

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA DAN LANDASAN TEORI

A. Tinjauan Pustaka

Penelitian tentang sintesis zeolit dari abu dasar batubara pernah dilakukan oleh Suci Wahyuni dan Nurul Widiastuti (2009) yaitu zeolit A yang disintesis dari abu dasar batubara yang diaplikasikan untuk adsorpsi ion logam Zn(II). Sintesis zeolit A menggunakan metode peleburan alkali yang diikuti proses hidrotermal. Suhu peleburan 750 °C selama 1 jam dan proses hidrotermal pada suhu 100 °C selama 12 jam dengan perbandingan molar SiO₂/Al₂O₃ 1,9. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa zeolit yang terbentuk adalah zeolit A. Penelitian ini juga menggunakan metode yang sama untuk sintesis zeolit dari abu dasar tetapi waktu yang digunakan untuk hidrotermal yaitu 24 jam.

Astuti, dkk (2013) melakukan penelitian tentang pengaruh sisa karbon tak terbakar pada adsorben untuk adsorpsi logam Pb(II). Menurut penelitian tersebut adsorben dengan kadar karbon tak terbakar yang sangat rendah (0,42%) mempunyai kemampuan yang lebih baik untuk adsorpsi logam Pb(II) dibandingkan dengan adsorben yang memiliki kadar karbon tak terbakar lebih tinggi (19,1%). Penelitian terkait juga dilakukan oleh Londar, dkk (2011). Mereka melakukan penelitian tentang pengaruh karbon terhadap pembentukan zeolit dari abu dasar menggunakan metode hidrotermal langsung. Penelitiannya menghasilkan zeolit A, zeolit X, dan sodalit. Adanya penambahan karbon dari 5% hingga 20% menunjukkan penurunan intensitas dari zeolit yang dihasilkan. Selain itu, nilai KTK zeolit tanpa karbon (ZTK) sebesar 140,04 meq/100g lebih tinggi

dibandingkan dengan zeolit berkarbon (ZB) yang hanya mencapai 127,30 meq/100g. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa sintesis zeolit dari abu dasar dengan adanya karbon dapat mempengaruhi pembentukan zeolit sekaligus menurunkan nilai KTKnya, sehingga dilakukan upaya untuk menghilangkan sisa karbon tak terbakar yang masih terdapat dalam abu dasar batubara yaitu dengan cara kalsinasi.

Pada penelitian Sudha, dkk (2015) dan Solanki dkk., (2009) melakukan kalsinasi dengan menggunakan suhu 800 °C untuk menghilangkan atau menurunkan sisa karbon. Nikmah dkk., (2008) dan Handayani, dkk (2009) juga melakukan sintesis zeolit dari abu dasar dengan perlakuan kalsinasi dengan suhu 800 °C selama 4 jam terhadap abu dasar sebelum disintesis bertujuan untuk menghilangkan sisa karbon. Jumaeri, dkk (2009) juga menyebutkan bahwa kalsinasi diperlukan untuk menghilangkan sisa karbon pada abu layang sehingga semua karbon terbakar.

Zeolit sintesis telah banyak digunakan sebagai adsorben langsung untuk menadsorpsi logam berat. Kristiyani, dkk (2012) memanfaatkan zeolit abu sekam padi untuk menurunkan kadar ion Pb^{2+} pada air sumur. Penelitian mereka menggunakan metode batch dan dilakukan uji adsorpsi dengan variasi pH, massa, dan waktu kontak optimum. Kondisi optimal kapasitas adsorpsinya yaitu sebesar 5 mg/g dengan pH 6, waktu kontak 40 menit, dan massa 0,125 gram. Pada penelitian ini ditinjau pula isotherm yang digunakan yaitu Langmuir dan Freundlich. Proses adsorpsi dengan zeolit dapat menurunkan konsentrasi logam Pb sebesar 72,78%.

Wardani, dkk (2011) melakukan adsorpsi Pb(II) pada abu layang yang telah teraktivasi. Jurnal ini menggunakan model persamaan Langmuir dan Freundlich, namun berdasarkan nilai R^2 adsorpsi monolayer dari persamaan Langmuir lebih baik daripada Freundlich. Nilai R^2 persamaan Langmuir lebih dari 0,9990. Karakteristik kinetika dari adsorpsi ion logam Pb lebih cocok dengan pseudo orde dua dengan nilai R^2 di atas 0,9900.

Berdasarkan beberapa penelitian terkait yang telah dilakukan sebelumnya, maka pada penelitian ini digunakan abu dasar yang telah dikalsinasi pada suhu 800°C dengan variasi waktu kalsinasi 2, 4, dan 6 jam agar dihasilkan zeolit dengan kristalinitas terbaik. Sintesis zeolit dilakukan dengan menggunakan metode peleburan NaOH dan dilanjutkan proses hidrotermal pada suhu 100 °C selama 24 jam. Selanjutnya, abu dasar dan zeolit sintesis digunakan untuk uji adsorpsi terhadap logam Pb dengan menggunakan metode batch serta mempelajari model isoterm dan kinetika adsorpsinya.

B. Landasan Teori

1. Abu Dasar Batubara

Batubara merupakan bahan bakar potensial untuk Indonesia yang menghasilkan limbah abu yang bermasalah. Limbah abu tersebut dikenal dengan abu terbang (*fly ash*) dan abu dasar (*bottom ash*). Abu dasar masih belum banyak dimanfaatkan dibandingkan abu layang, karena komposisi kimianya. Kandungan abu dasar yang terbesar adalah oksida-oksida silikon, aluminium, besi, dan kalsium. Komponen kimia abu dasar sebagian besar berfasa amorf, sekitar 66% sampai 88% berat. Fasa kristalin utama dari abu dasar adalah silika (SiO_2) dan

alumina (Al_2O_3). Berdasarkan komposisi dari abu dasar tersebut, abu dasar dapat dimanfaatkan sebagai dasar pembuatan zeolit yang banyak digunakan sebagai penyaring molekul (*molecular sieve*), penyerap kation, dan sebagai katalis (Said, dkk; 2008). Komposisi kimia abu dasar batubara yang diperoleh dari penelitian yang pernah dilakukan mengandung 24,10% oksida-oksida silikon (SiO_2), 6,80% alumunium (Al_2O_3), 33,59% besi (Fe_2O_3), 26,30% kalsium (CaO), dan 11,12% karbon, serta logam berat seperti As, Sn, Cr, dan Cd (Widiastuti, 2011).

2. Kalsinasi

Kalsinasi dalam hal ini diartikan sebagai zeolit yang dipanaskan pada suhu tinggi dalam tungku pemanas dengan waktu tertentu. Kalsinasi ini bertujuan untuk menguapkan air yang ada pada pori-pori zeolit agar luas permukaan pori-pori zeolit membesar. Fungsi lain dari kalsinasi yaitu menghilangkan zat-zat organik yang terkandung dalam zeolit, misalnya karbon. Selama proses kalsinasi terjadi penyusunan kembali alumina-silika yang tidak stabil menjadi bentuk yang lebih stabil sehingga dihasilkan susunan kristal yang lebih baik (Arnovitri dkk, 2012).

Prosedur kalsinasi ada dua macam, yaitu kalsinasi menggunakan gas nitrogen (dalam atmosfer nitrogen) dan dengan cara yang sederhana melakukan kalsinasi pada kondisi atmosfer udara tanpa gas nitrogen (udara biasa). Perlakuan kalsinasi menggunakan gas nitrogen dapat mengurangi kemungkinan kerusakan sampel (Serrano dkk, 2012).

Dalam penelitian ini, kalsinasi digunakan untuk penentuan kandungan karbon tak terbakar (*unburned carbon*) dalam suatu bahan atau material seperti abu dasar batubara menggunakan metode standar LOI (*Loss On Ignition*). LOI

adalah suatu tes yang biasa digunakan untuk analisa kandungan suatu mineral dalam bahan kimia. Tes ini cukup sederhana, sampel yang sudah bebas dari air dipanaskan di dalam furnace dengan suhu tinggi, sehingga zat-zat volatil akan terlepas dan terjadi perubahan massa (Surjaatmadja, 2013). Nilai LOI dapat ditentukan menggunakan rumus berikut:

$$\% \text{ LOI} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (2.1)$$

Dimana W_1 dan W_2 masing-masing adalah massa (abu dasar batubara dan cawan) sebelum dan setelah pemanasan. Konversi dari nilai % LOI untuk mencari massa karbon dalam abu dasar dapat dihitung menggunakan rumus berikut:

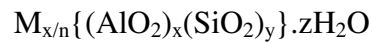
$$\text{Massa Karbon} = \frac{\text{BM C}}{\text{BM CO}_2} \times \% \text{ LOI} \quad (2.2)$$

Dimana BM adalah berat molekul untuk karbon (C) dan karbondioksida (CO_2) Pendekatan untuk menentukan kadar karbon ini penting untuk dilakukan, sehingga dapat digunakan lebih ekstensif untuk aplikasi industri (Surjaatmadja, 2013).

3. Zeolit

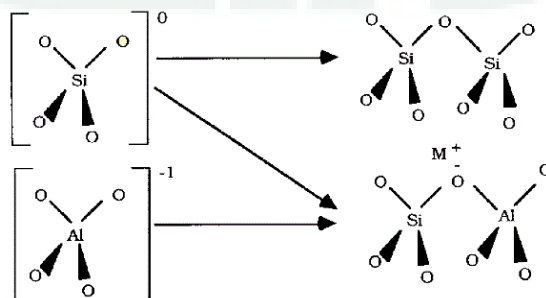
Zeolit merupakan salah satu material mikropori (dengan ukuran diameter pori <20 nm) yang tersusun dari aluminosilikat dengan struktur kerangka berupa rangkaian tetrahedra (SiO_4)⁴⁻ dan tetrahedra (AlO_4)⁵⁻. Atom Al bervalensi 3 sehingga terdapat kelebihan muatan negatif pada atom tersebut. Biasanya, keseimbangan muatan diberikan oleh kation alkali atau alkali tanah seperti Na^+ , K^+ dan Ca^{2+} yang berada di luar struktur. Ion-ion logam tersebut dapat digantikan

dengan kation lain tanpa merusak struktur zeolitnya. Rumus empiris zeolit berdasarkan satuan sel kristal yaitu sebagai berikut (Suyanta, 2013; 140):



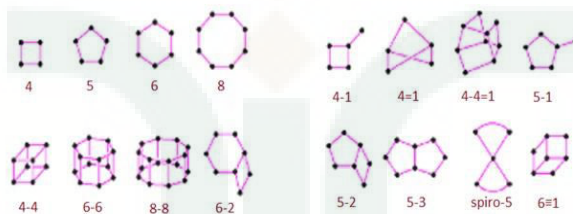
Dimana M menunjukkan kation yang mudah ditukar (*exchangeable cation*), biasanya kation golongan I dan II. n adalah valensi dari kation untuk menyeimbangkan muatan kerangka. x dan y merupakan jumlah total tetrahedral per unit sel, dimana rasio y/x biasanya bernilai 1-5. z adalah banyaknya molekul air yang menunjukkan jumlah pori-pori atau volume ruang kosong yang terbentuk bila unit sel kristal tersebut dipanaskan.

Unit penyusun utama (pembangun primer) dari zeolit adalah tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 yang saling berikatan dengan susunan tertentu membentuk bangunan tiga dimensi Si dan Al yang saling dihubungkan oleh atom oksigen. Zeolit yang bermuatan negatif diseimbangkan dengan molekul air dan kation-kation. Kation yang digunakan adalah kation alkali dan alkali tanah seperti Na^+ , K^+ dan lainnya yang mempunyai kemampuan untuk menyeimbangkan muatan negatif dalam zeolit. Kation-kation tersebut dikelilingi molekul air sehingga mudah digantikan oleh kation lainnya tanpa merusak kerangka zeolit. Karena sifat tersebut, zeolit dapat digunakan sebagai penukar kation (Dutta, 2000).

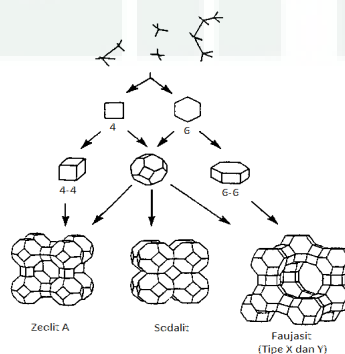


Gambar 2.1 Unit pembangunan primer: tetrahedral silika dan alumina (kiri) dan struktur kerangka zeolit (kanan)

Tetrahedral-tetrahedral silikat dan alumina tersebut saling berikatan membentuk cincin tunggal, ganda, dan kompleks. Cincin empat dan enam membentuk prisma heksagonal, cincin empat ganda membentuk kubus, sedangkan cincin tunggal lima, delapan, sepuluh, dan dua belas membentuk prisma oktagonal. Cincin-cincin tersebut disebut sebagai unit pembangun sekunder dari zeolit. Jika unit pembangun sekunder saling bergabung akan membentuk unit bangun polihedral dan setiap polihedral terdapat lebih dari 24 tetrahedral. Selanjutnya, struktur zeolit dibentuk oleh gabungan unit pembangun sekunder dan unit bangun polihedral. Contohnya, unit polihedral sodalit bergabung dengan sesama sodalit maupun dengan polihedral jenis lainnya dengan melibatkan unit bangun sekunder yang sesuai akan membentuk zeolit jenis LTA (contoh zeolit A), SOD (contoh sodalit), FAU (contoh faujasit tipe X dan tipe Y), dan masih banyak lagi (Suyanta, 2013; 141-142).



Gambar 2.2 Unit pembangun sekunder pada zeolit



Gambar 2.3 Pembentukan beberapa tipe zeolit dari unit pembangunan primer, unit pembangunan sekunder dan polihedral

Zeolit banyak ditemukan di alam, tetapi sekarang telah banyak disintesis dengan jumlah yang besar di industri. Tetrahedra SiO_4 dan AlO_4 terikat melalui penggunaan bersama oksigennya dan membentuk lubang serta terowongan dengan berbagai ukuran. Strukturnya adalah komposit dari satuan struktur tetrahedra MO_4 (Saito, 1996; 73).

Struktur zeolit memiliki banyak lubang untuk tempat kation dan air. Kation tersebut dapat dipertukarkan dan dengan menggunakan sifat pertukaran kation tersebut, zeolit dapat digunakan dalam jumlah besar sebagai pelunak air sadah. Zeolit terhidrasi (dengan proses pemanasan) akan mengadsorpsi air dengan efisien, zeolit juga dapat digunakan sebagai pengering pelarut atau gas. Zeolit disebut juga sebagai penyaring molekular karena ukuran lubang dan terowongannya berubah untuk zeolit yang berbeda serta dimungkinkan untuk memisahkan molekul organik dengan zeolit berdasarkan ukurannya. Zeolit juga dapat digunakan untuk mereaksikan dua molekul dalam lubangnya dengan ukuran yang memadai dan dapat juga digunakan sebagai katalis untuk reaksi selektif (Saito, 1996; 74).

Zeolit merupakan mineral alam berpori dimana substitusi parsial Si^{4+} oleh Al^{3+} yang menghasilkan lebih banyak muatan negatif. Zeolit digunakan sebagai adsorben, saringan molekuler, penukar ion dan katalis. Maka, zeolit sangat cocok untuk menghilangkan ion logam berat yang tidak diinginkan (Zendelska, dkk; 2014). Zeolit juga merupakan material alam yang sangat aplikatif dan dibutuhkan dalam berbagai bidang. Zeolit telah digunakan sebagai penukar kation (*cation exchangers*), pelunak air (*water softening*), penyaring molekul (*molecular sieves*)

dan sebagai bahan pengering (*drying agents*) selama bertahun-tahun. Selain itu, zeolit juga digunakan sebagai katalis dan pengemban katalis dalam berbagai reaksi kimia (Martianingsih, 2011).

Zeolit juga diartikan segolongan mineral silikat dalam nama sepasang ion misalnya Al^{3+} dan K^+ telah menggantikan Si^{4+} . Al^{3+} yang trivalen atau bervalensi 3 ini mengambil tempat Si^{4+} di pusat suatu tetrahedron (bidang empat) SiO_4^{4-} , dan K^+ yang monovalen atau bervalensi 1 cocok berada di dalam sebuah lubang di dekatnya dalam struktur kristal. Salah satu kegunaan zeolit yaitu pertukaran ion (Keenan, 1992; 343). Mekanisme penghilangan logam menggunakan zeolit merupakan reaksi penukaran ion. Zeolit dapat digunakan sebagai adsorben karena mempunyai muatan negatif akibat adanya perbedaan muatan antara Si^{4+} dengan Al^{3+} , atom Al yang bervalensi 3 harus mengikat 4 atom oksigen yang lebih elektronegatif dalam kerangka zeolit. Adanya muatan negatif, maka zeolit mampu mengikat kation dengan ikatan lemah seperti Na dan Ca. Dengan adanya ikatan yang lemah tersebut, maka zeolit dapat digunakan sebagai penukar kation yaitu kation Na atau Ca akan tergantikan dengan ion logam. Adsorpsi kation logam berat terjadi pada permukaan dengan grup hidroksil pada zeolit dan kombinasi muatan positif dari kation logam dan muatan negatif pada permukaan zeolit (Said dkk., 2008).

4. Sintesis Zeolit

Zeolit sintesis adalah satu senyawa kimia yang mempunyai sifat fisik dan kimia yang menyerupai zeolit alam. Zeolit sintesis dalam penelitian ini dibuat dari

bahan lain yaitu menggunakan abu dasar dengan proses sintesis. Zeolit sintesis yang dibuat mempunyai sifat fisik yang lebih baik.

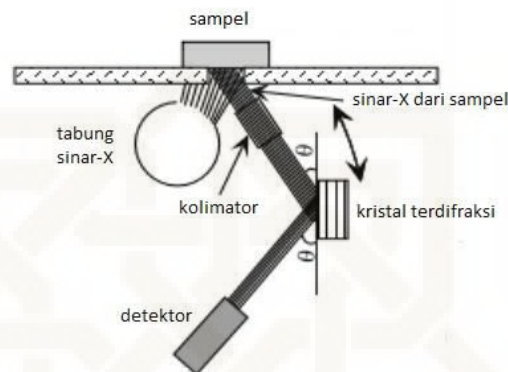
Proses sintesis dapat terpengaruh oleh temperatur, pH, sumber silika dan alumina, jenis kation alkali dan waktu reaksi. Zeolit dapat disintesis dari larutan silika dan alumina yang mengandung alkali hidroksida. Produk zeolit sintesis dengan struktur tertentu akan terbentuk pada suhu 100-350 °C. Variabel yang mempengaruhi jenis zeolit sintesis yang dihasilkan adalah komposisi larutan awal, pH, temperatur, kondisi *aging*, kecepatan pengadukan dan pencampuran (Schubert dan Husing dalam Jumaeri dkk (2007)). Sintesis hidrotermal dilakukan pada temperatur cenderung tinggi dengan tekanan atmosfer. Jika proses tersebut dilakukan dengan larutan alkali, disebut proses alkali hidrotermal. Air murni sebagai pelarut seringkali tidak dapat melarutkan zat dalam proses kristalisasi, sehingga perlu ditambahkan *mineralizer*. *Mineralizer* adalah senyawa yang ditambahkan pada larutan untuk mempercepat proses kristalisasi dengan cara meningkatkan kemampuan melarutkan zat yang ada didalam larutan. *Mineralizer* yang khas adalah hidroksida dari logam alkali. *Mineralizer* yang digunakan untuk SiO₂ adalah NaOH, KOH, Na₂CO₃ (Jumaeri dkk, 2007).

5. Karakterisasi Abu Dasar Batubara dan Zeolit

a. X-Ray Fluorescence (XRF)

X-Ray Fluorescence (XRF) merupakan salah satu metode yang digunakan untuk analisis unsur dalam bahan secara kualitatif dan kuantitatif. Analisis ini bersifat tidak merusak (Kriswarini, 2010). Prinsip kerja dari spektrometri pendar sinar-X yaitu sinar-X primer yang berasal dari sumber pengekstiasi/radioisotop

ditembakkan terhadap cuplikan. Pancaran radiasi sinar-X tersebut akan berinteraksi dengan cuplikan dalam proses efek foto listrik. Proses interaksi tersebut menghasilkan pancaran sinar-X sekunder dari cuplikan, yang ditangkap oleh detektor yang kemudian dianalisis (Mulyono dkk, 2012).



Gambar 2.4 Skema Instrumentasi XRF

Sumber radiasi memancarkan sinar-X yang mengenai sampel sehingga menyebabkan eksitasi sinar-X primer, maka sinar-X diadsorpsi oleh material. Selama proses tersebut, bila sinar-X primer memiliki cukup energi maka elektron pindah dari kulit dalam ke kulit bagian luar sehingga menimbulkan kekosongan. Kekosongan tersebut menyebabkan keadaan atom yang tidak stabil. Jika atom kembali stabil, maka elektron yang berada di kulit luar akan pindah ke kulit yang lebih dalam. Proses tersebut menghasilkan energi sinar-X yang berbeda antara dua energi ikatan pada kulit tersebut. Emisi sinar-X yang dihasilkan dari proses tersebut disebut *X-Ray Fluorecence* (Patty, 2013).

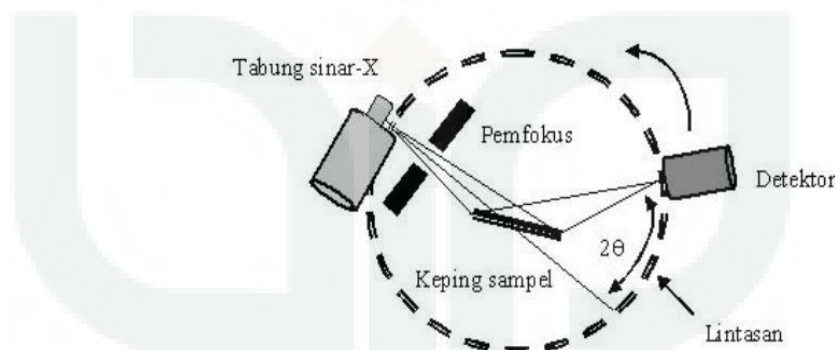
b. X-Ray Diffraction (XRD)

Metode ini merupakan metode yang paling luas untuk mengidentifikasi lempung. Analisis difraksi sinar-X merupakan metode yang bersifat tidak merusak, sehingga dapat digunakan lagi untuk analisis lain, tetapi metode ini tidak

dapat digunakan untuk analisis bahan yang bersifat amorf atau nonkristalin (Tan, 1991; 133).

Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang yang pendek. Sinar-X dihasilkan dalam suatu tabung sinar-X oleh benturan elektron-elektron yang bergerak cepat ke suatu target logam. Menurut Bragg, semua bidang-bidang dalam suatu kristal memantulkan sinar-X, apabila sinar dimiringkan dengan sudut tertentu terhadap berkas sinar datang (Tan, 1991; 133-134).

Komponen utama XRD yaitu terdiri dari tabung katoda (tempat terbentuknya sinar-X), sampel *holder*, dan detektor. XRD memberikan data berupa intensitas difraksi sinar-X yang terdifraksi dan sudut-sudut 2θ . Setiap pola yang muncul pada XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu (Widyawati, 2012).



Gambar 2.5 Skema Instrumentasi XRD

Suatu kristal yang berupa material (sampel) dikenai oleh berkas sinar-X, sehingga intensitas sinar yang dihamburkan akan lebih rendah dari intensitas sinar yang datang. Hal ini disebabkan adanya penyerapan oleh material dan juga

penghamburan oleh atom-atom dalam material tersebut. Berkas sinar-X yang dihamburkan ada yang saling menghilangkan (interferensi destruktif) dan sebagian saling menguatkan (interferensi konstruktif). Interaksi tersebut dinyatakan dalam persamaan yang disebut Hukum Bragg.

Analisis suatu difraksi harus terjadi penguatan pada sinar-X yang terpancarkan pada suatu arah tertentu (Tan, 1991; 133). Penggunaan utama hukum Bragg menentukan jarak antara lapisan dalam suatu kisi. Setelah sudut θ yang bersangkutan dengan sebuah pantulan yang ditentukan maka d dapat langsung dihitung (Atkins, 1999; 169). Hukum Bragg didefinisikan sebagai berikut:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.3)$$

Dimana d adalah jarak antara bidang atom dalam kristal, λ adalah panjang gelombang, θ adalah sudut srenpet difraksi (sudut antara sinar datang dengan bidang kristal), dan n adalah tingkat difraksi. Jarak kisi yang sebenarnya untuk bidang dasar (001) adalah $d(001)$ atau $d(hkl)$ (Tan, 1991; 134).

Pada penelitian ini digunakan XRD untuk mengidentifikasi dan menentukan sifat kristal dari zeolit hasil sintesis. Cara mengidentifikasinya dengan membandingkan nilai 2θ dan intensitas yang terdapat pada pola difraksi zeolit hasil sintesis dengan nilai 2θ serta intensitas pada pola difraksi standar JCPDS (*File Join Committee On Diffraction Standart*).

c. Spektroskopi Fourier Transform Infrared (FTIR)

Spektra inframerah merupakan hasil transisi vibrasi yang disebabkan oleh foton yang berenergi lebih rendah. Spektra ini memberikan informasi mengenai komposisi dan struktur molekul serta sifat dasar ikatan kimia (Keenan, 1992;

143). Radiasi inframerah terletak pada panjang gelombang yang lebih panjang (energi lebih rendah) daripada cahaya tampak. Cahaya tampak merupakan bagian kecil dari spektrum elektromagnet dengan panjang gelombang kira-kira 400-800 nm (Pine dkk, 1988; 178).

Prinsip dasar suatu spektroskopi inframerah yaitu vibrasi molekul karena serapan radiasi inframerah. Inti-inti atom yang saling berikatan kovalen mengalami getaran (vibrasi) atau osilasi (*oscillation*), dapat diibaratkan seperti dua bola yang terikat pegas. Apabila molekul menyerap radiasi inframerah, maka energi yang diserap tersebut akan menyebabkan kenaikan amplitudo getaran (vibrasi) atom-atom yang terikat tersebut, sehingga molekul tersebut berada dalam keadaan vibrasi tereksitasi (*excited vibration state*) yang berarti energi yang diserap akan dibuang dalam bentuk panas bila molekul kembali ke keadaan dasar (Fessenden, 1986; 315).

Dalam spektroskopi inframerah panjang gelombang dan bilangan gelombang adalah nilai yang digunakan untuk menunjukkan posisi dalam spektrum serapan. Panjang gelombang biasanya diukur dalam mikron atau mikro meter (μm), sedangkan bilangan gelombang ($\bar{\nu}$) adalah frekuensi ($\bar{\nu}$) dibagi dengan kecepatan cahaya (c), yaitu kebalikan dari panjang gelombang dalam satuan cm^{-1} . Persamaan dari hubungan kedua hal tersebut di atas adalah (Sabrina, Q., 2011):

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda} \quad (2.4)$$

Atom-atom di dalam molekul tidak dalam keadaan diam, tetapi terjadi peristiwa vibrasi. Vibrasi molekul sangat khas untuk suatu molekul tertentu dan

biasanya disebut vibrasi *finger print*. Vibrasi molekul dapat digolongkan atas dua golongan besar, yaitu (Sabrina, Q., 2011):

- 1) Vibrasi Regangan (*Stretching*) apabila atom bergerak terus sepanjang ikatan yang menghubungkannya sehingga akan terjadi perubahan jarak antara keduanya, walaupun sudut ikatan tidak berubah. Vibrasi ini ada dua macam, yaitu: Regangan Simetris yang berarti unit struktur bergerak bersamaan dan searah dalam satu bidang datar, sedangkan Regangan Asimetris yang berarti unit struktur bergerak bersamaan dan tidak searah tetapi masih dalam satu bidang datar.
- 2) Vibrasi Bengkokan (*Bending*) terjadi apabila sistem tiga atom merupakan bagian dari sebuah molekul yang lebih besar. Vibrasi tersebut dapat mempengaruhi osilasi atom atau molekul. Vibrasi ini terbagi menjadi empat jenis, yaitu: Vibrasi Goyangan (*Rocking*) yang berarti unit struktur bergerak mengayun asimetri tetapi masih dalam bidang datar, Vibrasi Guntingan (*Scissoring*) yang berarti unit struktur bergerak mengayun simetri dan masih dalam bidang datar, Vibrasi Kibasan (*Wagging*) yang berarti unit struktur bergerak mengibas keluar dari bidang datar, dan Vibrasi Pelintiran (*Twisting*) yang berarti unit struktur berputar mengelilingi ikatan yang menghubungkan dengan molekul induk dan berada di dalam bidang datar.

Spektrometer inframerah pada umumnya terdiri dari lima komponen utama yaitu sumber radiasi, daerah cuplikan fotometer, kisi difraksi (monokromator) dan detektor. Interferometer Michelson merupakan komponen utama pada spektroskopi FTIR yang berfungsi sebagai pengurai (pendispersi)

radiasi inframerah menjadi komponen-komponen frekuensi. Keunggulan penggunaan interferometer Michelson yaitu mendapatkan informasi struktur molekul yang diperoleh lebih akurat (memiliki resolusi tinggi) dan tepat (Harmita, 2006). Pada penelitian ini digunakan spektrofotometer FTIR untuk mengetahui gugus-gugus fungsional yang terdapat dalam zeolit hasil sintesis.

6. Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

Spektroskopi serapan atom atau *atomic absorption spectroscopy* (AAS) merupakan metode yang sangat tepat untuk menganalisis zat pada konsentrasi rendah. Metode serapannya sangatlah spesifik dan logam-logam yang membentuk campuran kompleks dapat dianalisis serta tidak selalu memerlukan sumber energi yang besar (Khopkar, 2008; 287).

Prinsip metode AAS yaitu pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom akan menyerap pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya karena panjang gelombang tersebut mempunyai cukup energi untuk mengubah tingkat elektronik suatu atom. Transisi elektronik suatu unsur bersifat spesifik, sehingga dengan adsorpsi tinggi akan memperoleh lebih banyak energi, maka suatu atom pada keadaan dasar akan dinaikkan tingkat energinya ke tingkat eksitasi (Khopkar, 2008; 288).

Terdapat tiga komponen penting pada alat AAS yaitu atomisasi, sumber radiasi, dan sistem pengukur fotometrik. Atomisasi dilakukan dengan menggunakan nyala atau tungku. Energi panas diperlukan untuk mengubah unsur metalik menjadi uap. Agar proses atomisasi sempurna, temperatur dijaga tetap konstan. Bahan bakar yang digunakan biasanya adalah propana, butana, hidrogen,

dan asetilen. Sedangkan untuk oksidator yaitu udara, oksigen, N_2O , dan asetilen. Sumber radisai yang digunakan haruslah bersifat kontinu. Sumber radiasi yang dapat memberikan garis emisi yang tajam dari unsur yang spesifik yaitu lampu pijar *hollow cathode*. Lampu tersebut memiliki dua elektroda, satu diantaranya berbentuk silinder dan terbuat dari unsur yang sama dengan unsur yang dianalisis (Khopkar, 2008; 290-291).

7. Logam Timbal (Pb)

Timbal atau timah hitam merupakan logam berat yang terdapat secara alami dalam kerak bumi dan tersebar di alam dalam jumlah kecil melalui proses alami ataupun buatan (Fauzi, 2008). Timbal adalah logam berat dengan nomor atom 82, berat atom 207,21 dan berat jenis 11,34 serta mempunyai titik leleh $327,4\text{ }^\circ\text{C}$ dan titik didih $1620\text{ }^\circ\text{C}$. Berwarna biru keabu-abuan dengan kilau logam yang khas setelah dipotong dan bersifat lunak. Kilaunya akan hilang bersamaan dengan pembentukan lapisan oksida pada permukaannya (Tangio, 2013). Timbal merupakan logam yang berwarna abu-abu kebiruan, dengan rapatan yang tinggi ($11,48\text{ g ml}^{-1}$ pada suhu kamar) (Svehla, 1985; 207).

Timbal merupakan unsur yang mempunyai kimiawi kation yang dapat ditetapkan secara baik (Cotton, 2013; 318). Timbal hanya memiliki satu bentuk, timbal tidak memiliki alotropi karena berada di bagian bawah golongan IVA serupa dengan yang dijumpai pada bismut (di bawah golongan VA). Tidak adanya alotropi merupakan indikator penting bahwa sifat logamnya semakin meningkat dari atas ke bawah dalam kedua golongan tersebut (Petrucci, 1985; 122).

8. Adsorpsi

Proses adsorpsi merupakan pemisahan komponen dari campuran berdasarkan perpindahan massaketika dalam campuran adsorbat (air/gas) bertemu dengan adsorben (padat). Apabila keduanya bertemu, maka kedua komponen akan diencerkan dalam larutan dan akan ditransfer dari fase cair ke permukaan adsorben. Proses adsorpsi tergantung pada beberapa faktor, yaitu adsorbat, sifat adsorben dan kondisi adsorpsi (pH, suhu, rasio padat/cair) (Nascimento dkk, 2012).

Adsorpsi didefinisikan sebagai konsentrasi analisis pada permukaan koloid (Tan, 1991; 167). Dengan kata lain peristiwa penyerapan suatu komponen dari larutan pada permukaan bahan penyerap. Adsorpsi dibedakan menjadi dua macam yaitu adsorpsi fisis dan adsorpsi kimia. Adsorpsi fisis secara umum mempunyai gaya intermolekuler yang lemah, sedangkan adsorpsi kimia terjadi pembentukan ikatan kimia antara molekul adsorbat dengan molekul yang terikat pada permukaan adsorben (Kundari dkk, 2008).

Metode adsorpsi pada umumnya berdasarkan interaksi logam dengan gugus fungsional yang ada pada permukaan adsorben melalui interaksi pembentukan kompleks. Adsorpsi ini biasanya terjadi pada permukaan padatan yang kaya akan gugus fungsional seperti $-OH$, $-NH$, $-SH$, dan $-COOH$. Aspek penting dalam mekanisme adsorpsi adalah kinetika dan termodinamika adsorpsi. Kinetika adsorpsi meninjau proses adsorpsi berdasarkan laju adsorpsi, sedangkan termodinamika adsorpsi meninjau tentang kapasitas adsorpsi serta energi adsorpsi yang terlibat dalam prosesnya (Purwaningsih, 2009).

9. Isoterm Adsorpsi

Isoterm adsorpsi yaitu kurva hubungan konsentrasi-konsentrasi dari bahan adsorpsi pada suatu temperatur yang tetap. Terdapat empat tipe persamaan utama yang digunakan untuk menguraikan isoterm adsorpsi yaitu persamaan Freundlich, persamaan Langmuir, persamaan BET (Brunauer, Emmett dan Teller), dan persamaan Gibbs (Tan, 1991; 167). Pada penelitian ini tidak menggunakan tekanan yang tinggi sehingga yang dibahas hanya persamaan Freundlich dan persamaan Langmuir.

a. Isoterm Langmuir

Isoterm Langmuir merupakan isoterm yang paling sederhana. Hal tersebut didasarkan pada asumsi bahwa setiap tempat adsorpsi adalah ekuivalen, dan kemampuan partikel untuk terikat ditempat itu tidak bergantung pada ditempati atau tidaknya tempat yang berdekatan. Dengan kata lain, adanya ketergantungan dan ekuivalensi dengan tempat adsorpsi (Atkins, 1999, 439).

Penurunan persamaan isoterm adsorpsi Langmuir sistem cair-padat didasarkan kesetimbangan proses adsorpsi dan desorpsi adsorbat di permukaan padatan. Dengan persamaan sebagai berikut (Kundari dkk, 2008):

$$r_{ads} = r_{des} \quad (2.5)$$

$$q_e = \frac{q_{max} K C_e}{1 + K C_e} \quad (2.6)$$

dimana q_e adalah konsentrasi adsorbat pada adsorben (mg/g), C_e adalah konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan dalam fase cair, q_{max} adalah kapasitas monolayer (mg/L), dan K adalah konstanta kesetimbangan Langmuir (L/mg). Jika dalam bentuk persamaan linear dapat dituliskan sebagai berikut:

jika $y = a + bx$, maka

$$\frac{C_e}{q_e} \frac{1}{Kq_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}} C_e \quad (2.7)$$

b. Isoterm Freundlich

Isoterm Freundlich adalah isoterm yang paling umum digunakan karena dipandang lebih baik untuk mencirikan proses adsorpsi. Isoterm adsorpsi ini terjadi karena adanya interaksi secara fisik antara adsorbat dan permukaan adsorben. Adsorpsi fisik terjadi apabila gaya intermolekuler lebih besar dari gaya tarik antar molekul yaitu lemahnya gaya tarik menarik antara adsorbat dengan permukaan adsorben, keadaan ini disebut gaya Van der Waals. Isoterm Freundlich merupakan isoterm adsorpsi yang terjadi secara heterogen dan multilayer (Handayani dkk, 2009). Persamaan adsorpsi isoterm Freundlich menggambarkan hubungan antara jumlah zat yang terserap dengan konsentrasi zat dalam larutan. Persamaannya sebagai berikut (Atkins, 1999; 443):

$$m = kc^n \quad (2.8)$$

dimana m adalah jumlah zat yang terserap per gram penyerap, c adalah konsentrasi zat terserap saat setimbang, k dan n adalah tetapan adsorpsi.

Persamaan tersebut di atas dapat ditulis dalam bentuk persamaan linier yaitu:

$$\log m = \log k + \frac{1}{n} \log c \quad (2.9)$$

Nilai n dan k dapat ditentukan dari derajat kemiringan dan perpotongan garisnya (*intercept*), apabila m diukur sebagai fungsi c dan membuat hubungan antara $\log m$ dan $\log c$.

10. Kinetika Adsorpsi

Pada penelitian ini model kinetika yang digunakan yaitu model pseudo orde pertama dan pseudo orde kedua.

a. Kinetika Adsorpsi Pseudo Orde Pertama

Orde pertama terhadap masing-masing reaktan q_e dan q_t , maka hukum lajunya adalah sebagai berikut (Atkins, 1999; 340):

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (2.10)$$

dimana q_e adalah jumlah ion logam divalen yang teradsorpsi (mg/g) pada waktu keseimbangan, q_t adalah jumlah ion logam divalen yang teradsorpsi pada waktu t (menit), K_1 adalah konstanta kecepatan adsorpsi (jam^{-1}). Integrasi persamaan tersebut dengan kondisi batas $t=0$ sampai $t=t$ dan $q_t=q_t$, akan memberikan:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2.11)$$

Dengan menggunakan regresi linear dan mengalurkan $\ln(q_e - q_t)$ terhadap t akan diperoleh konstanta K_1 (Ho dan McKay, 2000).

b. Kinetika Adsorpsi Pseudo Orde Kedua

Model persamaan kinetika adsorpsi pseudo orde dua secara umum adalah sebagai berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.12)$$

dimana k_2 adalah konstanta laju model pseudo orde dua, setelah integrasi dan penggunaan kondisi-kondisi batas $q_t=0$ pada $t=0$ dan $q_t=q_t$ pada $t=t$, maka bentuk persamaan linear yaitu sebagai berikut:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.13)$$

dimana q_t adalah jumlah ion teradsorpsi pada waktu (t) dan q_e adalah jumlah ion teradsorpsi pada kesetimbangan. Sementara itu, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) adalah konstanta laju pseudo orde kedua untuk proses adsorpsi yang dapat ditentukan dengan membuat plot antara $\frac{t}{q_t}$ versus t (Wahyuni dkk, 2009).

BAB III

METODE PENELITIAN

A. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Agustus 2014 sampai Agustus 2015 di Laboratorium Terpadu Universitas Islam Negeri Sunan Kalijaga Yogyakarta. Karakterisasi abu dasar batubara dilaksanakan di Laboratorium Kimia Universitas Sebelas Maret Surakarta, sedangkan karakterisasi zeolit menggunakan XRD dan FTIR, serta analisis logam Pb(II) menggunakan AAS yang dilakukan di Laboratorium FMIPA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta.

B. Alat-alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan untuk penelitian antara lain; seperangkat alat gelas kimia, bejana teflon, mortar dan lumpang porselen, *crussible*, *magnetic stirrer*, penyaring *buchner* dan pompa vakum, kertas pH, kertas saring *whatman* 42, ayakan 150 mesh, pH meter, neraca analitik, *hot plate*, *shaker waterbath*, *furnance*, dan oven. Instrumentasi yang digunakan untuk analisis serta karakterisasi yaitu XRF, XRD, FTIR, dan AAS.

C. Bahan-bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan untuk penelitian antara lain; abu dasar batubara, pelet NaOH (*E.merck*), HCl 1M, larutan standar Pb, dan akuades.

D. Cara Kerja Penelitian

1. Preparasi Awal Abu Dasar Batubara

Abu dasar batubara disaring dengan ayakan 150 mesh untuk menyeragamkan ukuran partikel. Sebagian abu dasar hasil ayakan dipanaskan di

dalam *furnace* dengan suhu 800 °C, kemudian dihitung kadar karbon dan dikarakterisasi menggunakan XRF untuk mengetahui komposisi senyawa dalam abu dasar.

2. Kalsinasi Abu Dasar Batubara

Variasi waktu kalsinasi yang digunakan adalah 2 jam, 4 jam, dan 6 jam. Kemudian abu dasar batubara dan zeolit hasil sintesis digunakan sebagai adsorben untuk adsorpsi logam Pb(II). Penentuan kondisi optimum adsorpsi logam Pb(II) menggunakan abu dasar dan zeolit sintesis dilakukan melalui variasi pH, waktu kontak, dan konsentrasi awal larutan Pb(II).

3. Peleburan dengan NaOH

Sebanyak 20 gram abu dasar hasil dari kalsinasi dan 24 gram serbuk NaOH dicampurkan sampai homogen, kemudian dimasukkan dalam krus porselen dan dilebur pada suhu 750 °C selama 1 jam. Hasil peleburan kemudian dihaluskan dan setelahnya akan dilakukan tahap sintesis zeolit secara hidrotermal.

4. Sintesis Zeolit

Sintesis zeolit dilakukan dengan cara abu dasar dari hasil peleburan dengan NaOH ditambahkan dengan akuades sebanyak 100 mL, kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 24 jam. Setelah diaduk, kemudian dimasukkan ke dalam bejana teflon dan direaksikan secara hidrotermal selama 24 jam pada suhu 100 °C. Fase padat yang terbentuk kemudian dipisahkan menggunakan kertas saring dan dicuci menggunakan akuades sampai pH sekitar 7-8. Selanjutnya, padatan dikeringkan di dalam oven pada suhu 100 °C selama 2 jam. Zeolit yang diperoleh dihaluskan dan dikarakterisasi menggunakan FTIR dan XRD.

5. Uji Adsorpsi Logam Pb(II)

a. Penentuan pH Optimum

Sebanyak 10 mL larutan standar Pb 1000 ppm diencerkan menjadi larutan 100 ppm menggunakan labu ukur 100 mL. Selanjutnya, sebanyak 20 mL larutan Pb 100 ppm diambil dan diatur pH larutannya dengan cara menambahkan HNO₃ atau NH₄OH sehingga dihasilkan pH 2, 3, 4, 5, dan 6. Masing-masing larutan dimasukkan ke dalam erlenmeyer 50 mL dan ditambahkan sebanyak 0,001 gram zeolit sintesis. Dilakukan adsorpsi menggunakan *shaker waterbath* dengan kecepatan 125 rpm selama 1 jam. Larutan hasil adsorpsi disaring menggunakan kertas saring, kemudian filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk mengetahui konsentrasi logam Pb. Perlakuan yang sama juga dilakukan untuk analisis abu dasar.

b. Penentuan Waktu Kontak Optimum

Sebanyak 20 mL larutan Pb 100 ppm diambil dan diatur pH larutannya sesuai dengan pH optimum yang dihasilkan saat penentuan pH optimum dan dilakukan sampai 5 kali pengulangan, kemudian masing-masing sampel dimasukkan ke dalam 5 buah erlenmeyer 50 mL. Masing-masing larutan dimasukkan ke dalam erlenmeyer 50 mL dan ditambahkan sebanyak 0,001 gram zeolit sintesis. Dilakukan adsorpsi menggunakan *shaker waterbath* dengan kecepatan 125 rpm pada variasi waktu 40, 60, 80, 100, dan 120 menit. Larutan hasil adsorpsi disaring menggunakan kertas saring, kemudian filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk mengetahui konsentrasi logam Pb. Perlakuan yang sama juga dilakukan untuk analisis abu dasar.

c. Penentuan Konsentrasi Awal Larutan Pb

Konsentrasi larutan standar Pb divariasikan menjadi 20, 40, 60, 80, dan 100 ppm dengan 1, 2, 3, 4 dan 5 mL diambil dari larutan standar Pb 1000 ppm kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL dan diencerkan dengan akuades sampai homogen. Selanjutnya, masing-masing larutan diatur pH larutannya sesuai dengan pH optimum. Masing-masing sampel dimasukkan ke dalam 5 buah erlenmeyer 50 mL. Masing-masing larutan dimasukkan ke dalam erlenmeyer 50mL dan ditambahkan sebanyak 0,001 gram zeolit sintesis. Dilakukan adsorpsi menggunakan *shaker waterbath* dengan kecepatan 125 rpm pada waktu optimum. Larutan hasil adsorpsi disaring menggunakan kertas saring, kemudian filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk mengetahui konsentrasi logam Pb. Perlakuan yang sama juga dilakukan untuk analisis abu dasar. Data yang diperoleh kemudian akan digunakan untuk perhitungan isoterm.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakterisasi Abu Dasar Batubara

1. Karakterisasi Menggunakan *X-Ray Fluorescence* (XRF)

Penelitian ini menggunakan abu dasar yang berasal dari pabrik spiritus Madukismo Yogyakarta. Karakterisasi XRF dilakukan untuk mengetahui komponen-komponen unsur yang terkandung dalam abu dasar. Hasil karakterisasi abu dasar menggunakan XRF terdapat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Komposisi senyawa dalam abu dasar batubara

Senyawa	Kadar (% berat)	senyawa	Kadar (% berat)
SiO ₂	47,19	MnO	0,12
Al ₂ O ₃	26,66	Nd ₂ O ₃	0,09
Fe ₂ O ₃	11,96	SrO	0,05
TiO ₂	2,93	ZnO	0,04
SO ₃	2,87	CuO	0,04
CaO	2,73	V ₂ O ₃	0,03
MgO	2,28	Y ₂ O ₃	0,02
K ₂ O	1,56	Ga ₂ O ₃	0,02
P ₂ O ₅	0,53	I	0,02
Cl	0,35	SnO ₂	0,01
ZrO ₂	0,17	Rb ₂ O	0,01
NiO	0,13	PbO	0,01
Cr ₂ O ₃	0,13	CeO ₂	0,01

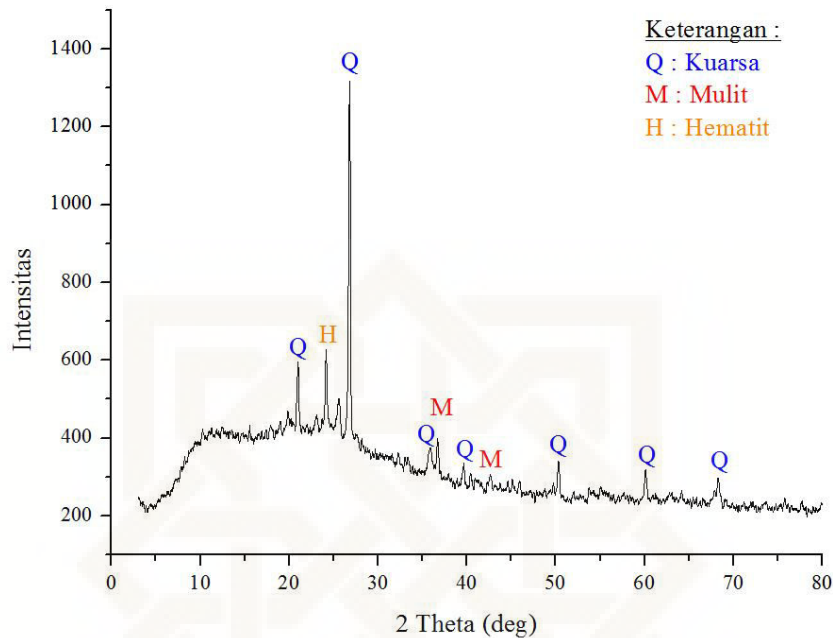
Berdasarkan Tabel 4.1 Si dan Al merupakan komponen penting dalam sintesis zeolit. Perbandingan rasio antara SiO₂ dan Al₂O₃ yaitu sekitar 1,5:1, maka dapat dimungkinkan zeolit yang akan dihasilkan memiliki kadar Si yang rendah. Jadi hasil analisis dengan XRF tersebut memungkinkan untuk bahan dasar sintesis zeolit (Agustiana dkk, 2011). Menurut Alfathoni dalam Londar dkk (2011) sifat karbon yang memiliki luas permukaan dan daya serap yang tinggi akan mengurangi konsentrasi basa alkali dalam proses pelarutan Si dan Al dari abu

dasar sehingga akan mempengaruhi kualitas zeolit sintesis. Penentuan massa karbon dalam penelitian ini mengacu pada penelitian Surjaatmadja (2013). Hasil yang diperoleh yaitu kandungan karbon dalam abu dasar sebesar 4,23% (1,27g/30g) dengan nilai penghilangan massa selama pembakaran (*Loss On Ignition*) sebesar 4,66%.

Berdasarkan hasil XRF di atas maka dapat disimpulkan bahwa abu dasar sangat berpotensi untuk dijadikan bahan dasar dalam pembuatan zeolit sintesis. Kandungan Si dan Al yang cukup tinggi tersebut yang menyebabkan abu dasar sangat berpotensi, tetapi abu dasar juga memiliki pengotor yang berupa oksida lainnya.

2. Karakterisasi Menggunakan X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi menggunakan XRD dilakukan untuk mengetahui kandungan mineral dalam fasa amorf ataupun fasa kristalin dengan membandingkan pola difraksinya. Pengukuran dilakukan pada sudut difraksi (2θ) 3° - 80° dengan kondisi pengoperasian menggunakan radiasi Cu (λ 1,5406 Å) pada tegangan 40,0 kV dan arus 30,0 mA. Menurut Jumaeri dkk (2007) data yang diperoleh berupa jarak antar bidang, intensitas dan sudut 2θ yang kemudian dicocokkan dengan data pola difraksi sinar-X JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Standard*), sehingga senyawa yang terdapat dalam sampel dapat diidentifikasi. Difraktogram abu dasar disajikan pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1. Difraktogram abu dasar batubara

Berdasarkan Gambar 4.1 menunjukkan bahwa puncak paling tajam pada $2\theta = 26,778^\circ$ ($d = 3,326\text{\AA}$), diikuti dengan puncak-puncak lain pada $2\theta = 24,144^\circ$ ($d = 3,683\text{\AA}$), $2\theta = 20,966^\circ$ ($d = 4,234\text{\AA}$), $2\theta = 50,303^\circ$ ($d = 1,812\text{\AA}$), $2\theta = 60,084^\circ$ ($d = 1,538\text{\AA}$), $2\theta = 36,687^\circ$ ($d = 2,447\text{\AA}$), $2\theta = 68,288^\circ$ ($d = 1,372\text{\AA}$), $2\theta = 39,610^\circ$ ($d = 2,273\text{\AA}$), $2\theta = 40,404^\circ$ ($d = 2,231\text{\AA}$), $2\theta = 40,917^\circ$ ($d = 2,204\text{\AA}$), $2\theta = 42,647^\circ$ ($d = 2,118\text{\AA}$), dan $2\theta = 37,033^\circ$ ($d = 2,425\text{\AA}$). Menurut JCPDS, silika pada abu dasar dijumpai dalam bentuk kuarsa (SiO_2) pada puncak $2\theta = 20,966^\circ$; $26,778^\circ$; $36,687^\circ$; $40,404^\circ$; $50,303^\circ$; $60,084^\circ$; dan $68,288^\circ$ (PDF 86-1628) serta $2\theta = 39,610^\circ$ (PDF 03-0419). Alumina pada fasa kristalin dijumpai dalam bentuk mulit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) pada puncak $2\theta = 37,033^\circ$; $40,917^\circ$; dan $42,647^\circ$ (PDF 73-1235). Hal tersebut sesuai dengan penelitian Londar dkk (2011) tentang keberadaan kuarsa dan mulit dalam abu dasar. Terdapat pula puncak hematit (Fe_2O_3) yang terdapat

pada $2\theta = 24,144^\circ$ (PDF 33-0664) yang sesuai pada analisis XRF yang menyebutkan adanya hematit sebesar 11,96%. Sehingga dapat disimpulkan bahwa abu dasar memiliki susunan mineral berupa kuarsa, mulit dan hematit dengan mineral kuarsa yang lebih atau paling dominan dibandingkan dengan mulit dan hematit. Data lengkap XRD abu dasar dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Interpretasi data XRD dari abu dasar batubara

No.	2θ (deg)	d (Å)	Interpretasi	Nomor PDF
1	24,144	3,683	Hematit	33-0664
2	20,966	4,234	Kuarsa	86-1628
	26,778	3,326		
	36,687	2,447		
	40,404	2,231		
	50,303	1,812		
	60,084	1,538		
	68,288	1,372		
	39,610	2,273		03-0419
3	37,033	2,425	Muilt	73-1235
	40,917	2,204		
	42,647	2,118		

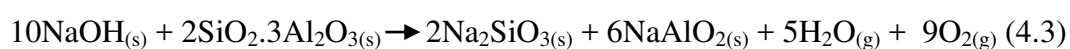
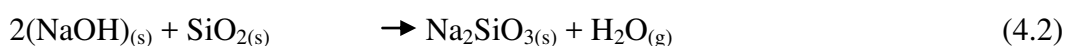
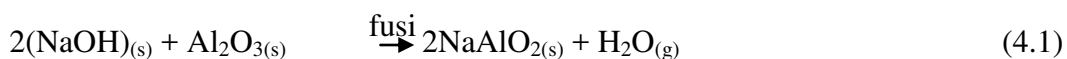
B. Sintesis Zeolit dari Abu Dasar Batubara

Sintesis zeolit pada penelitian ini dilakukan dengan metode peleburan yang diikuti dengan kristalisasi hidrotermal yang terdiri dari tiga tahapan yaitu aktivasi abu dasar, peleburan dengan NaOH, dan kristalisasi secara hidrotermal.

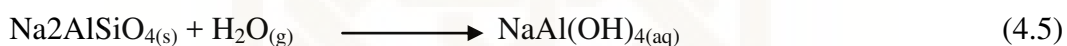
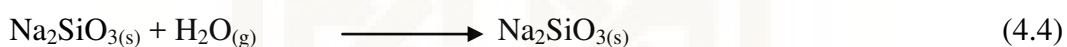
Aktivasi abu dasar dilakukan dengan cara kalsinasi, yaitu pemanasan pada suhu tinggi tanpa penambahan reagen. Kalsinasi ini bertujuan untuk menguraikan senyawa-senyawa dalam bentuk garam atau dihidrat menjadi oksida serta untuk membentuk fasa kristalin. Selain itu, juga untuk menghilangkan pengotor dan sisa karbon tak terbakar (*unburned carbon*) pada abu dasar yang dapat menghambat proses pembentukan zeolit. Pada tahap ini, dilakukan pada suhu 800°C dengan

variasi waktu 2, 4, dan 6 jam. Kalsinasi pada suhu 800 °C dapat menurunkan kandungan sisa karbon (Nikmah, dkk., 2008) serta meningkatkan intensitas kuarsa dan mulit dibandingkan dengan abu dasar sebelum dikalsinasi (Londar, dkk., 2011). Dari hasil penelitian diketahui bahwa terdapat perbedaan warna sebelum dan sesudah dikalsinasi yaitu hitam menjadi abu-abu. Hal ini menunjukkan adanya sisa karbon yang berkurang.

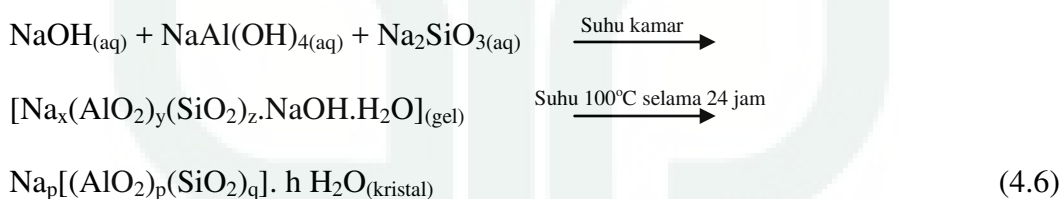
Tahapan selanjutnya abu dasar dilebur dengan basa alkali NaOH dengan rasio massa abu dasar dengan NaOH 1:1,2. NaOH dalam sintesis zeolit ini bertindak sebagai aktivator selama peleburan untuk membentuk garam silikat dan aluminat yang larut dalam air yang selanjutnya berperan dalam pembentukan zeolit selama proses hidrotermal (Sholichah dkk, 2013). Peleburan ini dilakukan pada suhu 750 °C selama 1 jam. Menurut Querol dalam Handayani (2009) aluminasilikat dalam abu dasar yang berfasa amorf ini sangat reaktif terhadap alkali. Proses peleburan ini menghasilkan garam-garam aluminat dan silikat yang bersumber dari Si dan Al untuk sintesis zeolit. Padatan yang diperoleh berwarna kuning kecoklatan yang menunjukkan bahwa komponen dalam abu dasar telah berubah menjadi garam alkali (natrium silikat dan natrium aluminat). Reaksi fusi yang terjadi antara SiO₂ dan Al₂O₃ dengan NaOH adalah sebagai berikut (Ojha dalam Handayani 2009):



Setelah diperoleh natrium silikat dan natrium aluminat padatan hasil leburan dilarutkan agar diperoleh ekstrak Si dan Al terlarut menggunakan akuades dengan rasio abu dasar/akuades 1:5 (b/v). Natrium silikat akan lebih mudah larut dalam air, sedangkan natrium aluminasilikat lebih mudah larut dalam larutan alkali (Handayani, 2009). Proses pelarutan leburan abu dasar dengan akuades adalah sebagai berikut:



Pada proses kristalisasi sebelumnya dilakukan pengadukan selama 24 jam pada suhu kamar. Menurut Perego dan Villa dalam Agustiana dkk (2011) zeolit yang akan terbentuk pada suhu rendah antara 100-300 °C dan suhu yang direkomendasikan Breck dalam Agustiana dkk (2011) adalah 100 °C. Sehingga dalam penelitian ini hidrotermal dilakukan pada suhu 100 °C selama 24 jam. Proses kristalisasi yang berlangsung ditunjukkan dalam persamaan reaksi berikut ini (Ojha dalam Handayani 2009):



Berdasarkan reaksi di atas ion aluminat dan ion silikat terkondensasi selama proses pelarutan membentuk gel aluminasilikat yang akan terkristalisasi menjadi zeolit dengan perlakuan hidrotermal. Pada akhir proses hidrotermal akan diperoleh campuran yang berupa gel zeolit berwarna coklat kekuningan. Kristalisasi dicapai dengan perubahan struktur aluminat dan silikat dari fase

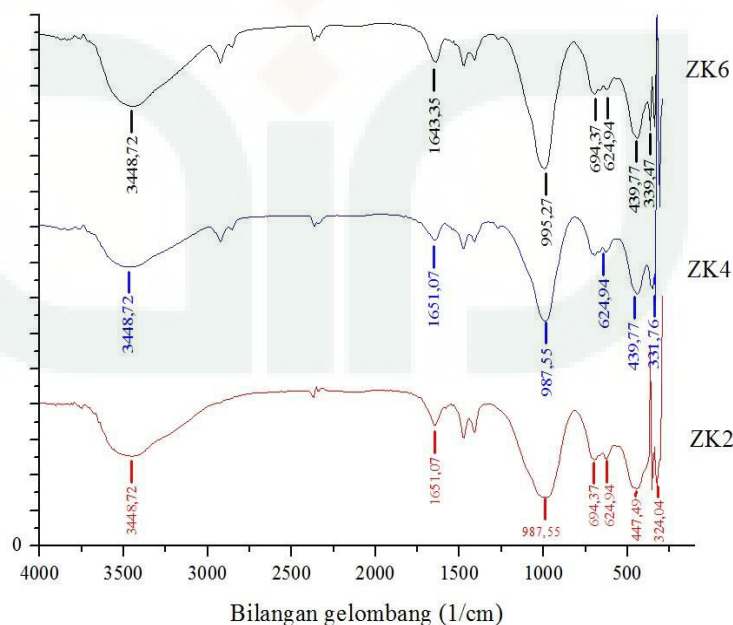
larutan menjadi fase gel kemudian fase padatan. Kristalisasi zeolit mengikuti Hukum Ostwald yang merupakan transformasi yang terjadi secara berturut-turut (Sholichah dkk, 2013).

Dalam penelitian ini, zeolit sintesis yang dihasilkan pada proses hidrotermal akan dikeringkan. Selanjutnya, zeolit sintesis akan dikarakterisasi menggunakan FTIR dan XRD untuk mengetahui struktur dan jenis zeolit yang terbentuk.

C. Karakterisasi Zeolit Sintesis

1. Karakterisasi Menggunakan FTIR

Karakterisasi menggunakan FTIR bertujuan untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsional dengan variasi waktu kalsinasi. Zeolit sintesis dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer inframerah (FTIR) pada bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} . Hasil karakterisasi zeolit sintesis akan disajikan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Spektra IR zeolit sintesis dengan variasi waktu kalsinasi 2 jam (ZK2), 4 jam (ZK4), dan 6 jam (ZK6).

Berdasarkan Gambar 4.2 memperlihatkan adanya perbedaan spektra IR zeolit antara ZK2, ZK4, dan ZK6. Pita serapan melebar yang muncul pada bilangan gelombang $3448,72\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi OH rentangan. Pita serapan berikutnya yaitu pada bilangan gelombang $1651,07\text{ cm}^{-1}$ dan $1643,35\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi tekuk OH. Hal ini menunjukkan adanya ikatan hidrogen dalam molekul H_2O yang terdapat pada zeolit sintesis (Jumaeri dkk, 2007).

Pada daerah IR tengah yang terletak pada rentang bilangan gelombang $300\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ memberikan informasi mengenai komposisi dan cara setiap tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 yang terikat satu sama lain. Pita serapan yang terjadi pada bilangan gelombang $987,55\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi rentangan asimetri Si-O atau Al-O dalam SiO_4 atau AlO_4 tetrahedral (1250 cm^{-1} – 950 cm^{-1}) (Jumaeri dkk, 2007). Puncak pita serapan semakin menyempit pada bilangan gelombang $995,27\text{ cm}^{-1}$ yaitu pada ZK6. Menurut Yulianto dalam Sunardi dan Abdullah (2007), penyempitan pita serapan tersebut diperkirakan adanya hubungan dengan bertambah homogenya jenis spesies Si dan Al setelah proses sintesis.

Pita serapan lemah muncul pada bilangan gelombang $694,37\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan hasil vibrasi rentangan simetris, yaitu vibrasi internal pada bilangan gelombang $720\text{-}650\text{ cm}^{-1}$. Pada penelitian ini terdapat pita serapan pada bilangan gelombang $650\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ yaitu $624,94\text{ cm}^{-1}$ yang dapat dihubungkan dengan adanya cincin ganda (Sunardi dan Abdullah, 2007).

Pita serapan pada daerah $500\text{-}420\text{ cm}^{-1}$ berhubungan dengan vibrasi tekuk T-O yang mengindikasikan adanya ikatan antara Si-O atau Al-O dapat diamati

pada bilangan gelombang 447,49 cm^{-1} dan 439,77 cm^{-1} . Sedangkan pita serapan pada 420-300 cm^{-1} yang berhubungan dengan adanya pori terbuka pada kristal dapat diamati pada bilangan gelombang 324,04 cm^{-1} ; 331,76 cm^{-1} ; dan 339,47 cm^{-1} (Sunardi dkk, 2007). Data interpretasi spektra IR dan jenis vibrasi dari zeolit sintesis dapat diamati pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Interpretasi spektra IR dan jenis vibrasi dari zeolit sintesis

Bilangan gelombang zeolit (cm^{-1})	Bilangan gelombang (cm^{-1})			Interpretasi jenis vibrasi
	ZK2	ZK4	ZK6	
3400-3700	3448,72	3448,72	3448,72	Vibrasi rentang O-H ⁽¹⁾
1600-1850	1651,07	1651,07	1643,35	Vibrasi tekuk O-H ⁽¹⁾
900-1250	987,55	987,55	995,27	Rentangan asimetris Si-O/Al-O ⁽¹⁾
650-720	694,37	-	694,37	Vibrasi rentang simetris O-Si-O ⁽²⁾
500-650	624,94	624,94	624,94	Vibrasi cincin ganda D4R/D6R ⁽²⁾
420-500	447,39	439,77	439,77	Vibrasi tekuk Si-O/Al-O ⁽²⁾
300-420	324,04	331,76	339,47	Permukaan pori ⁽²⁾

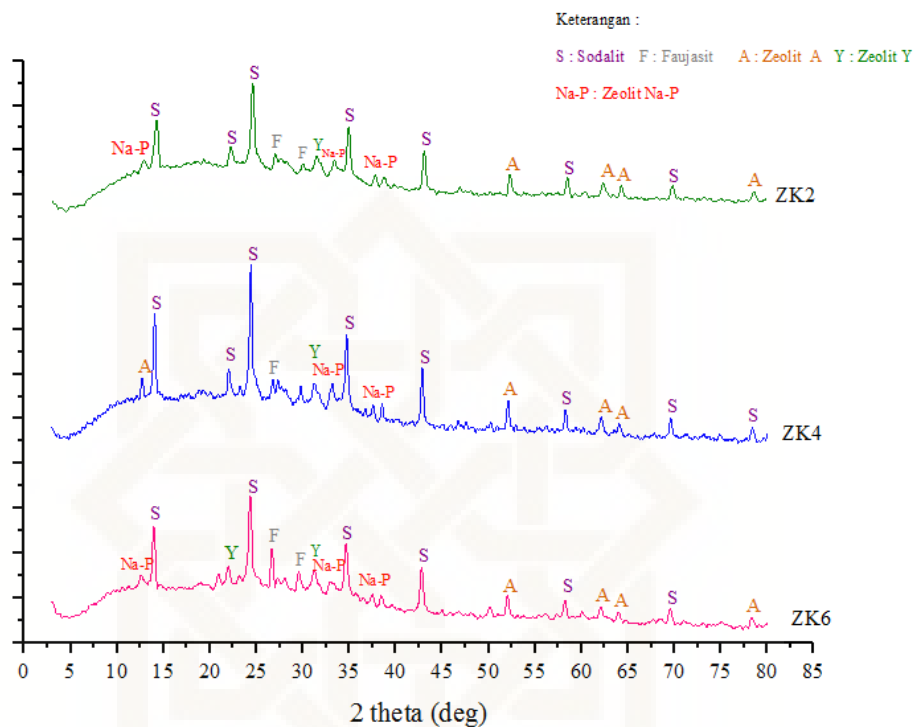
Keterangan: ⁽¹⁾Jumaeri dkk (2007); ⁽²⁾Sunardi dkk (2007)

Berdasarkan interpretasi IR di atas dapat diketahui bahwa mineral-mineral Si dan Al telah dikonversi menjadi zeolit. Untuk memperkuat hasil analisis dan mengetahui jenis mineral yang dihasilkan secara spesifik, maka selanjutnya akan dilakukan karakterisasi XRD.

2. Karakterisasi Menggunakan XRD

Zeolit sintesis yang telah dikarakterisasi dengan FTIR kemudian dianalisis menggunakan XRD. Data yang diperoleh berupa sudut 2θ yang kemudian dicocokkan dengan data standar dari JCPDS. Gambar 4.3 menunjukkan perbandingan difaktogram zeolit sintesis dari abu dasar dengan variasi waktu kalsinasi 2 jam (ZK2), 4 jam (ZK4), dan 6 jam (ZK6). Hasil pencocokan

menunjukkan adanya zeolit jenis sodalit, zeolit A, Zeolit Y, Zeolit Na-P, dan zeolit faujasit.



Gambar 4.3 Perbandingan difraktogram zeolit sintesis dari abu dasar kalsinasi selama 2 jam (ZK2), 4 jam (ZK4), dan 6 jam (ZK6).

Berdasarkan difraktogram di atas diketahui bahwa zeolit sintesis yang dihasilkan merupakan zeolit campuran yang didominasi oleh sodalit dan zeolit A. Berdasarkan difraktogram zeolit sintesis ZK2 memiliki puncak-puncak serapan tajam pada $2\theta = 14,033^\circ$; $24,376^\circ$; $34,678^\circ$; dan $42,819^\circ$. Puncak-puncak tersebut merupakan karakteristik dari sodalit (PDF-81-0705). Puncak serapan yang semakin tajam berhubungan dengan kristalinitas yang semakin tinggi. Terdapat juga puncak sodalit dengan intensitas yang lebih kecil yaitu pada $2\theta = 22,021^\circ$; $58,052^\circ$; dan $69,563^\circ$ (PDF-81-0705). Terdapat pula puncak-puncak zeolit A dengan intensitas agak tajam yaitu pada $2\theta = 52,052^\circ$; $62,079^\circ$; $64,013^\circ$; dan $78,327^\circ$ (PDF 42-0216). Selain sodalit dan zeolit A, juga terdapat zeolit Na-P,

zeolit Y, dan faujasit dengan intensitas kecil. Puncak zeolit Na-P terdapat pada $2\theta = 12,678^\circ$; $33,101^\circ$; dan $37,546^\circ$ (PDF 89-6322), puncak zeolit Y pada $2\theta = 31,210^\circ$ (PDF 89-5630), sedangkan puncak faujasit pada $2\theta = 26,736^\circ$ dan $29,748^\circ$ (PDF 12-0228).

Berdasarkan difaktogram ZK2 dapat dilihat bahwa sodalit merupakan zeolit yang paling dominan. Hal tersebut karena penggunaan NaOH dalam proses hidrotermal. Menurut Budiyanoro dalam Jumaeri dkk (2007) menjelaskan bahwa konsentrasi NaOH akan mempengaruhi pembentukan mineral sodalit. Keberadaan konsentrasi ion OH^- yang relatif besar dalam sistem larutan akan menyebabkan spesies $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ yang sangat penting dalam proses sintesis zeolit akan berkurang jumlahnya. Hal tersebut terjadi karena adanya proses dehidrasi membentuk ion AlO_2^- (Sutarno, 2009). Proses dehidrasi ini akan mempermudah terbentuknya kerangka silika alumina pada zeolit terutama pada sodalit yang memiliki kerangka polimer silika alumina yang cukup stabil, Budiyanoro dalam Jumaeri (2007).

Pola difraksi yang serupa juga terlihat pada ZK4 dan ZK6. Pada zeolit tersebut didominasi zeolit jenis sodalit dan zeolit A, dimana puncak sodalit muncul dengan intensitas yang lebih tinggi seiring bertambahnya waktu kalsinasi pada sintesis zeolit. Secara keseluruhan puncak-puncak sodalit muncul pada $2\theta = 14,195^\circ$; $24,586^\circ$; $34,899^\circ$; dan $43,039^\circ$ (PDF 81-0705) dengan intensitas tinggi, pada $2\theta = 22,265^\circ$; $52,270^\circ$; $58,444^\circ$; $69,722^\circ$; dan $78,495^\circ$ (PDF 81-0705) dengan intensitas lemah. Sementara itu, pada ZK6 sodalit muncul pada $2\theta = 13,955^\circ$; $24,312^\circ$; $34,618^\circ$; dan $42,752^\circ$ (PDF 81-0705) dengan intensitas tinggi, pada $2\theta = 58,177^\circ$; $69,501^\circ$ (PDF 81-0705) dengan intensitas lemah. Puncak-puncak zeolit A

pada ZK4 terjadi pada $2\theta = 12,880^\circ$ (PDF 88-2371); $52,270^\circ$; $62,302^\circ$; $64, 230^\circ$; dan $78,495^\circ$ (PDF 42-0216), sedangkan puncak zeolit A pada ZK6 yaitu pada $2\theta = 51,995^\circ$; $62,025^\circ$; $63,944^\circ$; dan $78,288^\circ$ (42-0216) dengan intensitas yang lebih lemah dibandingkan ZK2 dan ZK4.

Pola difraksi ZK4 dan ZK6 juga terdapat puncak-puncak zeolit Na-P, zeolit Y, dan faujasit dengan intensitas lemah. Puncak zeolit Na-P pada ZK4 terjadi pada $2\theta = 33,512^\circ$ dan $37,760^\circ$ (PDF 89-6322), sedangkan pada ZK6 yaitu pada $2\theta = 12,520^\circ$; $33,280^\circ$; dan $37,447^\circ$ (PDF 89-6322). Puncak zeolit Y pada ZK4 terjadi pada $2\theta = 31,400^\circ$ (PDF 89-5630), sedangkan pada ZK6 yaitu pada $2\theta = 23,120^\circ$ dan $31,227^\circ$ (PDF 89-5630). Puncak faujasit pada ZK4 terjadi pada $2\theta = 27,035^\circ$ (PDF 12-0228), sedangkan pada ZK6 yaitu pada $2\theta = 26,653^\circ$ dan $29,560^\circ$ (PDF 12-0228) dengan intensitas yang lebih tinggi.

Secara keseluruhan dapat disimpulkan bahwa berdasarkan difraktogram ZK2, ZK4, dan ZK6 menghasilkan zeolit jenis sodalit dengan intensitas tinggi serta jenis zeolit A dengan intensitas cukup tinggi lebih banyak dibandingkan dengan zeolit jenis Na-P, zeolit Y, dan faujasit yang memiliki intensitas lemah. Puncak serapan yang semakin tajam berhubungan dengan kristalinitas yang semakin tinggi. Kristalinitas zeolit sintesis yang terbaik yaitu pada produk ZK4 yang memiliki intensitas difraksi lebih tinggi dan tajam dibandingkan dengan ZK2 dan ZK6. Menurut West dalam Juliana (2016), intensitas difraksi sinar-X mengindikasikan kesempurnaan kristal dan kerapatan susunan atom dalam kristal. Semakin ramping refleksi intensitas suatu material maka kekristalannya semakin baik dengan susunan atom semakin rapat.

Tabel 4.4 Interpretasi data XRD zeolit sintesis

No.	2 θ (deg)			Interpretasi	Nomor PDF
	ZK2	ZK4	ZK6		
1.	12,678	-	12,520	Zeolit Na-P	89-6322
	33,101	33,512	33,280		
	37,546	37,760	37,447		
2.	14,033	14,195	13,955	Sodalit	81-0705
	22,021	22,265	-		
	24,376	24,586	24,312		
	34,678	34,899	34,618		
	42,819	43,039	42,752		
	58,252	58,444	58,177		
	69,563	69,722	69,501		
	-	78,495	-		
3.	-	12,880	-	Zeolit A	88-2371
	52,052	52,270	51,995	Zeolit A	42-0216
	62,079	62,302	62,025		
	64,013	64,230	63,944		
	78,327	-	78,288		
4.	26,736	27,035	26,653	Faujasit	12-0228
	29,748	-	29,560		
5.	-	-	23,120	Zeolit Y	89-5630
	31,210	31,400	31,227		

Keterangan: ZK2 = Zeolit sintesis dari abu dasar dengan kalsinasi 2 jam
 ZK4 = Zeolit sintesis dari abu dasar dengan kalsinasi 4 jam
 ZK6 = Zeolit sintesis dari abu dasar dengan kalsinasi 6 jam

Berdasarkan Tabel 4.4 konversi abu dasar menjadi zeolit melalui peleburan alkali dan proses hidrotermal telah mengakibatkan perubahan dan jenis kristal dari abu dasar batubara sehingga dihasilkan mineral-mineral baru yang mirip dengan zeolit yaitu sodalit, zeolit A, zeolit Na-P, zeolit Y, dan faujasit. Selanjutnya, akan dilakukan uji adsorpsi terhadap logam Pb (II).

D. Uji Adsorpsi Logam Pb

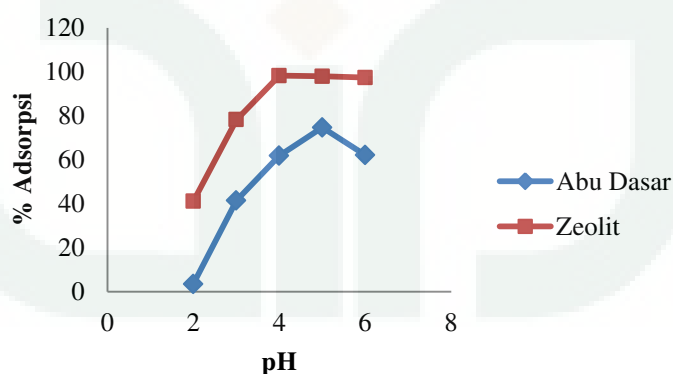
Zeolit sintesis telah banyak digunakan sebagai pengadsorpsi logam berat. Dalam penelitian ini dilakukan adsorpsi terhadap logam Pb dengan variasi pH, waktu kontak, dan konsentrasi awal larutan Pb dengan adsorben zeolit dan abu dasar untuk adsorben langsung sebagai pembanding. Hal tersebut bertujuan untuk

menyelidiki keefektifan zeolit ini dari abu dasar dalam hal menghilangkan ion logam Pb (Wahyuni, 2009).

1. Penentuan pH Optimum

Derajat keasaman (pH) merupakan faktor yang sangat mempengaruhi proses adsorpsi ion logam dalam larutan. Menurut Lestari dalam Darmayanti (2012) keberadaan ion H^+ dalam larutan akan berkompetisi dengan kation untuk berikatan dengan situs aktif dan pH dapat mempengaruhi spesies ion yang ada dalam larutan sehingga akan mempengaruhi terjadinya interaksi ion dengan situs aktif adsorben.

Penentuan pH optimum pada adsorpsi logam Pb menggunakan zeolit sintesis dilakukan pada variasi pH 2, 3, 4, 5, dan 6. Penentuan pH optimum ini bertujuan untuk mengetahui pH optimum dari adsorpsi larutan Pb oleh adsorben zeolit sintesis. Pengaruh pH terhadap % adsorpsi logam Pb menggunakan abu dasar dan zeolit sintesis dapat diamati pada Gambar 4.4.



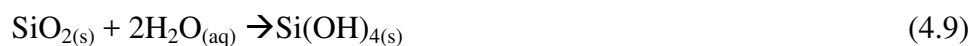
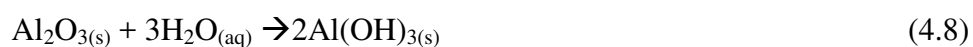
Gambar 4.4 Grafik hubungan antara pH dengan % adsorpsi logam Pb menggunakan abu dasar dan zeolit sintesis.

Berdasarkan Gambar 4.4 terlihat bahwa pH larutan mempengaruhi adsorpsi logam Pb. pH optimum pada adsorpsi menggunakan zeolit sintesis terletak pada pH 4 sedangkan adsorpsi menggunakan abu dasar pH optimumnya

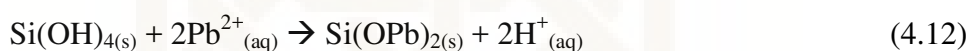
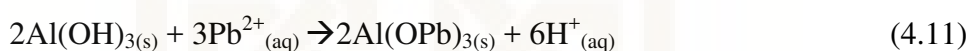
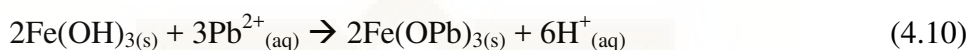
terletak pada pH 5. pH optimum pada adsorpsi zeolit sintesis terletak pada pH 4. Hal ini disebabkan jumlah ion H^+ mulai berkurang sehingga persaingan dengan H^+ berkurang dan permukaan zeolit cenderung terionisasi dengan melepas H^+ sehingga permukaan zeolit cenderung negatif yang menyebabkan terjadinya interaksi elektrostatik antara permukaan zeolit dengan ion Pb^{2+} (Darmayanti, 2012).

Pada pH 5 dan 6 (melewati pH optimum) jumlah timbal yang teradsorpsi cenderung berkurang karena pada pH yang lebih tinggi terdapat lebih banyak ion OH^- sehingga ion-ion logam mulai mengendap yang mengakibatkan lebih sukarnya penyerapan oleh zeolit. Begitu pula pada pH di bawah optimum akan mengalami adsorpsi yang cenderung berkurang karena konsentrasi H^+ yang terlalu tinggi sehingga gugus negatif bereaksi dengan H^+ dan menghalangi terikatnya ion logam pada gugus material tersebut. Kondisi asam pada larutan juga akan mempengaruhi struktur kerangka zeolit. Struktur aluminasilikat sangat rentan terhadap kondisi lingkungan asam maupun basa kuat. Ikatan Si-O-Al yang lebih lemah daripada Si-O-Si dapat dengan mudah digantikan oleh ion H^+ , sehingga memungkinkan rusaknya struktur zeolit (Kristiyani, 2012).

Pada adsorpsi ini terjadi reaksi yang melibatkan logam-logam oksida pada abu dasar dengan air membentuk silanol ($SiOH$) dan hidroksida, yang dapat dijelaskan melalui persamaan reaksi berikut ini:



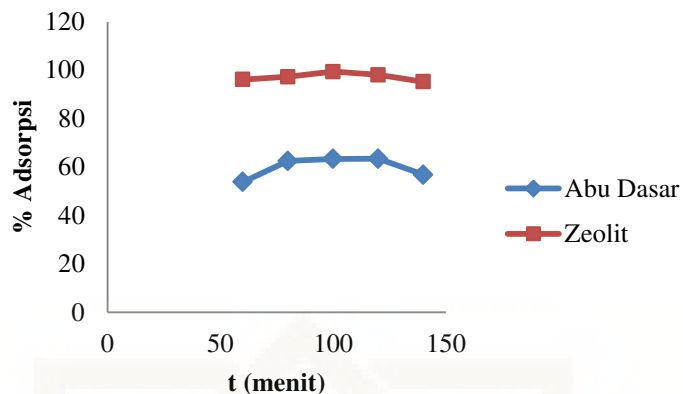
Setelah terbentuk silanol dan hidroksida, selanjutnya terjadi proses adsorpsi logam Pb yang disertai dengan pelepasan ion H^+ sesuai dengan prinsip pertukaran ion (*ion exchange*). Pelepasan ion H^+ mengakibatkan ion logam Pb(II) akan terikat dan teradsorpsi secara kuat, seperti yang dijelaskan dalam persamaan reaksi berikut ini (Setiaka dkk, 2011):



% adsorpsi pada zeolit sintesis yaitu 98,250 %, sedangkan pada abu dasar yaitu 61,806 %. Berdasarkan persentase adsorpsinya, maka dapat disimpulkan bahwa kemampuan penyerapan logam Pb oleh zeolit sintesis lebih baik dibandingkan dengan abu dasar.

2. Penentuan Waktu Kontak Optimum

Selain pH, waktu kontak juga merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi adsorpsi. Penentuan waktu kontak optimum dilakukan setelah diketahui pH optimum. Penentuan waktu kontak ini bertujuan untuk memperoleh waktu yang paling baik (waktu minimum) dalam proses adsorpsi ion logam Pb dengan zeolit sintesis. Waktu kontak yang dipilih dalam proses adsorpsi ini tidak terlalu lama agar Pb yang terserap dalam adsorben tidak mengalami desorpsi yang artinya pelepasan kembali logam Pb dari adsorben (Kristiyani, 2012). Variasi waktu kontak yang dipilih untuk zeolit sintesis dan abu dasar yaitu 60, 80, 100, 120, dan 140 menit. Waktu kontak adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 4.5.



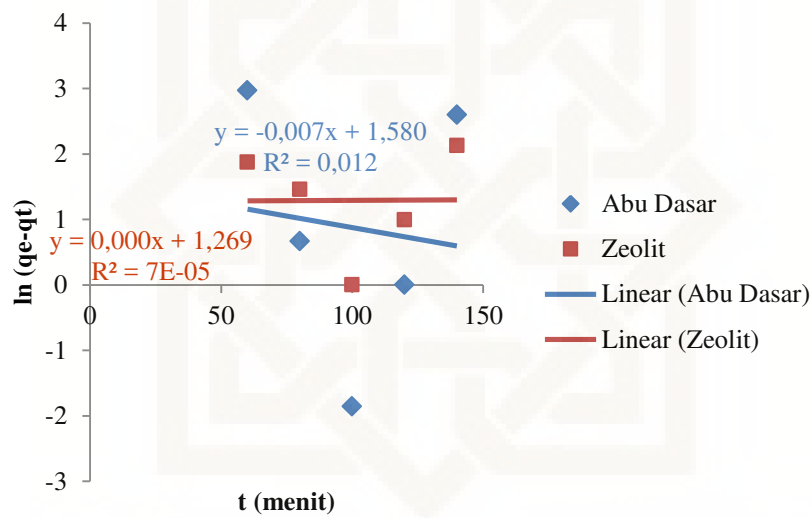
Gambar 4.5 Grafik hubungan antara waktu kontak dengan % adsorpsi logam Pb menggunakan abu dasar dan zeolit sintesis.

Berdasarkan grafik di atas, terlihat bahwa waktu kontak optimum adsorpsi logam Pb dengan adsorben zeolit sintesis terjadi pada menit ke-100 dengan persentase adsorpsi sebesar 99,406%, sedangkan yang dengan adsorben abu dasar terjadi pada menit ke-120 dengan persentase adsorpsi 63,469%. Hal ini disebabkan adanya laju pembentukan kompleks adsorben dan adsorbat yang sebanding dengan laju penguraian kompleks adsorben dan adsorbat menjadi molekul adsorben dan adsorbat. Setelah adsorpsi mencapai titik optimum, maka akan terjadi proses penguraian yang disebut desorpsi. Kondisi optimum ini disebut juga keadaan kesetimbangan adsorpsi, sehingga pada waktu mencapai waktu kontak optimum kapasitas logam yang terserap bernilai maksimal. Namun, setelah melewati kondisi optimum penyerapan logam Pb cenderung berkurang karena adanya proses desorpsi (Kristiyani, 2012).

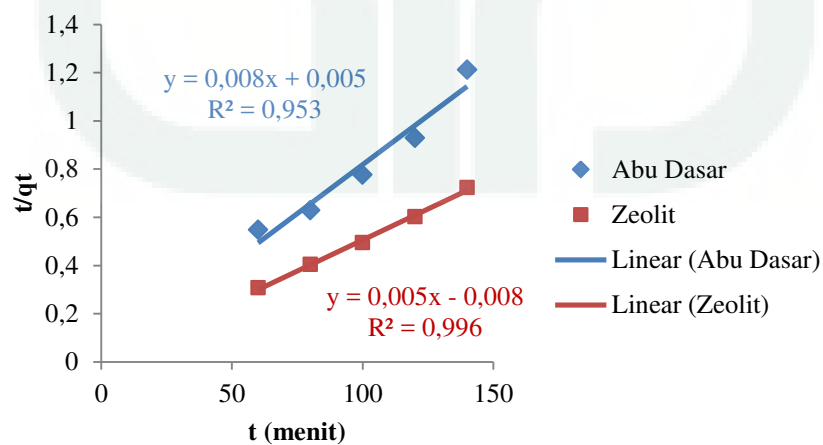
3. Kinetika Adsorpsi

Kinetika adsorpsi dilakukan untuk mendesain sistem eksperimen dengan mengolah data penentuan waktu optimum. Model kinetika digunakan untuk menjelaskan mekanisme dari adsorpsi, yang tergantung pada karakteristik fisika

dan atau kimia dari adsorben (Wahyuni, 2009). Model kinetika yang digunakan pada penelitian ini adalah kinetika adsorpsi pseudo orde pertama dan pseudo orde kedua. Model persamaan kinetika adsorpsi pseudo orde pertama maupun kedua ditentukan dengan memplot antara t vs $\ln(q_e - q_t)$ (Gambar 4.6) dan t vs t/q_t (Gambar 4.7) sebagai persamaan Langergren, kemudian dapat ditentukan nilai linearitas (R^2), konstanta laju adsorpsi (k), serta kapasitas adsorpsi (q_e).



Gambar 4.6 Grafik pseudo orde pertama dari abu dasar dan zeolit sintesis



Gambar 4.7 Grafik pseudo orde kedua dari abu dasar dan zeolit sintesis

Berdasarkan Gambar 4.6, nilai linearitas pada kedua adsorben yaitu abu dasar maupun zeolit sangat rendah, masing-masing sebesar 0,012 dan 7.10^{-5} . Hal tersebut menunjukkan bahwa model kinetika pseudo pertama kurang tepat. Sedangkan pada Gambar 4.7, nilai linearitas pada kedua adsorben yaitu abu dasar dan zeolit, masing-masing 0,953 dan 0,996. Model kinetika adsorpsi logam Pb(II) ditentukan dengan cara membandingkan linearitas kurva yang merupakan nilai koefisien korelasi dari grafik yang ditunjukkan oleh harga R^2 (Handayani, 2009). Adsorpsi logam Pb(II) mengikuti model kinetika pseudo orde kedua dengan nilai R^2 untuk kedua adsorben $> 0,9$. Sehingga dapat disimpulkan bahwa kedua adsorben cenderung mengikuti model kinetika pseudo kedua. Model kinetika pseudo orde kedua menunjukkan bahwa mekanisme adsorpsi yang terjadi adalah reaksi tak balik (*irreversible*) yang melibatkan ikatan kimia (kimisorpsi) antara adsorben dengan logam Pb, dimana ion logam akan tertarik secara elektrostatik pada adsorben (Poernomosidi, dkk., 2005).

Tabel 4.5 Model kinetika adsorpsi abu dasar dan zeolit sintesis

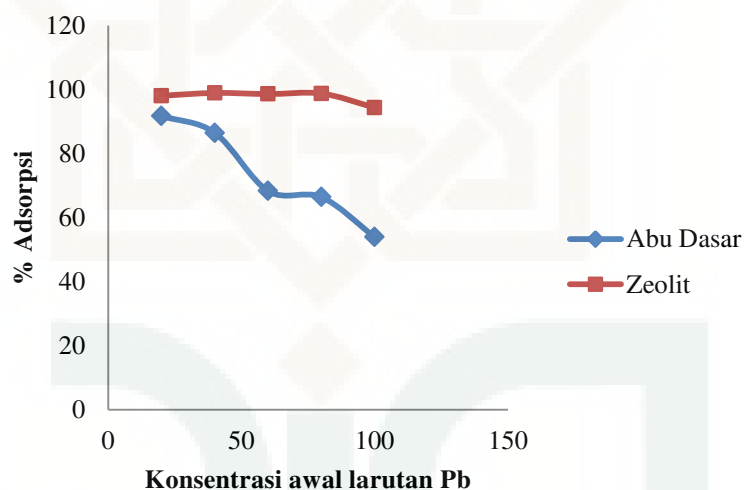
Model Kinetika		Parameter	
Pseudo orde pertama			
Adsorben	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2
Abu dasar	-0,007	4,855	0,012
Zeolit sintesis	0,000	3,557	7.10^{-5}
Pseudo orde kedua			
Adsorben	k_2 (g/mg.min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2
Abu dasar	0,0128	125	0,953
Zeolit sintesis	0,0031	200	0,996

Berdasarkan Tabel 4.5 nilai konstanta laju adsorpsi (k_2) abu dasar lebih besar dibandingkan dengan zeolit sintesis yaitu $0,0128 \text{ g/mg.min}^{-1}$ dan $0,0031 \text{ g/mg.min}^{-1}$. Hal tersebut menunjukkan bahwa kemampuan interaksi antara abu dasar dengan logam Pb lebih cepat dibandingkan interaksi antara zeolit dengan

logam Pb. Nilai kapasitas adsorpsi zeolit pada kesetimbangan (q_e) zeolit lebih besar dibandingkan dengan abu dasar yaitu 125 mg/g dan 200 mg/g. Hal ini menunjukkan bahwa pada kesetimbangan, zeolit lebih banyak menyerap logam Pb dibandingkan dengan abu dasar.

4. Penentuan Konsentrasi Awal Larutan Pb

Penentuan konsentrasi awal larutan Pb ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan optimal dari adsorben dalam menyerap logam timbal. Variasi konsentrasi yang digunakan pada penelitian ini yaitu 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm, dan 100 ppm.



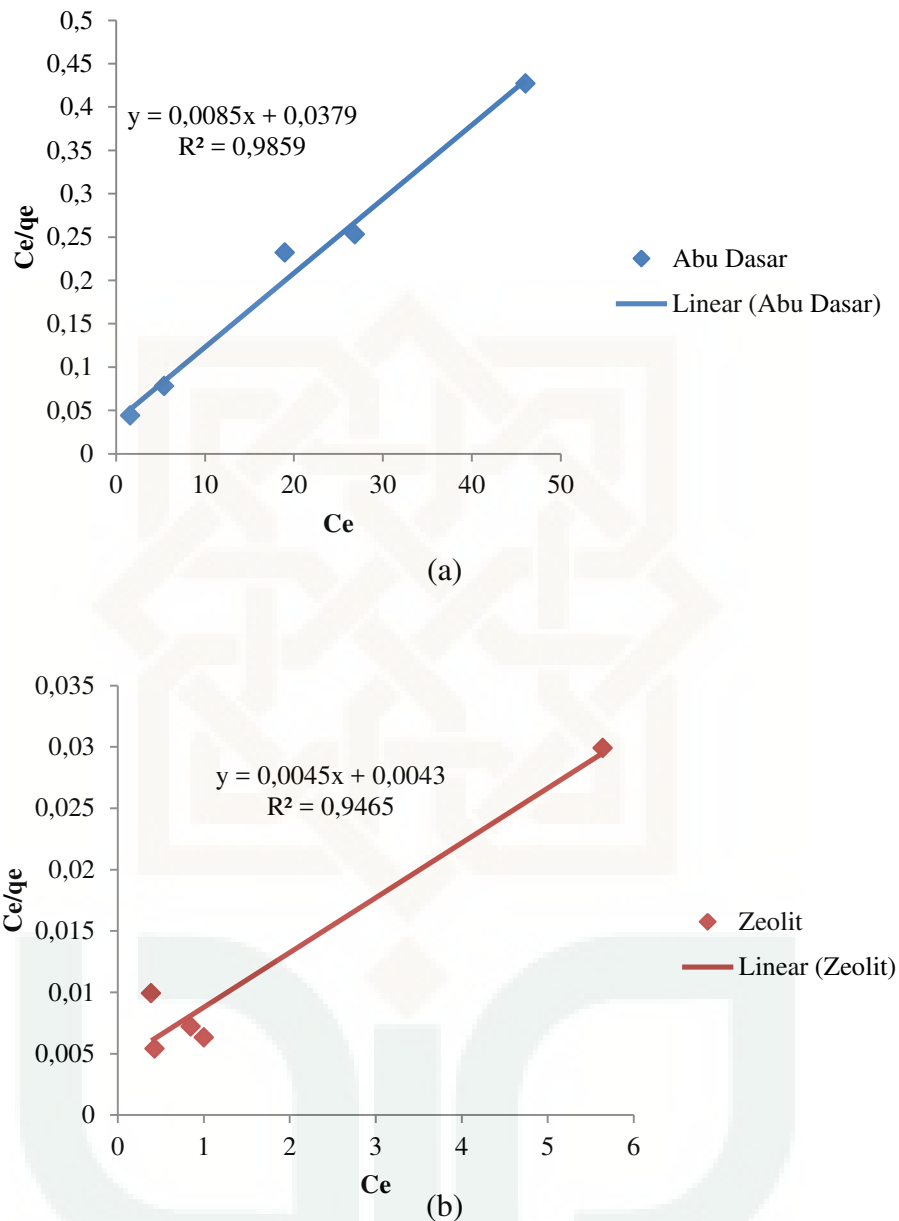
Gambar 4.8 Grafik hubungan antara konsentrasi awal larutan Pb dengan % adsorpsi

Berdasarkan Gambar 4.8 terlihat bahwa persentase adsorpsi semakin menurun seiring bertambahnya konsentrasi logam Pb. Hal tersebut karena situs aktif yang ada pada adsorben zeolit terbatas dan tidak mencukupi untuk berinteraksi dengan logam Pb sehingga terjadi penurunan persen adsorpsi (Susilowati dkk, 2011). Selain itu, terjadinya superdifusi (gerakan pelarut yang sangat cepat) karena adanya pengaruh dari gaya tarik permukaan dengan gerakan

random tiap molekul. Superdifusi partikel-partikel pada adsorbat pada permukaan dapat menghalangi partikel adsorbat yang lain untuk berinteraksi dengan permukaan adsorben karena terjadi tumbukan akibat konsentrasi yang besar. Tumbukan tersebut akan menyebabkan partikel adsorbat yang menempel pada permukaan adsorben dapat mengalami desorpsi (Kimmich dalam Susilowati, 2011). Kondisi optimum adsorpsi logam Pb menggunakan abu dasar adalah pada konsentrasi awal larutan Pb 20 ppm dengan nilai persentase adsorpsi 91,740%, sedangkan zeolit mampu mengadsorpsi 98,932% pada konsentrasi awal larutan Pb 40 ppm.

5. Isoterm Adsorpsi

Hasil dari penentuan konsentrasi optimum kemudian digunakan untuk mengetahui isoterm adsorpsi antara adsorben dengan adsorbat. Isoterm adsorpsi adalah hubungan kesetimbangan antara konsentrasi adsorbat dalam cairan dan dalam permukaan adsorben pada temperatur yang tetap. Isoterm adsorpsi bertujuan untuk mengetahui interaksi antara larutan dengan adsorben dan kemampuan optimum yang dapat dicapai oleh adsorben. Isoterm adsorpsi ini merupakan parameter yang sangat penting dalam adsorpsi karena berperan dalam menentukan kondisi untuk menghasilkan adsorpsi yang optimal (Wahyuni, 2009). Pada penelitian ini menggunakan dua model isoterm adsorpsi yaitu isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich. Kedua model tersebut dipilih karena kedua model tersebut merupakan tipe adsorpsi yang umum digunakan dalam adsorpsi fase padat cair.



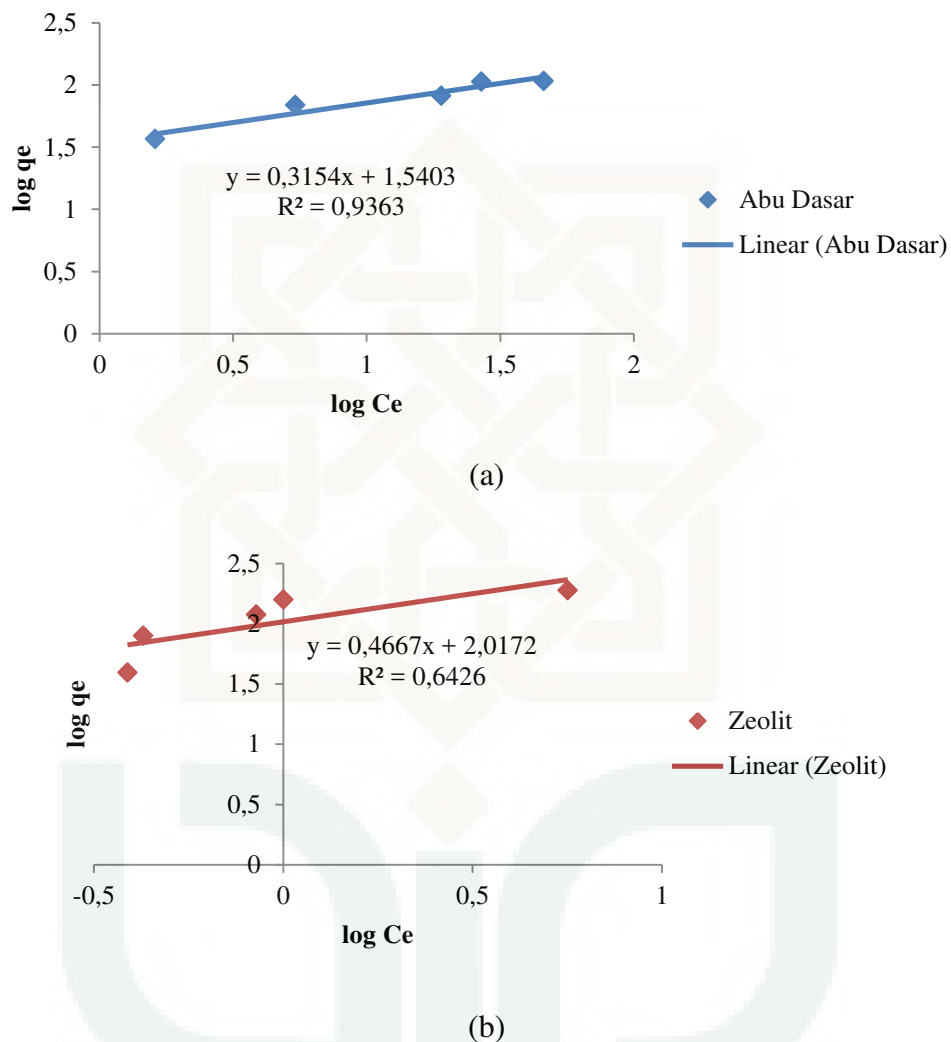
Gambar 4.9 Grafik isoterm Langmuir pada adsorben (a) abu dasar dan (b) zeolit sintesis

Gambar 4.9 menunjukkan hubungan antara Ce vs Ce/q_e pada grafik isoterm Langmuir dari abu dasar dan zeolit sintesis. Isoterm Langmuir merupakan adsorpsi yang terjadi secara kimia dengan adanya ikatan kimia antara adsorbat dan permukaan adsorben. Terjadinya ikatan kimia yang cukup kuat, maka ketika

permukaan adsorben sudah tertutupi adsorbat, adsorbat hanya teradsorpsi pada lapisan pertama atau satu lapisan. Berdasarkan asumsi model isoterm Langmuir, permukaan adsorben terdapat sejumlah situs aktif tertentu yang sebanding dengan luas permukaan adsorben. Jadi ketika situs aktif adsorben belum jenuh terhadap adsorbat maka peningkatan konsentrasi adsorbat yang dipaparkan akan meningkat secara linier dengan jumlah adsorbat yang teradsorpsi, sedangkan ketika situs aktif adsorben telah jenuh dengan adsorbat maka peningkatan konsentrasi adsorbat yang dipaparkan tidak akan meningkatkan jumlah adsorbat yang teradsorpsi (Wahyuni, 2010). Oleh karena itu, model isoterm Langmuir valid untuk adsorpsi monolayer pada permukaan dengan jumlah terbatas dan tempat yang sama.

Isoterm Freundlich merupakan model isoterm adsorpsi dengan adanya interaksi secara fisik yang terjadi antara adsorbat dengan permukaan adsorben. Jika permukaan adsorben telah tertutupi dengan adsorbat, maka adsorbat tidak hanya terserap pada lapisan atas atau tunggal melainkan akan terserap ke lapisan kedua dan seterusnya pada permukaan adsorben hingga menghasilkan lapisan multi (multilayer). Hal tersebut terjadi karena lemahnya interaksi fisik yang terjadi. Freundlich mengasumsikan bahwa permukaan pori adsorben bersifat heterogen dengan distribusi panas adsorpsi yang tidak seragam sepanjang permukaan adsorben (Kristiyani, 2012). Menurut Khartikeyan dalam Handayani (2010), adsorpsi fisik terjadi bila gaya intermolekular lebih besar dari gaya tarik antar molekul atau gaya tarik menarik yang relatif lemah antara adsorbat dengan permukaan adsorben, gaya tersebut disebut gaya Van der Waals sehingga adsorbat

dapat bergerak dari satu bagian permukaan ke bagian permukaan lain dari adsorben. Grafik isoterm Freundlich dari abu dasar dan zeolit sintesis diperoleh dengan membuat plot antara $\log C_e$ vs $\log q_e$ yang disajikan pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Grafik isoterm Freundlich pada adsorben abu dasar dan zeolit sintesis

Nilai parameter isoterm Langmuir dan Freundlich untuk adsorpsi menggunakan abu dasar dan zeolit sintesis dirangkum dalam Tabel 4.6. Dari tabel dapat dilihat adanya perbedaan nilai linearitas (R^2) antara isoterm Langmuir dengan isoterm Freundlich. Nilai linearitas isoterm Langmuir lebih besar dibandingkan dengan isoterm Freundlich, masing-masing sebesar 0,985 dan

0,946. Hal tersebut menunjukkan bahwa adsorpsi logam Pb terjadi secara kimisorpsi, yaitu ikatan kimia yang kuat antara logam Pb dengan abu dasar maupun zeolit sehingga ketika permukaan adsorben telah jenuh, maka logam Pb hanya teradsorpsi pada lapisan pertama (monolayer).

Tabel 4.6 Model isoterm adsorpsi abu dasar dan zeolit sintesis

Model Isoterm Adsorpsi		Parameter	
Langmuir			
Adsorben	K_L (mg/L)	q_{max} (mg/g)	R^2
Abu dasar	2,162	125	0,985
Zeolit sintesis	1	250	0,946
Freundlich			
Adsorben	K_F	n	R^2
Abu dasar	34,674	3,175	0,936
Zeolit sintesis	103,992	2,146	0,642

Sesuai dengan persamaan Langmuir maka diperoleh kapasitas adsorpsi maksimum (q_{max}) sebesar 125 mg/g untuk abu dasar dan 250 mg/g untuk zeolit sintesis. Dari interpretasi tersebut dapat dilihat bahwa kapasitas adsorpsi zeolit sintesis lebih besar dibandingkan dengan abu dasar. Selain itu, terdapat nilai konstanta kesetimbangan Langmuir (K_L) masing-masing 2,162 mg/L untuk abu dasar dan 1 mg/L untuk zeolit sintesis. Untuk konstanta kesetimbangan Langmuir (K_L) ini abu dasar lebih besar daripada zeolit sintesis. Hal tersebut mengindikasikan bahwa afinitas logam Pb terhadap zeolit lebih besar dibandingkan dengan afinitas terhadap abu dasar.