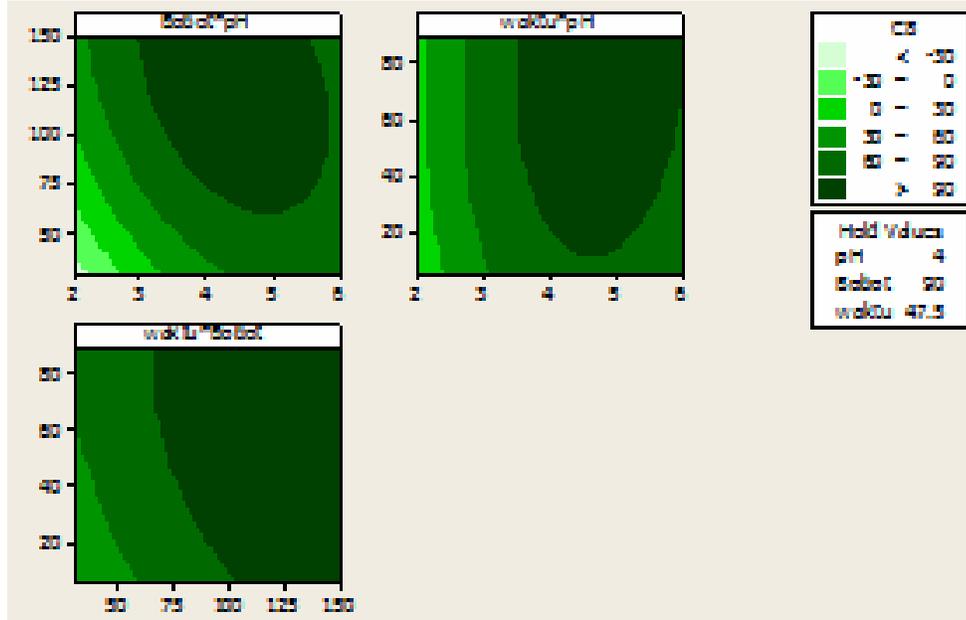
Interaksi bobot dan pH menghasilkan % efisiensi optimum jika pH diatur antara 5- 6 dan bobot adsorben > 75 mg, interaksi antara waktu dan pH menghasilkan % efisiensi optimum apabila pH diatur pada rentang 5-6 dan waktu 20-80 menit. Interaksi waktu dan bobot hanya menghasilkan 0-50 % efisiensi dengan mengatur bobot antara 30-150 mg dan waktu 5-90 menit. Hal ini mengindikasikan bahwa variabel waktu dan bobot harus diatur semaksimal mungkin untuk memperoleh efisiensi optimum. Dari hasil pengolahan data menggunakan CCD untuk adsorben abu terbang batu bara diperoleh kondisi optimum pH 5,5, bobot adsorben 150 mg dan waktu kontak 83 menit.

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

© Hak cipta milik IPB (Institut Pertanian Bogor)

Bogor Agricultural University



Gambar 8 Kontur plot persen efisiensi adsorpsi Cu(II) oleh zeolit sintetis pada ragam Waktu, pH, dan bobot adsorben

Berdasarkan Gambar 8 dan Lampiran 12 dapat dilihat plot kontur persen efisiensi antar 2 variabel dan kontur permukaan. Interaksi antara bobot dengan pH ternyata dapat mempengaruhi persen efisiensi adsorpsi Cu^{2+} . Untuk mendapatkan persen efisiensi $> 90\%$, maka pH adsorbat harus diatur pada rentang 3-5,8 dan bobot adsorben antara 60-150 mg. Sedangkan untuk interaksi waktu dan pH, persen efisiensi optimum diperoleh jika pH diatur pada rentang 3,5-6 dan waktu antara 15-90 menit. Interaksi antara waktu dan bobot menghasilkan persen efisiensi $> 90\%$ jika bobot zeolit sintetis berada pada kisaran 75-150 mg dan waktu kontak > 5 menit. Dari pengolahan data optimasi diperoleh kondisi optimum pada pH 4, bobot adsorben 90 mg dan waktu kontak 58 menit.

Adsorpsi Isotermal

Penentuan kapasitas adsorpsi Cu(II) untuk adsorben abu terbang batu bara dilakukan pada kondisi suhu kamar dengan menggunakan kondisi optimum yang sudah diperoleh sebelumnya. Pada percobaan ini dilakukan variasi konsentrasi dari 4 mg/L sampai 28 mg/L dengan perolehan efisiensi adsorpsi berkisar 100%-44% sedangkan kapasitas adsorpsinya 1,33-4,13 mg/g dan pH kesetimbangan

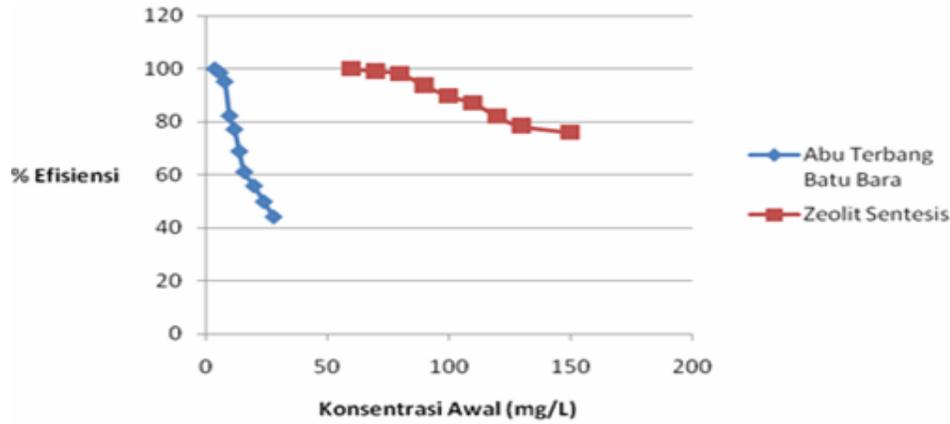


berkisar antara 7,305-5,244, untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Tabel 5. Untuk contoh perhitungan persen efisiensi dan kapasitas adsorpsi dapat dilihat pada Lampiran 13.

Tabel 5 Persen efisiensi adsorpsi, kapasitas adsorpsi dan pH akhir

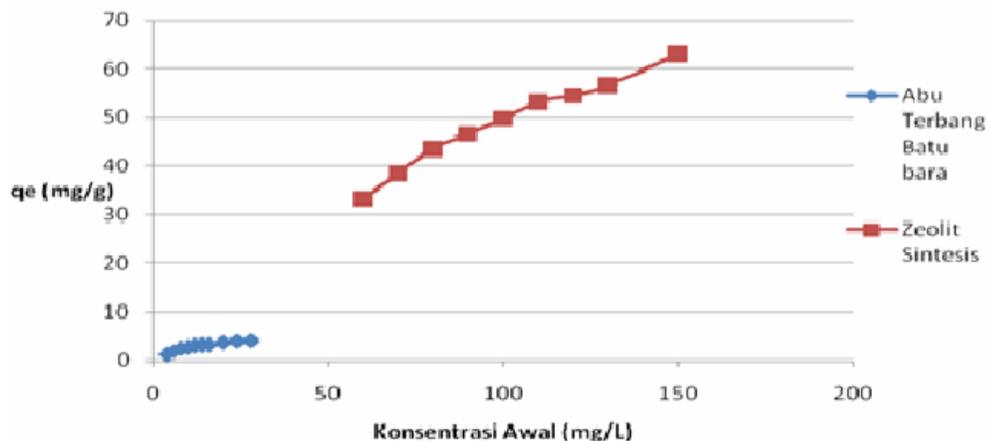
Adsorben Zeolit Sintetis (ZS)		Adsorben Abu Terbang Batu Bara (ABTB)		%Efisiensi Adsorpsi		Kapasitas Adsorpsi(mg/g)		Ket.
Cu(II) (mg/L)	pH Akhir	Cu(II) (mg/L)	pH Akhir	ZS	ABTB	ZS	ABTB	
60	7,620	4	7,307	100	100	33,241	1,332	ZS: Zeolit Sintetis
70	7,212	6	7,211	99,15	98,547	38,453	1,968	pH awal 4
80	7,190	8	6,507	98,23	95,203	43,560	2,534	
90	6,428	10	6,228	93,81	82,267	46,621	2,737	
100	6,395	12	5,938	89,78	77,132	49,711	3,082	ABTB:
110	6,316	14	5,781	87,14	68,854	53,223	3,209	Abu Terbang
120	6,172	16	5,664	82,15	61,047	54,585	3,250	Batu Bara
130	6,076	20	5,443	78,40	55,756	56,527	3,708	pH awal 5,5
150	5,668	24	5,387	76,05	49,806	63,126	3,973	
		28	5,241		44,061		4,108	

Berdasarkan Tabel 5, telah terjadi kenaikan dan penurunan pH jika dibandingkan dengan pH awal adsorbat. Peningkatan pH akhir atau pH kesetimbangan diduga karena terjadinya desorpsi logam besi, alkali dan alkali tanah, baik dalam bentuk ion maupun oksidanya yang terkandung pada abu terbang batu bara dan zeolit. Sehingga ion maupun oksida logam tersebut mengalami pertukaran ataupun hidrolisis dan selanjutnya larutan menjadi bersifat basa (Wang *et al.* 2009). Pada konsentrasi adsorbat yang lebih tinggi kenaikan pH cenderung kecil bahkan menyebabkan penurunan dibandingkan pH awal. Fenomena ini diduga dengan melimpahnya konsentrasi ion Cu(II) dalam larutan, maka pembentukan kation logam terhidrasi $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ semakin melimpah. Kation terhidrasi tersebut dapat terhidrolisis menghasilkan asam, reaksinya adalah $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$, sehingga pH akhir cenderung turun.



Gambar 9 Hubungan persen efisiensi terhadap konsentrasi awal adsorbat Cu(II)

Dari Gambar 9 dapat diketahui bahwa dengan semakin besar konsentrasi adsorbat maka efisiensi adsorpsi semakin kecil. Hal ini disebabkan jumlah ketersediaan sisi aktif tidak sesuai dengan penambahan konsentrasi adsorbat walaupun proses kesetimbangan bergeser kearah kompleks adsorben-adsorbat. Tetapi pada Gambar 10, kapasitas adsorpsi cenderung meningkat dengan bertambahnya konsentrasi adsorbat karena terjadinya peningkatan kompetisi antar adsorbat dengan sisi aktif yang akan menggeser kesetimbangan kearah kompleks logam - sisi aktif (Gupta & Bhattacharyya 2008). Selain itu fenomena berbanding terbaliknya kurva persen efisiensi dengan kurva kapasitas adsorpsi karena perbedaan penggunaan pembanding, persen efisiensi menggunakan konsentrasi awal yang selalu bertambah sedangkan kapasitas adsorpsi menggunakan bobot adsorben yang relatif tetap sebagai pembandingnya.



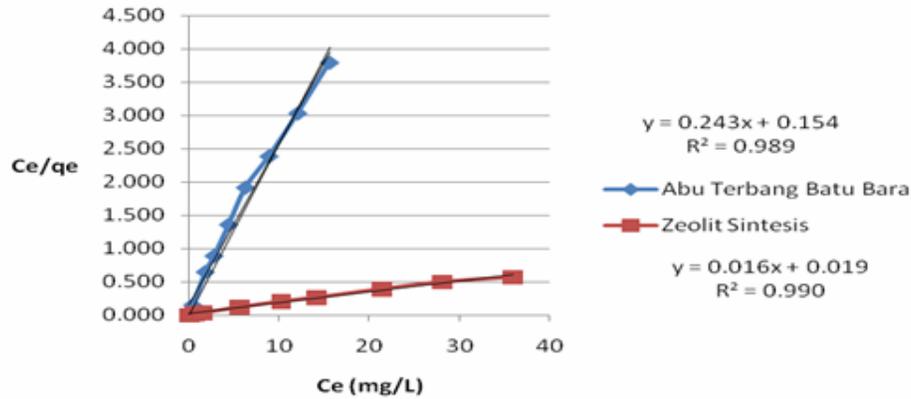
Gambar 10 Hubungan kapasitas adsorpsi terhadap konsentrasi awal Cu(II)

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

© Hak cipta milik IPB (Institut Pertanian Bogor)

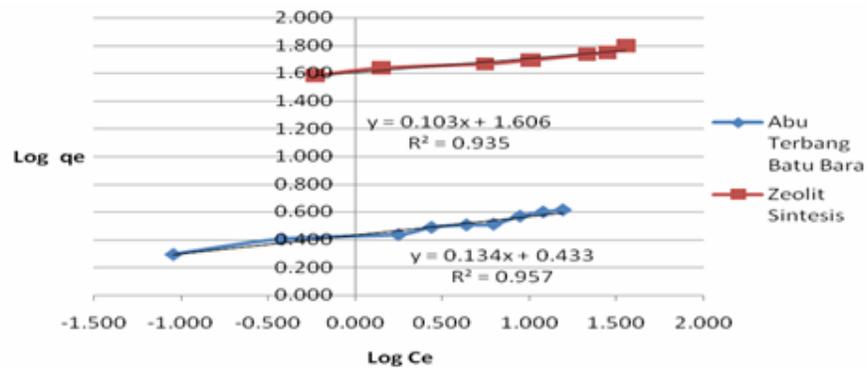
Bogor Agricultural University

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



Gambar 11 Hubungan konsentrasi adsorbat dalam larutan dengan adsorbat pada fase padatan dalam kondisi kesetimbangan model Langmuir

Data percobaan adsorpsi isothermal Cu(II) oleh adsorben abu terbang batu bara dan zeolit sintetis dianalisis menggunakan 2 model persamaan isothermal, yaitu model Langmuir (persamaan 1) dan Freundlich (persamaan 2). Contoh perhitungannya terdapat pada Lampiran 14 dan 15. Persamaan ini digunakan untuk mencari kapasitas adsorpsi optimum kedua adsorben, hasil yang diperoleh cenderung mengikuti persamaan Langmuir karena dihasilkan koefisien determinasi (R^2) yang lebih besar dibandingkan persamaan Freundlich dengan nilai 0,990 dan 0,9350 untuk adsorben zeolit sintetis, serta 0,989 dan 0,957 untuk adsorben abu terbang batu bara (Gambar 11 dan 12). Hal ini menunjukkan bahwa kedua adsorben bersifat monolayer dan homogen, sehingga interaksi adsorben dengan adsorbat hanya membentuk 1 lapisan dan kapasitas adsorpsi ditentukan oleh perbandingan ketersediaan sisi aktif adsorben dengan jumlah ion logam.



Gambar 12 Hubungan konsentrasi adsorbat dalam larutan dengan adsorbat pada Fase padatan dalam kondisi kesetimbangan model Freundlich



Nilai kapasitas adsorpsi optimum (q_m) adsorben abu terbang batu bara menurut model Langmuir 4,11 mg/g dan 60,97 mg/g untuk adsorben zeolit yang berarti telah mengalami peningkatan kapasitas adsorpsi hampir 15 kali lipat. Sedangkan kapasitas adsorpsi optimum menurut model Freundlich untuk abu terbang batu bara dan zeolit sintetis berturut-turut adalah 2,71 mg/g dan 40,36 mg/g. Peningkatan kapasitas adsorpsi menurut model Freundlich relatif sama jika dibandingkan dengan persamaan Langmuir, tetapi nilai kapasitas adsorpsi model Freundlich memiliki bias yang lebih besar terhadap kapasitas adsorpsi percobaan dibandingkan dengan model Langmuir. Untuk data perhitungan persamaan Langmuir dan Freundlich terdapat pada Lampiran 14 dan 15. Selain itu dari data konstanta keseimbangan (bqm) zeolit sintetis, nilainya lebih besar 8 kali dibandingkan abu terbang, hal ini mengindikasikan bahwa afinitas adsorbat terhadap adsorben zeolit lebih besar dibandingkan dengan abu terbang, sehingga kapasitas adsorpsinya lebih besar (Wang *et al.* 2009).

Proses adsorpsi pada dasarnya merupakan proses kesetimbangan dan ditinjau dari faktor pemisahannya (R_L), maka zeolit sintetis dan abu terbang batu bara berturut-turut memiliki nilai 0,019-0,002 dan 0,137-0,022 (Lampiran 14 dan 15) yang berarti proses adsorpsi mudah terjadi karena nilai R_L berada pada $0 < R_L < 1$. Hal ini merupakan faktor yang sangat menguntungkan jika digunakan sebagai adsorben (Ho, 2003). Ditinjau dari perbedaan nilai R_L , zeolit sintetis memiliki nilai faktor pemisahan yang lebih kecil dibandingkan abu terbang batu bara. Data ini membuktikan sifat adsorpsi zeolit lebih bersifat irreversibel sehingga ion Cu lebih kuat teradsorpsi dan lebih sulit terdesorpsi dari sisi aktif adsorben.

Pengaruh Waktu Kontak dan Parameter Kinetika

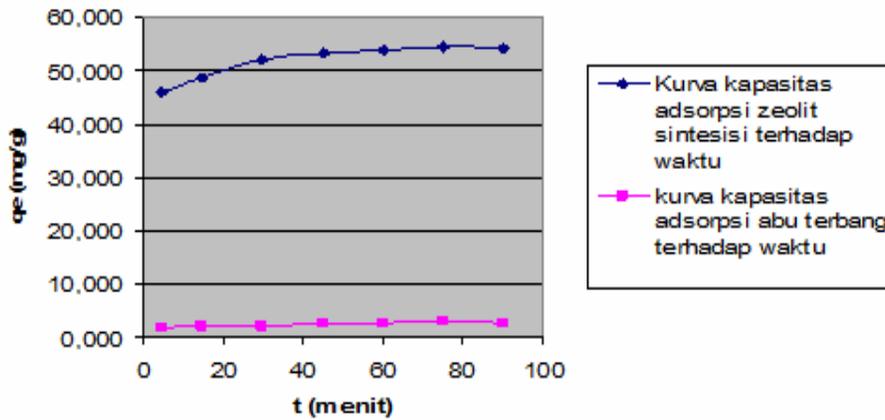
Kinetika adsorpsi menjelaskan kecepatan pengambilan zat terlarut (adsorbat) oleh adsorben selama waktu reaksi penjerapan. Parameter ini penting dilakukan karena menentukan efisiensi proses penjerapan. Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 13. Pada Gambar tersebut dapat diketahui peningkatan kapasitas adsorpsi kedua adsorben selaras dengan waktu kontak, walaupun pada menit ke-75 telah terjadi kesetimbangan untuk adsorben abu terbang batu bara dan zeolit sintetis. Waktu kesetimbangan yang

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang memurnikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

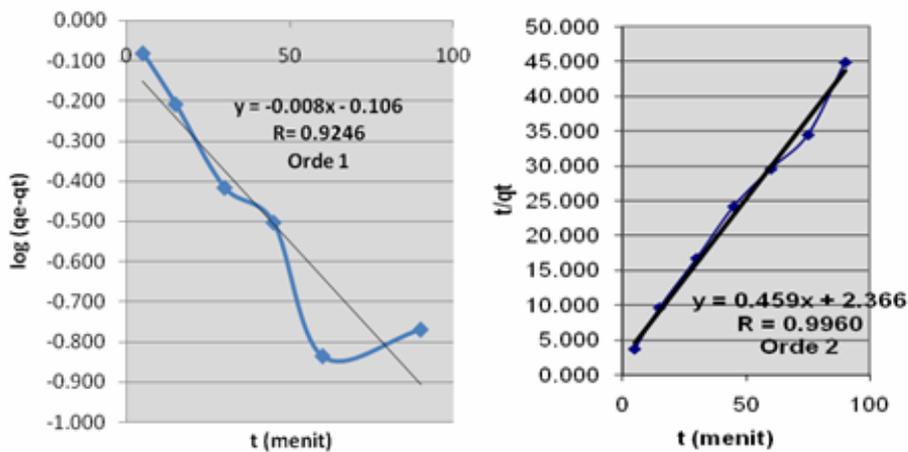


dibutuhkan tergantung sekali dengan adsorbat dan adsorben yang digunakan dan interaksi keduanya. Gupta & Bhattacharyya (2008) telah melaporkan waktu kesetimbangan 180 menit untuk adsorbat Pb(II) dan Ni(II) dengan adsorben kaolin dan montmorilonite. Selain itu Panayotova (2001) telah melaporkan waktu kontak kesetimbangan 60 menit untuk adsorbat Cu dengan adsorben Bulgarian zeolit.

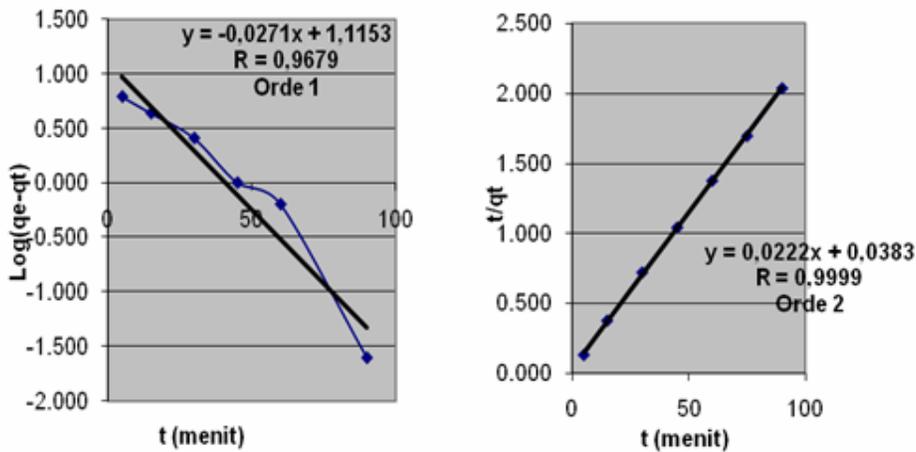


Gambar 13 Pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi

Peningkatan kecepatan adsorpsi terjadi pada awal waktu kontak, tetapi setelah hampir semua sisi aktif berinteraksi dengan ion logam, kecepatan adsorpsi menurun. Sehingga tidak terjadi peningkatan kapasitas adsorpsi secara signifikan karena sisi aktif adsorben telah jenuh, jadi kecepatan adsorpsi sekarang hanya bergantung dengan migrasi ion logam dalam fase cairan kepada permukaan kompleks adsorben-adsorbat (Yu *et al.* 2000).



Gambar 14 Hubungan kapasitas adsorpsi abu terbang batu bara terhadap waktu pada konsentrasi 8 mg/L untuk model kinetika orde 1 dan 2 semu



Gambar 15 Hubungan kapasitas adsorpsi zeolit sintetis terhadap waktu pada konsentrasi Cu 80 mg/L untuk model kinetika orde 1 dan 2 semu

Berdasarkan persamaan 6 dan 9, model persamaan kinetika orde pertama dan orde kedua semu dilakukan dengan memplotkan t terhadap $\log(q_e - q_t)$ dan t terhadap t/q_t sebagai persamaan Lagergren (Gambar 14 dan 15). Dengan demikian dapat diketahui nilai konstanta kecepatan adsorpsi (k), kapasitas adsorpsi optimum prediksi (q_e) dan koefisien determinasi (perhitungan pada Lampiran 16 dan 17). Untuk adsorben zeolit digunakan 2 macam konsentrasi adsorbat 80 dan 100 mg/L dan abu terbang batu bara 8 dan 12 mg/L.

Tabel 6 Perbandingan konstanta laju orde pertama dan orde kedua serta nilai q_e prediksi dan percobaan

Ads	C_0 mg/L	q_e (mg/g) percobaan	Kinetika orde pertama				Kinetika orde kedua			
			K_1 menit ⁻¹	q_e hitung	% Bias	r	K_2 g/mgmenit	q_e hitung	% Bias	r
ABTB	8	2,172	0,018	0,783	-63,9	0,9246	0,0890	2,178	0,27	0,9960
	12	2,968	0,018	1,091	-63,2	0,8087	0,0660	2,921	-1,60	0,9923
ZS	80	44,202	0,062	13,04	-70,5	0,9679	0,0130	45,045	1,91	0,9999
	100	54,653	0,039	1,020	-98,1	0,9901	0,0109	55,556	1,65	0,9999

Keterangan : C_0 adalah konsentrasi adsorbat awal; Ads (adsorben) ABTB (abu terbang batu bara); ZS (zeolit sintetis)

Analisis orde pertama semu, diperoleh kelinearan dengan koefisien korelasi (r) yang lebih kecil dibandingkan orde kedua dan bias kapasitas adsorpsi



prediksi (hitung) terhadap kapasitas adsorpsi optimum percobaan mencapai -70% untuk adsorben zeolit dan abu terbang batu bara -63% (Tabel 6). Sehingga persamaan kinetika orde pertama semu kurang sesuai untuk diterapkan sebagai model kinetika adsorpsi untuk kedua adsorben. Oleh karena itu evaluasi dilanjutkan menggunakan persamaan orde kedua semu. Data hasil koefisien korelasi (r) persamaan regresi linear $> 0,99$ untuk kedua adsorben (Tabel 6), sedangkan dari uji validitas diperoleh rentang bias kapasitas adsorpsi adsorben zeolit sintetis dan abu terbang batu bara adalah -1,60% sampai +1,91%. Hal ini menunjukkan bahwa parameter kinetika kedua adsorben memenuhi persamaan orde kedua semu karena memiliki tingkat keakuratan yang tinggi dalam memprediksi nilai kapasitas adsorpsi optimum percobaan.

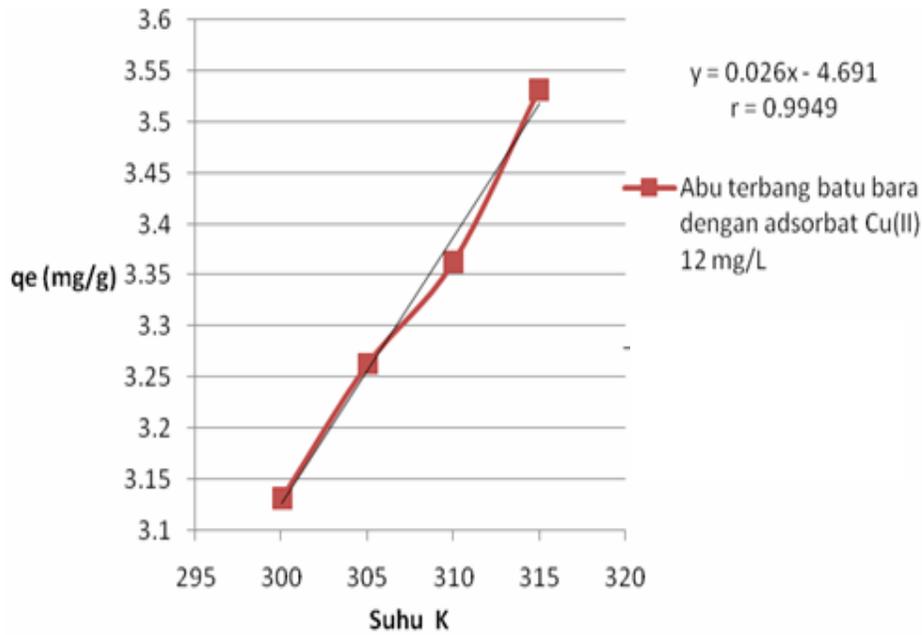
Rentang nilai konstanta kecepatan adsorpsi persamaan orde ke-2 semu (K_2) untuk adsorben zeolit sintetis dan abu terbang batu bara berturut-turut adalah 0,0109-0,0130 g/mg.menit dan 0,0660-0,0890 g/mg.menit (Tabel 6). Dari data ini dapat diduga bahwa kemampuan interaksi abu terbang batu bara dengan adsorbat lebih cepat dibandingkan zeolit sintetis (Gupta & Bhattacharyya 2008).

Pengaruh Temperatur dan Parameter Termodinamika

Adsorpsi ion Cu meningkat dengan bertambahnya suhu percobaan dari 300-315 K (Gambar 16 dan 17). Berdasarkan Gambar tersebut, peningkatan kapasitas adsorpsi Cu(II) oleh zeolit sintetis meningkat lebih tajam jika dibandingkan dengan abu terbang. Hal ini ditunjukkan dengan nilai slope persamaan garis linear zeolit sintetis yang mencapai 5,5 kali lebih besar dibandingkan nilai slope abu terbang batu bara. Peningkatan kapasitas adsorpsi ini disebabkan pada suhu yang lebih tinggi terjadi aktivasi sisi aktif permukaan adsorben dan peningkatan energi kinetik ion logam serta terbentuknya ion logam yang lebih kecil karena pengurangan efek hidrasi. Sehingga mampu menembus lapisan pori yang lebih dalam (Fan *et al.* 2008, Inglezakis *et al.* 2004). Fenomena ini membuktikan bahwa proses adsorpsi bersifat endotermis yang diperkuat dengan data energi entalpi adsorpsi ΔH^0 bernilai positif (Tabel 7).

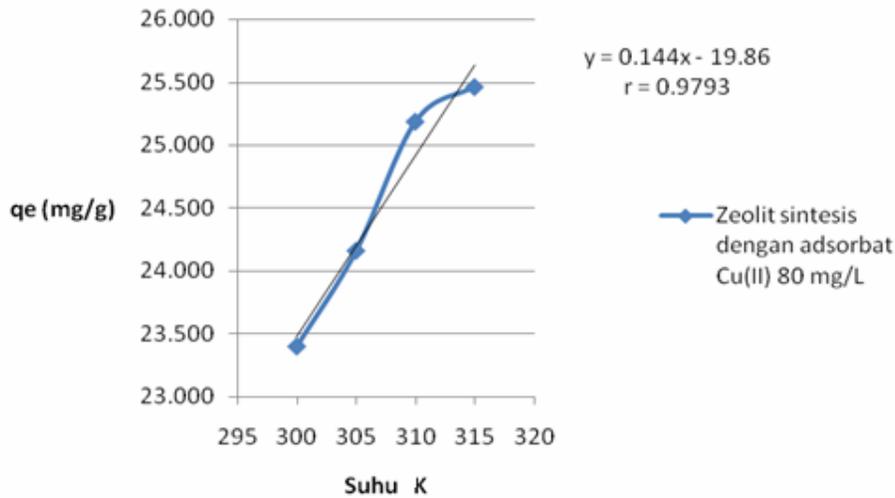
Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang memurnikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



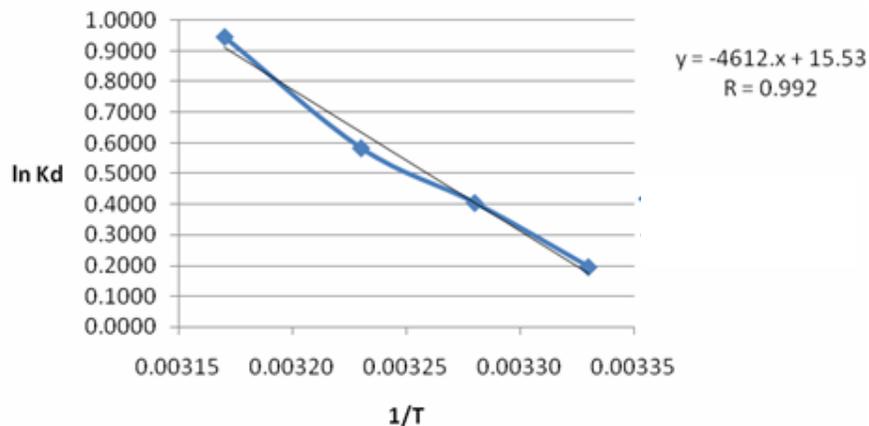
Gambar 16 Pengaruh suhu terhadap kapasitas adsorpsi Cu^{2+} oleh abu terbang batu bara pada pH 5,5

Energi entalpi (ΔH^0) adsorpsi zeolit-adsorbat pada konsentrasi adsorbat 80 mg/L dan abu batu bara-adsorbat konsentrasi 12 mg/L berturut-turut adalah 62 KJ/mol dan 38,34 KJ/mol (Tabel 7). Beberapa penelitian yang bersifat endotermis telah dilaporkan diantaranya oleh Angove *et al.* (1998) untuk adsorben kaolin dengan adsorbat Cd, Panayotova *et al.* (2001) untuk adsorben bentonit modifikasi sulfat dan fosfat dengan adsorbat Cu(II), Fan *et al.* (2008) untuk adsorben *Penicillium simplicissium* dan adsorbat Cd(II), Zn(II) dan Pb(II), serta Barnidele *et al.* (2010) dengan Bulgarian zeolit dan adsorbat Cu(II). Dari Gambar 16 dan 17, kita dapat mengetahui kapasitas adsorpsi kedua adsorben cenderung meningkat dengan bertambahnya suhu dan akan stabil setelah tercapai kondisi kesetimbangan, seperti yang terlihat pada Gambar 17.



Gambar 17 Pengaruh suhu terhadap kapasitas adsorpsi Cu^{2+} oleh zeolit sintetis

Pada Tabel 7 perubahan nilai energi entropi (ΔS^0) adsorpsi sistem adsorben abu terbang batu bara dan zeolit sintetis dengan adsorbat, semuanya bernilai positif. Dari data ini dapat disimpulkan bahwa adanya peningkatan derajat ketidakteraturan pada sistem adsorben-adsorbat, jadi ion-ion logam yang terjerap pada adsorben semakin tidak teratur (Kubily *et al.* 2007). Fenomena ini dalam sistem adsorpsi sangat menguntungkan karena dapat meningkatkan kestabilan kompleks adsorben-adsorbat. Nilai ΔS^0 sistem adsorben abu terbang batu bara lebih kecil dibandingkan dengan zeolit sintetis. Dengan demikian interaksi ion logam dengan zeolit lebih kuat dibandingkan dengan abu terbang batu bara. Hal ini diperkuat dengan data optimasi, yaitu terjadinya proses desorpsi Cu(II) pada pH 2 ketika menggunakan adsorben abu terbang batu bara.



Gambar 18 Plot Van't Hoff adsorpsi Cu^{2+} 12 mg/L oleh abu terbang batu bara

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumunkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



Untuk mendapatkan nilai parameter termodinamika adsorpsi Cu^{2+} oleh kedua adsorben, diperoleh dari perhitungan kemiringan dan intersep persamaan 12 dan plot linear Van't Hoff (Gambar18), sedangkan untuk perhitungan pada Lampiran 19.

Tabel 7 Parameter termodinamika adsorpsi Cu^{2+} oleh abu terbang batu bara dan zeolit sintetis

Adsorben	Adsorbat Cu^{2+} (mg/L)	Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Parameter termodinamika		
			ΔG^0 (Kj/mol)	ΔH^0 (Kj/mol)	ΔS^0 (J/mol)
Abu terbang batu bara	12	27	-0,360	38,34	129
		32	-1,005		
		37	-1,650		
		42	-2,295		
Zeolit sintetis	80	27	-2,200	62	214
		32	-3,270		
		37	-4,340		
		42	-5,410		

Nilai energi bebas Gibbs (ΔG^0) sistem adsorpsi Cu^{2+} dengan adsorben abu batu bara dan zeolit sintetis bernilai negatif pada semua kondisi suhu percobaan (lihat Tabel 7). Hal ini membuktikan pembentukan sistem adsorpsi adsorben dengan adsorbat bersifat spontan. Nilai $-\Delta G^0$ untuk adsorben abu terbang batu bara lebih kecil dibandingkan zeolit sintetis sehingga kespontanan sistem adsorpsi zeolit dengan adsorbat Cu(II) lebih besar dibandingkan sistem adsorpsi abu terbang batu bara. Fenomena ini diduga karena mekanisme adsorpsinya tidak hanya fisisorpsi dan penukaran ion tetapi disertai dengan mekanisme kemisorpsi dengan nilai $\Delta H^0 > 40 \text{ Kj/mol}$. Dari data energi bebas yang dihitung pada suhu 27, 32, 37 dan $42 \text{ }^{\circ}\text{C}$, diperoleh nilai $-\Delta G^0$ yang cenderung meningkat, hal ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi semakin spontan pada suhu yang lebih tinggi. Peningkatan suhu sistem menyebabkan proses adsorpsi semakin mudah karena meningkatnya energi kinetik ion logam sehingga memudahkan ion logam untuk terjerap pada lapisan pori yang lebih dalam (perhitungan parameter termodinamika pada Lampiran 19).

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

© Hak cipta milik IPB (Institut Pertanian Bogor)

Bogor Agricultural University

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang memurnikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



Pengaruh Ion Logam Asing

Ion logam berat Mn dan Pb merupakan ion logam yang sering ditemukan dalam limbah industri selain logam Cu. Keberadaan ion ini umumnya terdapat pada limbah industri plating, besi, dan baja. Oleh karena itu perlu diketahui efek ion logam terhadap kapasitas adsorpsi Cu(II). Dalam percobaan ini adsorbat Cu(II) dibuat dari garam sulfat dan diterapkan sistem *biner* yang terdiri dari 2 jenis ion dalam larutan adsorbat, yaitu ion logam Cu^{2+} dengan Mn^{2+} dan Cu^{2+} dengan Pb^{2+} . Efisiensi dan kapasitas adsorpsi Cu^{2+} ternyata dipengaruhi oleh ion Mn^{2+} dan Pb^{2+} . Keberadaan ion tersebut dalam larutan adsorbat dapat menurunkan efisiensi dan kapasitas adsorpsi Cu^{2+} oleh adsorben abu batu bara dan zeolit sintetis (Tabel 8). Hal ini disebabkan terjadinya kompetisi antar ion logam Cu, Mn dan Pb dalam memperebutkan sisi aktif adsorben untuk membentuk kompleks adsorben-adsorbat.

Kemampuan ion Mn^{2+} dalam menurunkan kapasitas adsorpsi Cu^{2+} lebih kuat dibandingkan ion Pb^{2+} dan interaksi adsorben dengan ion Pb^{2+} lebih kuat dibandingkan dengan Mn^{2+} . Interaksi kedua adsorben terhadap ion Pb mencapai 100% , sedangkan adsorpsi Mn^{2+} kurang dari 40% oleh adsorben zeolit sintetis dan kurang dari 93% oleh abu terbang batu bara. Dengan demikian kapasitas adsorpsi Pb^{2+} oleh kedua adsorben lebih besar dibandingkan dengan Mn^{2+} . Fenomena ini diduga karena ion Pb lebih elektropositif dibandingkan ion Mn, sehingga ion Pb lebih kuat dan mudah berinteraksi dengan sisi aktif negatif adsorben. Keberadaan ion Pb maupun Mn dengan ion Cu secara bersamaan dapat mengurangi kemampuan adsorpsi Cu(II) oleh kedua adsorben, tetapi dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi secara keseluruhan, sehingga menguntungkan proses pengambilan ion logam berat (perhitungan pada Lampiran 20). Hal ini disebabkan terjadinya pergeseran kesetimbangan kearah pembentukan kompleks adsorben-adsorbat dengan meningkatnya konsentrasi adsorbat (Gufta & Bhattacharayya 2008)



Tabel 8 Pengaruh ion asing terhadap efisiensi adsorpsi Cu^{2+} oleh adsorben abu terbang batu bara dan zeolit sintetis

Adsorben	Konsentrasi awal (mg/L)			Kapasitas adsorpsi (mg/g)				% Efisiensi adsorpsi		
	Cu	Pb	Mn	Cu	Pb	Mn	Total	Cu	Pb	Mn
Abu	8	0	0	2,502	-	-	2,502	94,02	-	-
terbang	8	4	0	2,386	1,329	-	3,715	89,78	100	-
batu bara	8	0	4	2,312	-	1,232	3,544	86,83	-	92,53
	80	0	0	25,789	-	-	25,789	96,97	-	-
Zeolit	80	25	0	25,402	8,300	-	33,702	95,64	100	-
sintetis	80	0	25	25,165	-	3,081	28,246	94,56	-	38,06

Selain pertukaran kation, mekanisme adsorpsi ion logam juga disebabkan karena adanya pengendapan hidroksida logam pada permukaan atau dinding pori bagian dalam zeolit (Hui *et al* 2005). Sebagai data pendukung nilai Ksp ($\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ dan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ berturut-turut adalah 4×10^{-14} , 3×10^{-16} , dan 2×10^{-19} . Sehingga Pb^{2+} lebih cepat mengendap dibandingkan ion $\text{M}(\text{II})$. Nilai efisiensi adsorpsi $\text{Cu}(\text{II})$ oleh kedua adsorben lebih tinggi dibandingkan $\text{Mn}(\text{II})$. Hal ini disebabkan kelarutan $\text{Cu}(\text{II})$ dalam bentuk hidroksida dan sulfatnya lebih kecil dibandingkan $\text{Mn}(\text{II})$. Namun, efisiensi adsorpsi $\text{Cu}(\text{II})$ lebih rendah dibandingkan $\text{Pb}(\text{II})$. Fenomena ini disebabkan faktor konsentrasi adsorbat awal $\text{Cu}(\text{II})$ yang digunakan lebih besar dibandingkan $\text{Pb}(\text{II})$ dan terjadinya pembentukan PbSO_4 yang sukar larut. Dengan demikian ion Pb yang teradsorpsi di permukaan adsorben semakin besar dan dapat meningkatkan efisiensi adsorpsi.



SIMPULAN dan SARAN

Simpulan

Abu terbang batu bara dan zeolit sintetis berpotensi dijadikan adsorben Cu(II) dengan kondisi optimum adsorpsi tercapai pada pH 5,5, bobot adsorben 150 mg, dan waktu kontak 83 menit untuk adsorben abu terbang, dan pH 4, bobot adsorben 90 mg dan waktu kontak 58 menit untuk zeolit sintetis.

Proses adsorpsi Cu(II) oleh kedua adsorben mengikuti model isotermal Langmuir dan parameter kinetika mengikuti reaksi orde kedua semu, serta reaksi adsorpsi cenderung spontan dan bersifat endoterm. Kapasitas adsorpsi Cu(II) oleh zeolit sintetis meningkat 15 kali dibandingkan abu terbang batu bara. Hal ini membuktikan bahwa zeolit yang disintesis dari abu terbang batu bara berpotensi besar dijadikan adsorben logam berat.

Keberadaan ion Pb maupun Mn dengan ion Cu secara bersamaan dapat mengurangi kemampuan adsorpsi Cu(II) oleh kedua adsorben, tetapi dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi secara keseluruhan, sehingga menguntungkan proses pengambilan ion logam berat.

Saran

Sebaiknya perlu dilakukan studi sistem adsorpsi tersier ataupun kuartener, untuk mengetahui kemampuan adsorpsi maksimum dan spesifitas kedua adsorben.



DAFTAR PUSTAKA

- Barkhodar B, Ghiashheddin M. 2004. Comparison of Langmuir and Freundlich Equilibrium in Cr, Cu and Ni Adsorption by sargassum. *Iranian J. Environmental Health Science Eng.m.*1(2): 58-64.
- Bendiyasa IM, Astuti RO, Setiawan DM. 2004. Penggunaan fly ash sebagai adsorben dalam pemungutan logam Cd(II) dari air limbah simulasi: Studi kesetimbangan. Laporan penelitian laboratorium teknologi kimia umum, Jurusan Teknik Kimia. *Fakultas Teknik, Universitas Gajah Mada.*
- Bergaya F, Vayer M. 1997. CEC of clays. Measurement by adsorption of copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science* 12: 275-280.
- Fan T, Liu Y, Feng B, Zeng G, Yang C, Zhou M, Zhou H, Tan Z, Wang X. 2008. Biosorption of cadmium(II), zinc(II), and lead(II) by *penicillium simplicissium*: Isotherm, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* 160: 655-661.
- Gupta SS, Bhattacharayya GK. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II), Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management* 87: 46-58.
- Hanan SA, Tarek SJ, Eman ZH. 2010. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for the removal of heavy metal: II. Isotherm models. *Journal of Hazardous Materials* 182: 842-847.
- Hardiyanti A. 2011. Unsur-unsur yang dibebaskan dari proses pencucian abu terbang dari PLTU Suralaya [Skripsi]. Bogor. Fakultas Pertanian, Institut Pertanian Bogor.
- Hui KS, Chao CYH, Kot SC. 2005. Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials B* 127: 89-101.
- Ho YS, 2003. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. *Water Research* 34, 2323-2330.
- Ingelezakis VJ, MD Lozidou, HP Grigolopoulou. 2003. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. *J. Colloid Interface Sci.* 275: 570-576
- Jusoh A, Shiung LS, Ali N, Noor MJMM. 2007. A. Simulation Study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination* 206: 9-16.

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang memurnikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



- Jamil TS, Ibrahim HS, EL-Maksoud LH, EL-Wakeel ST. 2010. Application of zeolite prepared from Egyptian kaolin for removal of heavy metal:I. Optimum conditions. *Desalination*. 258: 34-40.
- Jha VK, Nagae M, Matsuda M, Michichiro M. 2009. Zeolite formation from coal fly ash and heavy metal ion removal characteristics of thus-obtained Zeolit X in multi-metal systems. *Journal of Enviromental Management* 90: 2507-2514.
- Jiang MQ, Jin QY, Lu XQ, Chen ZL. 2010. Adsorption of Pb, Cd(II) and natural kaolinite clay. *Desalination* 252: 33-39.
- Kubilay RS, Gurkan A, Savran T, Sahan. 2007. Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solution by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*. 13:41-51.
- Koukouzas N, Vasilatos C, Itskos G, Mitsis I, Moutsatsou A. 2010. Removal of heavy metals from wastewater using CFB-coal fly ash zeolitic materials. *Journal of Hazardous Materials* 173: 581-588.
- Manahan SE. 2003. *Toxicological Chemistry and Biochemistry* 3rd edition. Lewis Publishers, Washington.
- Mazari Magazine. 2009. Abu terbang batubara sebagai adsorben. (terhubung berkala). <http://mazarimagazine.com/2009/06/abu-terbang-batubara-sebagai-adsorben>. (15 Februari 2009).
- [MenLH] Menteri Negara dan Lingkungan Hidup. 1995. Keputusan Menteri Negara dan Lingkungan Hidup No.Kep-51/Menlh/10/1995 tentang Baku Mutu Limbah Cair Kegiatan Industri.
- Miyake M, Kimura Y, Ohashi T, Matsuda M. 2008. Preparation of activated carbon zeolite composite materials from coal fly ash. *Micropore Mesopore Mater*. 112: 170-177.
- Moore JW. 1991. *Inorganic contaminant of surface water*. Springer-Verlag. New York. hlm. 334.
- Musyoka NM, Petrik LF, Balfour G, Natasha M, Gitari W, Mabovu B. 2009. Removal of toxic elements from brine using zeolit Na-P1 made from A South African coal fly ash. *Proceedings ISBN Number:978-0-9802623-5-3. Pretoria South Africa*.
- Notodarmojo S. 2005. Pencemaran tanah dan air tanah. Penerbit ITB Bandung.
- Oye G, Sjoblon J, Stoker M. 1999. Synthesis and characterization of siliceous and aluminium-containing mesoporous materials from different surfactant solution. *Micropore Misopore Matter*. 27: 171-180.



- Panayotova MI. 2001. Kinetic and thermodynamic of copper ion removal from wastewater by use of zeolite. *Waste Management*. 21: 671-676.
- Panneerselvam P, Thinakaran N, Thiruvankataravi KV, Sivanesan S. 2008. Phosphoric acid modified-Y zeolites: A novel, efficient and ion exchanger. *Journal of Hazardous Materials*. 159: 427-434
- PPPTM. 1997. *Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral*. Bandung.
- Park M, Choi CL, Lim WT, Kim MC, Choi J, Heo NH. 2000. Molten-salt method for the synthesis of zeolitic materials. I. Zeolite formation in alkaline molten-salt system. *Micropore Mesopore Matter*. 37: 81-89.
- Sarkar B, Xi Y, Megharaj M, Krishnamurti GSR, Rajarathnam D, Naidu R. 2010. Remediation of hexavalent chromium through adsorption by bentonite based Arquad 2HT-75 organoclays. *Journal of Hazardous Materials*. 183: 87-97.
- Sutarno. 2009. Sintesis, karakterisasi, dan aplikasi MCM-41. Di dalam: Aryanto Y, editor. *Material canggih; Rekayasa material berbasis sumber daya alam silika-alumina. Kelompok Minat Kimia Material Universitas Gajah Mada*. 2009. hlm 83-116.
- Valdes M. Granda, Perez-Cordoves A.I. & Diaz-Garcia M.E. 2006. Zeolites and zeolit-based materials in analytical chemistry. *Trends in Analytical Chemistry* 25 (1): 24-30.
- Ventkatiswaran P, Vellaichanny S, Palanivelu K. 2007. Speciation of heavy metals in electroplating industry sludge and wastewater residue using inductively coupled plasma. *International Journal Environ Sci. Tech*. 4(4): 497-504.
- Vinodhini V, Das N. 2002. Mechanism of Cr(VI) Biosorption by Neem Sawdust. *American-Eurasian Journal of Scientific Research* 4 (4): 324-329.
- Qiu W, Zheng Y. 2009. removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal* 145: 483-488.
- Querol X, Moreno, N, Umana, JC, Alastuey A, Hernandez E, Lopez Soler A, plana F. 2002. Synthesis of zeolites from fly ash:an overview. *International Journal Coal Geol*. 50: 413-423.
- Wang S, Terdkiatburana T, Tade MO. 2008. Adsorption Cu(II), Pb(II), and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. *Separation and Purification Technology* 62: 64-70.

Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang memurnikan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

- Yu B, Zhang Y, Shukla A, Shukla SS, Dorris KL. 2000. The removal of heavy metal from aqueous solution by sawdust adsorption-removal of copper. *Journal of Hazardous Materials B* 80: 33-42.
- Yenisoy-Karakas S, Aygun A, Gunes M, Tahtasakal E. 2004. Physical and chemical characteristics of polimer- based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics. *Carbon* 42, 477-484.
- Zhao Y, Ye J, Lu X, Liu M, Lin Y, Gong W, Ning G. 2010. Preparation of sintered foam materials by alkali-activated coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 174: 108-112.



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

LAMPIRAN

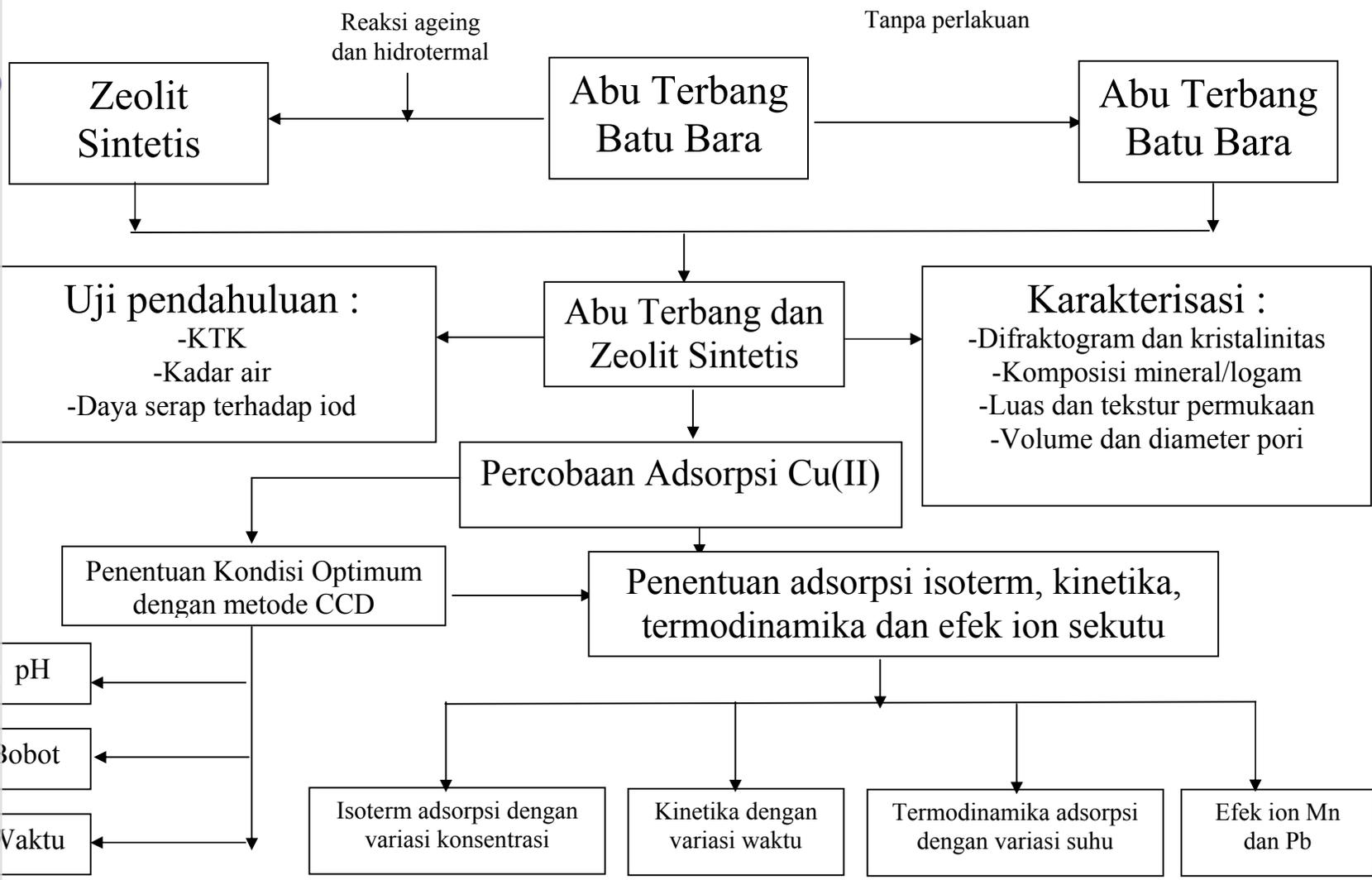
Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang
1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengurnahkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

Lampiran 1 Diagram alir percobaan



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB.

