
ADSORPTION Cd (II) BY ZEOLITE FROM BOTTOM ASH MODIFIED BY DITHIZONE

Abdullah Faqih¹, Khamidinal¹ dan Didik Krisdiyanto^{1*}

Program Studi Kimia UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta

E-mail: didik.krisdiyanto@uin-suka.ac.id

ABSTRAK

Telah disintesis zeolit dari abu dasar batubara dan dimodifikasi dengan ditizon serta digunakan sebagai adsorben logam Cd (II). Zeolit dan zeolit ditizon yang dihasilkan dikarakterisasi dengan XRD, FTIR dan GSA serta dipelajari kesetimbangan, kinetika dan termodinamika adsorpsi terhadap logam Cd (II). Hasil karakterisasi menggunakan XRD menunjukkan telah terbentuk zeolit dengan struktur menyerupai zeolit X, zeolit A, zeolit Sodalit, zeolit Na-P, serta ditemukan difaktogram dari ditizon pada zeolit termodifikasi. Hasil dari FTIR ditemukan serapan pada rentang 300-1250 cm⁻¹ yang merupakan daerah spesifik zeolit, serta ditemukan juga gugus –NH dan –SH ditizon. Hasil GSA menunjukkan penambahan ditizon menurunkan luas permukaan spesifik zeolit. Kinetika adsorpsi mengikuti model pseudo orde kedua dengan nilai konstanta laju untuk zeolit sintesis sebesar -0,97 g/mg.min⁻¹ dan zeolit termodifikasi ditizon sebesar 0,0291 g/mg.min⁻¹. Kesetimbangan adsorpsi logam Cd (II) mengikuti model isoterm langmuir dengan kapasitas adsorpsi sebesar 1,19 mg/g pada zeolit sintesis dan 2,35 mg/g pada zeolit termodifikasi ditizon.

Kata kunci: abu dasar, ditizon, zeolite

ABSTRACT

The aims of this research are to synthesis zeolite derived from bottom ash of coal using hydrothermal reaction and modified by dithizone to apply an adsorbent of Cd²⁺ to study the equilibrium, kinetic and thermodynamic. The result using X-ray Diffraction (XRD) showed that zeolit X, zeolit A, zeolit Sodalit, zeolit Na-P, has been formed. Zeolite product showed specific IR absorption zeolite at wavenumber 300-1250 cm⁻¹ and zeolite modified dithizone showed absorption –NH and –SH at wavenumber 1496,76 and 2461,17 cm⁻¹. The results SAA showed that with addition dithizone lowering the specific surface area of zeolite from 160,262 m²/g to 69,609 m²/g. The adsorption kinetics based on the pseudo-second-order rate equation indicates that the rate limiting step involving a chemical reaction. The adsorption rate constants for zeolite synthesis -0,97g/mg.min⁻¹ and for the zeolite modified dithizone 0,0291 g/mg.min⁻¹. Based on the Langmuir equation, the maximum adsorption capacity (q_{max}) synthetic zeolite 1,19 mg/g and zeolite modified dithizone 2,35 mol/g.

Kata kunci: bottom ash, dithizone, zeolit

DOI: <https://doi.org/10.14421/jtcre.2022.42-06>

1. PENDAHULUAN

Perkembangan dunia industri banyak memberikan dampak terhadap kehidupan manusia, baik yang positif maupun yang negatif. Dampak positifnya adalah banyaknya perkembangan dibidang IPTEK, perdagangan, dan jasa yang semakin memudahkan manusia dalam memenuhi kebutuhan sehari-hari (Sutrisno, 2018; Sirait, 2022). Perkembangan ini juga memberikan dampak negatif yang nyata pada kehidupan manusia dan lingkungan sekitar (Syaputra et al., 2022). Dampak nyata dalam lingkungan sekitar yaitu dihasilkannya bahan pencemar dari limbah industri-industri yang banyak berkembang (Nazriati et al., 2019). Salah satu yang banyak menjadi perhatian manusia dan pencemar yang berpotensi merusak lingkungan sungai adalah ion-ion logam berat (Azizah & Maslahat, 2021).

Logam berat merupakan bahan pencemar berbahaya yang bersifat toksik yang dalam jumlah besar akan mempengaruhi berbagai aspek dalam perairan (Ismarti et al., 2017). Beberapa ion logam pencemar lingkungan yang berbahaya yaitu cadmium, seng, timbal, merkuri, krom, besi, dan tembaga (Maulana, 2019). Ion logam cadmium (II) sebagai salah satu ion logam berat yang memiliki potensi sebagai polutan bagi lingkungan perairan, perlu diupayakan untuk menurunkan atau mengurangi kadarnya (Sriyanti et al., 2005). Menurut penggolongan Pearson, ion Cd (II) merupakan asam lunak sehingga lebih suka berinteraksi dengan basa lunak (Atkins, 1999).

Adsorpsi adalah salah satu metode yang dapat digunakan untuk mengurangi kadar ion logam berat di alam (Kusumawardani, 2018). Adsorpsi dapat dilakukan dengan menggunakan material berpori baik alami maupun sintetik. Zeolit adalah material anorganik yang mempunyai struktur berpori dengan kerangka tiga dimensi dan tersusun dari tetrahedral aluminosilikat yang mempunyai muatan negatif pada permukaannya (Sidiq & Yulianto, 2017). Disisi lain batubara merupakan salah satu sumber energi alternatif yang ada di Indonesia sehingga menjadi sumber energi alternatif yang sangat potensial (Oscik, 1982). Zeolit digolongkan menjadi dua, yaitu zeolit alam dan zeolit sintesis. Zeolit alam ditemukan secara alami terbentuk dari proses alamiah, sedangkan zeolit sintesis merupakan zeolit yang disintesis dari bahan-bahan yang mengandung komponen silika dan alumina, kondisi sintesis tergantung pada komposisi material yang digunakan, ukuran partikel, morfologi dan sebagainya (Flanigen et al., 1971; Flanigen, 1991).

Konversi abu dasar menjadi zeolit dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai macam metode, tapi karena tingkat kemudahan dan keberhasilan yang sangat tinggi terdapat dua metode yang sering digunakan, yaitu: metode hidrotermal langsung dan peleburan alkali yang diikuti proses hidrotermal. Hal tersebut dilakukan dengan mensintesis zeolit dengan metode peleburan diikuti proses hidrotermal, dan dihasilkan zeolit A yang mempunyai kristalinitas dan kemurnian yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan metode hidrotermal langsung (Atminingsih, 2009; Ojha et al., 2004).

Dalam efektifitasnya sebagai adsorben zeolit ini dapat dimodifikasi dengan penambahan ligan, untuk meningkatkan kapasitas retensi dan selektifitasnya. Seperti zeolit alam dengan menggunakan ditizon, dikarenakan pada ligan ditizon mempunyai atom donor -N, -NH dan -SH, hal ini membuatnya lebih selektif membentuk kompleks dengan logam Pb, Cd, dan Hg (Agustiningtyas, 2012; Mudasir et al., 2007; Mudasir et al., 2008).

2. METODE PENELITIAN

Metode penelitian yang digunakan harus ditulis sesuai dengan cara ilmiah, yaitu rasional, empiris dan sistematis. Metode ilmiah berisi jenis dan desain penelitian, definisi operasional variabel penelitian, populasi dan sampel penelitian (untuk penelitian inferensial) atau subjek dan objek penelitian (untuk penelitian non-inferensial), instrumen penelitian dan teknik pengumpulan data, dan teknik analisis data.

Preparasi Awal Abu Dasar

Abu dasar batubara yang berasal dari Pabrik spiritus Madukismo Yogyakarta digerus menggunakan lumpang porselen hingga halus kemudian diayak dengan ayakan hingga lolos > 106 μm . kemudian ditimbang sebanyak 10 gram, ditambah dengan 100 mL HCl pekat, dan direfluks pada suhu 80 oC selama 4 jam. Hasil refluks kemudian disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH netral. Padatan yang dihasilkandioven pada suhu 160 oC selama 8 jam. Abu dasar hasil refluks (AD) dikarakterisasi dengan menggunakan XRF, XRD dan FTIR

Peleburan dengan NaOH

Dua koma lima gram AD dan 2,5 gram pelet NaOH digerus menggunakan lumpang porselen, dimasukkan dalam krus nikel lalu dilebur pada suhu 550 °C selama 60 menit. AD hasil peleburan didinginkan, dan dilanjutkan sintesis zeolit.

Sintesis Zeolit

Abu dasar (AD) yang diperoleh dari hasil peleburan dengan NaOH, dimasukkan dalam gelas kimia, ditambahkan dengan 10 mL natrium silikat dan 15 mL akuades kemudian diaduk dengan pengaduk magnet selama 24 jam. Hasil tersebut kemudian direaksikan secara hidrotermal dalam bejana teflon pada suhu 100 °C selama 24 jam. Padatan hasil hidrotermal dipisahkan dengan kertas saring, dinetralkan dengan akuades dan dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 1 jam. Hasil yang diperoleh berupa zeolit sintesis (Z-AD) kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan XRF, XRD, FTIR, dan GSA.

Modifikasi Zeolit dengan ditizon

Difeniltiokarbazon (ditizon) sebanyak 2,56 gram (~10,0 mmol) dimasukkan dalam 500 mL labu bulat, dilarutkan sempurna dalam 400 mL etanol 96% dengan pemanasan pada 50 °C. Larutan kemudian ditambah dengan 10 gram Z-AD dan direaksikan selama 6 jam pada suhu tersebut. Fase zeolit yang telah dimodifikasi disaring dan dicuci menggunakan 50 mL etanol sebanyak tiga kali, kemudian dicuci dengan 50 mL dietil eter. Hasil yang dihasilkan kemudian dikeringkan-udarakan semalam. Zeolit ditizon (ZD) yang diperoleh dikarakterisasi dengan menggunakan XRF, XRD, FTIR, dan GSA.

Uji Adsorpsi terhadap Logam Cd(II) Variasi pH Larutan

Sebanyak 10 mL larutan standar Cd(II) 10 ppm dengan pH 4, 5, 6, 7 dan 8. Masing-masing larutan di masukkan dalam erlenmeyer 50 mL dan ditambahkan sebanyak 0,05 gram zeolit sintesis. Kemudian dilakukan adsorpsi menggunakan shaker water bath dengan kecepatan 125 rpm selama 60 menit. Larutan hasil adsorpsi disaring menggunakan kertas saring dan dianalisis kadar Cd.

Uji Adsorpsi terhadap Logam Cd(II) Variasi Waktu Adsorpsi

Sebanyak 10 mL larutan Cd(II) 10 ppm masing-masing dimasukkan ke dalam 5 buah erlenmeyer 50 mL yang berbeda. Kemudian masing-masing erlenmeyer ditambahkan 0,05 gram zeolit sintesis dan dilakukan adsorpsi menggunakan shaker water bath dengan kecepatan 125 rpm selama 20 menit, 40 menit, 60 menit, 80 menit dan 120 menit. Larutan hasil adsorpsi disaring menggunakan kertas saring. Kemudian, filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk mengetahui konsentrasi logam Cd(II). Perlakuan yang sama juga dilakukan pada adsorben zeolit ditizon. Data yang diperoleh selanjutnya digunakan untuk perhitungan kinetika adsorpsi.

Uji Adsorpsi terhadap Logam Cd(II) Variasi Konsentrasi Awal Logam Cd(II)

Larutan standar Cd(II) dibuat variasi konsentrasi awal larutan Cd(II) 10 ppm, 20 ppm, 40 ppm, 50 ppm, dan 60 ppm. Selanjutnya diambil sebanyak 10 mL larutan Cd(II) dari berbagai variasi konsentrasi ke dalam erlenmeyer. Kemudian dilakukan adsorpsi menggunakan shaker water bath pada kecepatan 125 rpm selama 24 jam dengan menambahkan 0,05 gram zeolit sintesis. Larutan hasil adsorpsi disaring menggunakan kertas saring. Kemudian, filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk mengetahui konsentrasi logam Cd(II). Perlakuan yang sama juga dilakukan pada adsorben zeolit ditizon. Data yang diperoleh selanjutnya digunakan untuk perhitungan isotherm adsorpsi.

Uji Adsorpsi terhadap Logam Cd(II) Variasi Temperatur Adsorpsi

Sebanyak 10 mL larutan Cd(II) 10 ppm masing-masing dimasukkan ke dalam 5 buah erlenmeyer 50 mL yang berbeda. Kemudian masing-masing erlenmeyer ditambahkan 0,05 gram ZAD. Campuran diaduk menggunakan shaker incubator dan dipanaskan pada suhu kamar, 30, 40, 50, dan 60° C selama 60 menit. Larutan hasil adsorpsi disaring. Kemudian, filtrat dianalisis kadar logam Cd(II). Perlakuan yang sama juga dilakukan pada adsorben zeolit ditizon. Data yang diperoleh selanjutnya digunakan untuk perhitungan termodinamika adsorpsi.

Uji Desorpsi Logam Cd(II)

Sebanyak 2,5 gram zeolit sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon dimasukkan dalam erlenmeyer, dan direndam dalam 50 mL logam Cd(II) 50 ppm kemudian dilakukan adsorpsi menggunakan shaker water bath dengan menggunakan kecepatan 125 rpm selama waktu optimum, disaring dan filtrat dianalisis kadar kadmiumnya dengan menggunakan AAS.

Residu yang dihasilkan dikeringkan, kemudian dimasukkan dalam 3 botol erlenmeyer masing-masing 0,05 gram, kemudian direndam dengan menggunakan 10 mL akuades pada erlenmeyer pertama, 10 mL HCl pada erlenmeyer kedua, 10 mL Na₂EDTA pada erlenmeyer ketiga, kemudian di Shaker kembali selama waktu optimum, setelah itu larutan disaring kembali dan filtrat di analisis kadar Cd(II), kemudian dihitung % desorpsi untuk masing-masing larutan.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi senyawa dalam abu dasar batubara dapat dilihat pada Tabel 1.

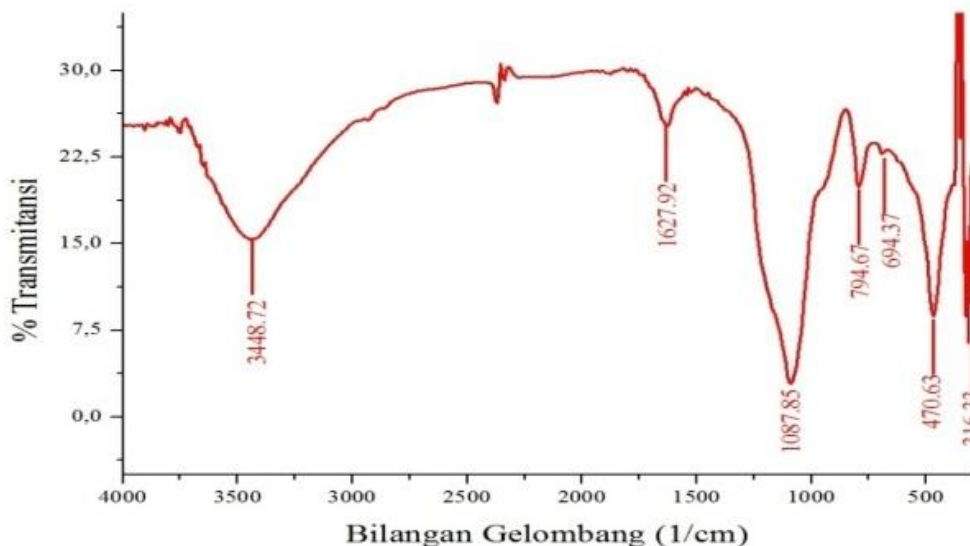
Tabel 1. Komposisi senyawa dalam abu dasar batubara

Senyawa	Kadar (% berat)	Senyawa	Kadar (% berat)
SiO ₂	82,01	P ₂ O ₅	0,58
Al ₂ O ₃	8,45	CaO	0,31
TiO ₂	3,74	ZrO ₂	0,09
Fe ₂ O ₃	1,31	Cr ₂ O ₃	0,09
SO ₃	1,23	NiO	0,02
Cl	1,18	MnO	0,02
K ₂ O	0,87	CuO	0,01

Berdasarkan Tabel 1 dapat dilihat komposisi utama abu dasar batubara terdiri dari mineral-mineral logam dan bentuk oksida. Dari tabel tersebut terlihat bahwa abu dasar hasil refluks dari sisa pembakaran pabrik spiritus madukismo memiliki kandungan Si dan Al berturut-turut 82,01% dan 8,45% dengan rasio molar sekitar 9,7:1. Dengan rasio tersebut dimungkinkan abu dasar ini digunakan sebagai bahan sintesis zeolit dikarenakan memiliki rasio mol Si/Al yang cukup tinggi. Selain SiO₂ dan Al₂O₃, abu dasar juga mengandung hematit (Fe₂O₃) dan sejumlah oksida logam seperti TiO₂, SO₃, CaO, MnO, CuO, K₂O dan logam-logam berat lain. Senyawa-senyawa ini

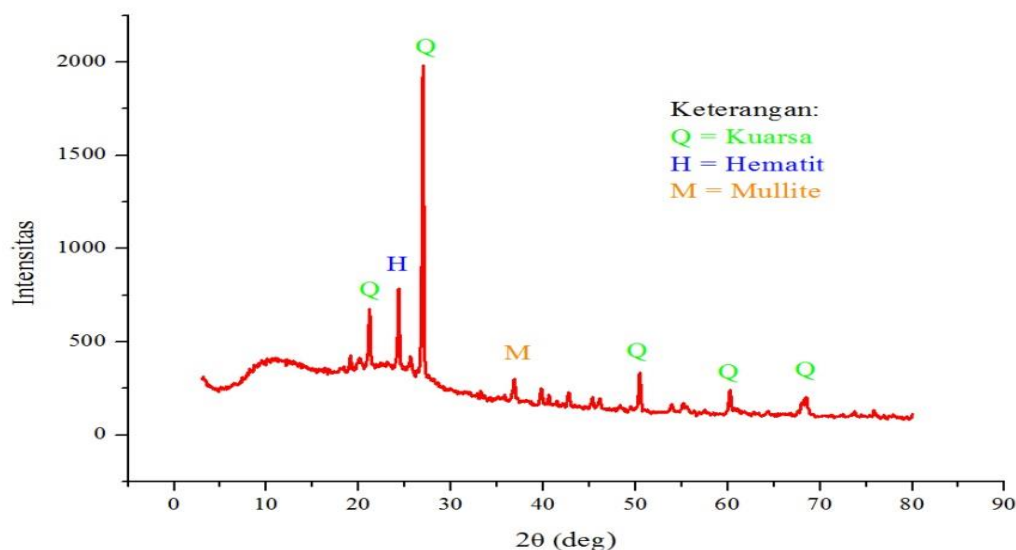
merupakan pengotor pada proses sintesis zeolit. Namun dikarenakan konsentrasinya yang sangat kecil, keberadaan logam-logam tersebut tidak berpengaruh besar pada proses sintesis zeolit.

Karakterisasi abu dasar menggunakan FTIR dilakukan untuk mengetahui gugus fungsi yang ada dalam abu dasar batubara. Hasil karakterisasi abu dasar menggunakan FTIR disajikan dalam Gambar 1.



Gambar 1. Spektra Infra Merah abu dasar hasil refluks.

Berdasarkan Gambar 1 menunjukkan bahwa spektra IR dari abu dasar batu bara hasil refluks dengan HCl dapat diamati pada rentang bilangan gelombang 1087.85 cm^{-1} bilangan tersebut merupakan puncak Si-O-Si yang merupakan komponen utama penyusun zeolit, data ini juga didukung oleh data XRF yang menunjukkan persentase SiO_2 sebesar 82.01%. Karakterisasi abu dasar hasil refluks HCl menggunakan XRD dilakukan untuk mengetahui kandungan mineral-mineral penyusun, baik dalam fasa amorf maupun kristalin dengan membandingkan pola difraksinya. Difraktogram hasil XRD abu dasar batubara dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Difaktogram hasil XRD abu dasar batubara

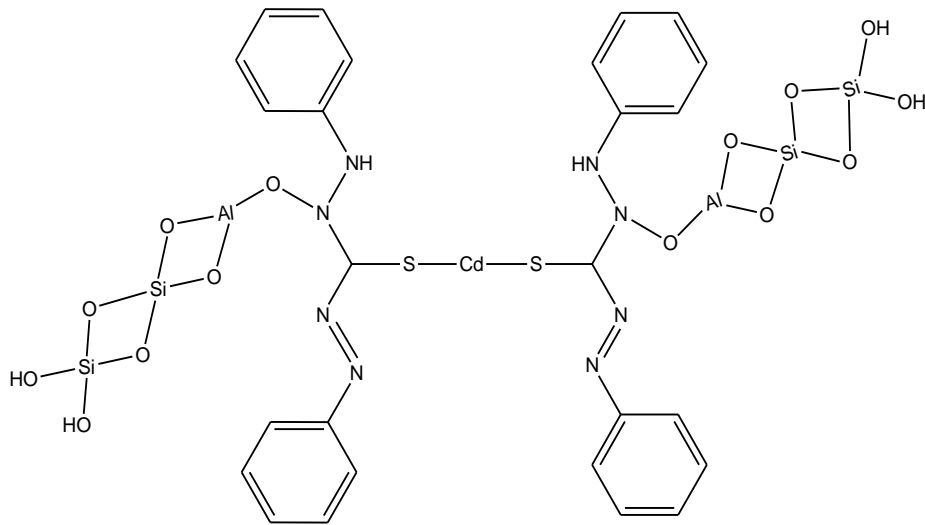
Keberadaan silika dalam abu dasar berada pada fasa kristalin, ditemui dalam bentuk kuarsa (SiO_2) yang dapat diamati melalui puncak $2\theta = 26,92^\circ$, $2\theta = 21,14^\circ$, $2\theta = 50,40^\circ$, $2\theta = 60,20^\circ$, $2\theta = 68,38^\circ$ (PDF 86-1628). Hasil penelitian ini diperkuat oleh penelitian sebelumnya Sutarno et al., (2004). Tentang keberadaan senyawa kuarsa dalam struktur abu dasar batubara. Selain silika, aluminat juga ditemui dalam bentuk mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), $2\theta = 36, 82^\circ$ (PDF 73-1253). Selain itu ditemuka juga serapan pada serapan $2\theta = 24, 29^\circ$, puncak tersebut merupakan interpretasi dari hematite (Fe_2O_3) (PDF 33-0664). Dari beberapa data tersebut dapat disimpulkan abu dasar batubara dapat di konversi menjadi zeolit, dan dimodifikasi dengan ditizon. Hasil analisis XRF zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon disajikan dalam tabel 2.

Tabel 2.Data hasil analisis XRF zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon

No	Senyawa	Kadar ZAD (%)	Kadar ZD (%)
1	SiO_2	65,79	64,00
2	Al_2O_3	18,00	19,01
3	TiO_2	7,07	5,66
4	Fe_2O_3	2,80	2,53
5	SO_3	1,12	6,47

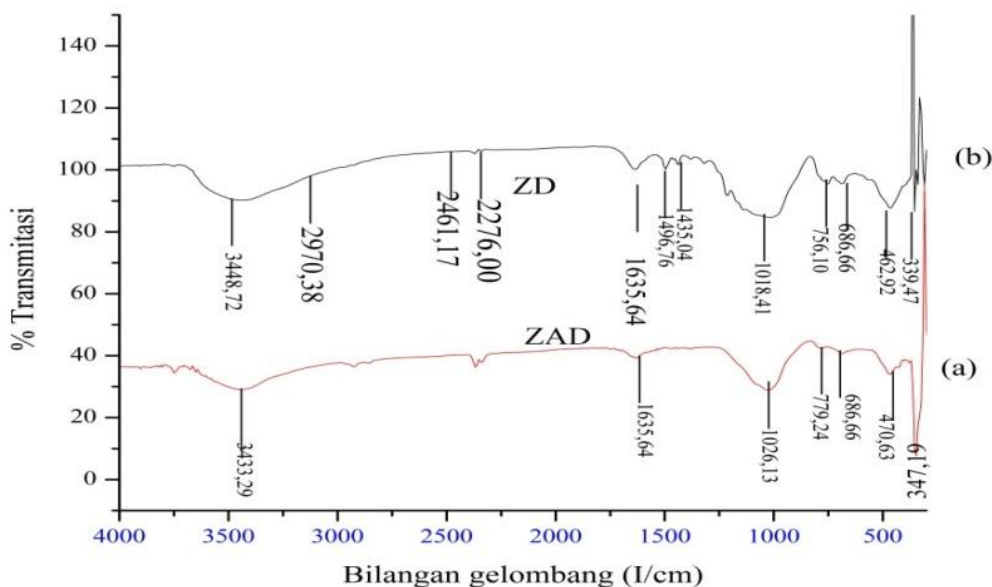
Berdasarkan Tabel 2, secara garis besar kadar SiO_2 dan Al_2O_3 pada zeolit termodifikasi ditizon tidak berbeda jauh dengan sebelum dimodifikasi, namun terjadi sedikit perubahan dengan menurunnya kadar Si dan kenaikan kadar Al. Perubahan ini dapat terjadi dikarenakan zeolit sintesis dimungkinkan masih mengandung NaOH yang belum tercampur sempurna saat peleburan. Sehingga saat penambahan etanol pada proses modifikasi dengan ditizon dimungkinkan terjadi reaksi antara NaOH sisa dengan struktur dari SiO_2 , Selain itu terjadi kenaikan pada $\%\text{Al}_2\text{O}_3$ dari zeolit sintesis menuju zeolite termodifikasi ditizon adanya peningkatan sisi anionik, yang menyebabkan zeolit dapat berikatan dengan struktur N pada ditizon. Perbandingan Si/Al yang rendah akan menyebabkan kapasitas pertukaran ion yang lebih tinggi, Namun, senyawa SO_3 pada zeolit termodifikasi yang memiliki unsur sulfur mengalami peningkatan sebesar 6,47 % dengan sebelum ditambahkan ditizon. Hal ini menunjukkan bahwa ditizon telah berhasil

dimodifikasi pada pori-pori zeolit. Kemungkinan hasil akhir terjadinya ikatan antara zeolit, ditizon, dan ion logam Cd(II) dapat dilihat pada Gambar 3.



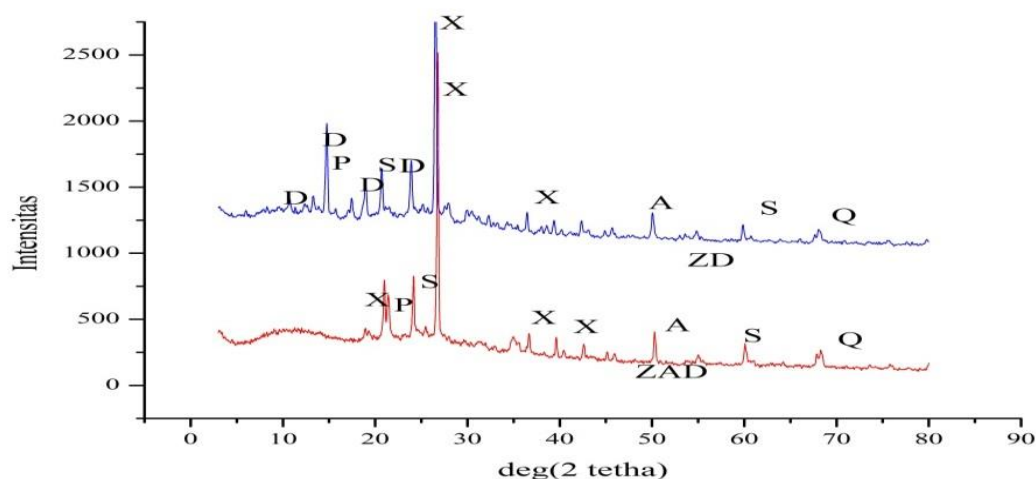
Gambar 3. Kemungkinan hasil akhir ikatan antara zeolit, ditizon dan ion logam Cd(II).

Hasil karakterisasi zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Spektra IR zeolit (a) dan zeolit ditizon(b)

Secara spektroskopis spektra ir pada zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon menunjukkan serapan panjang gelombang yang hampir sama, namun terjadi sedikit perbedaan. Hal itu dikarenakan pengaruh penambahan ditizon pada zeolit sintesis menimbulkan puncak serapan baru dari ditizon. Seperti dapat dilihat adanya serapan baru pada panjang gelombang 2970,38 cm^{-1} , 1496,76 cm^{-1} , dan 1435,04 cm^{-1} . Pita serapan pada daerah 2970,38 cm^{-1} menandakan ikatan C-H aromatis dari ditizon, daerah 1496,76 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk dari N-H, dan daerah 1435,04 cm^{-1} menunjukkan ikatan N=N dan pita serapan lemah yang muncul pada panjang gelombang 2461,17 menunjukkan adanya ikatan -SH, dan pita serapan lemah yang muncul pada daerah 2276,00 cm^{-1} , menunjukkan adanya ikatan C=N. Selain itu terjadi adanya pergeseran panjang gelombang 3400-3700 cm^{-1} kearah yang lebih besar, yaitu menuju panjang gelombang menuju 3448,72 cm^{-1} , Hal ini menunjukkan adanya gugus OH yang berasal dari zeolit dengan gugus -NH dari ditizon yang menyebabkan intensitasnya lebih tajam. Serapan regangan -C=S (1200-1050 cm^{-1}) dari molekul ditizon juga tidak muncul dalam spektrum, begitu pula pada N-O, hal tersebut bisa terjadi dikarenakan ikatan -C=S dan N-O pada ditizon menyatu dengan pita serapan yang kuat pada Si-O/Al-O pada daerah panjang gelombang 1018,41 cm^{-1} (Yu et al., 2011). Hasil karakterisasi zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon menggunakan XRD dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Hasil difaktogram XRD zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon

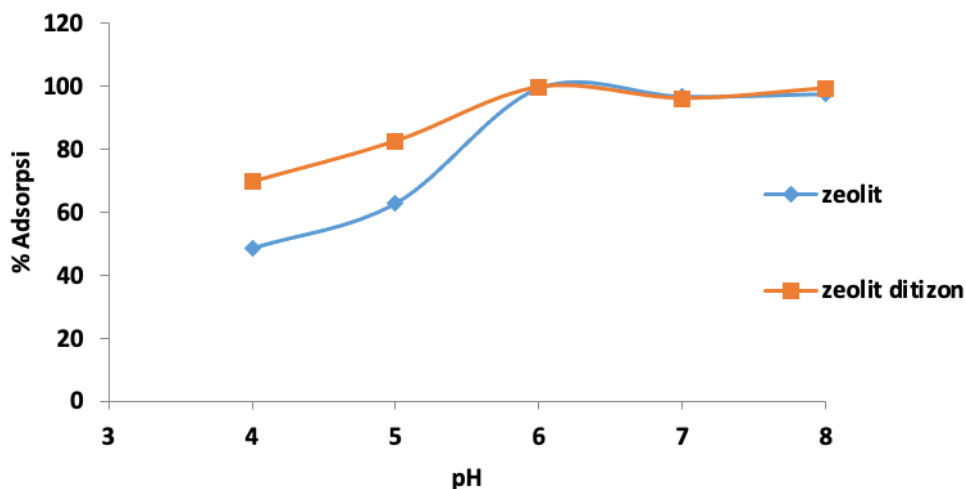
Hasil penelitian ini didapatkan zeolit dengan tipe: zeolit X, zeolit A, zeolit Na-P, dan masih ditemukan Tipe kuarsa, Serta ditemukan juga pola difraksi yang menunjukkan adanya ditizon pada zeolit termodifikasi ditizon. Berdasarkan difraktogram pada Gambar 4.5 pola difraktogram zeolit sintesis memiliki puncak-puncak tajam yang terlihat pada $2\theta = 26,76^\circ$ (642); $20,98^\circ$ (531); $36,64^\circ$ (268) dan $39,56^\circ$ (11.1.1). Puncak-puncak tersebut merupakan puncak karakteristik yang dimiliki oleh: zeolit X (PDF 39-0218). Zeolit tipe A dapat dilihat pada $2\theta = 50,26^\circ$ (622); $24,13^\circ$ (311) (PDF 88-2371), kemudian tipe sodalit dapat dilihat pada $2\theta = 24,30^\circ$ (211); $60,06^\circ$ (530) (PDF 81-0106), Na-P dapat dilihat pada $2\theta = 24,38^\circ$ (311) (PDF 89-6322) serta Tipe kuarsa dijumpai pada $2\theta = 68,42^\circ$ (301) (PDF 86-1628). Hasil analisis luas permukaan spesifik disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Data luas permukaan spesifik, volume total pori dan rerata jejari pori zeolit sintesis (ZAD) dan zeolit termodifikasi ditizon (ZD)

Jenis Sampel	Luas permukaan spesifik (m^2/g)	Volume total pori (cc/g)	Rerata jari pori (\AA)
Zeolit sintesis	160,262	$2,188 \times 10^{-1}$	$2,73065 \times 10^1$
Zeolit-ditizon	69,609	$1,84 \times 10^{-1}$	$5,30304 \times 10^1$

Hasil tabel tersebut dapat disimpulkan penambahan ditizon pada permukaan zeolit sintesis akan menyebabkan penurunan luas permukaan pada zeolit, hal tersebut dikarenakan senyawa ditizon yang diimmobilisasikan pada permukaan zeolit, akan menutupi pori-pori dari zeolit sehingga dapat memperkecil ukuran luas permukaan dan volume total pori.

Pengaruh pH terhadap proses adsorpsi logam Cd(II) menggunakan adsorben zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon disajikan pada Gambar 6.

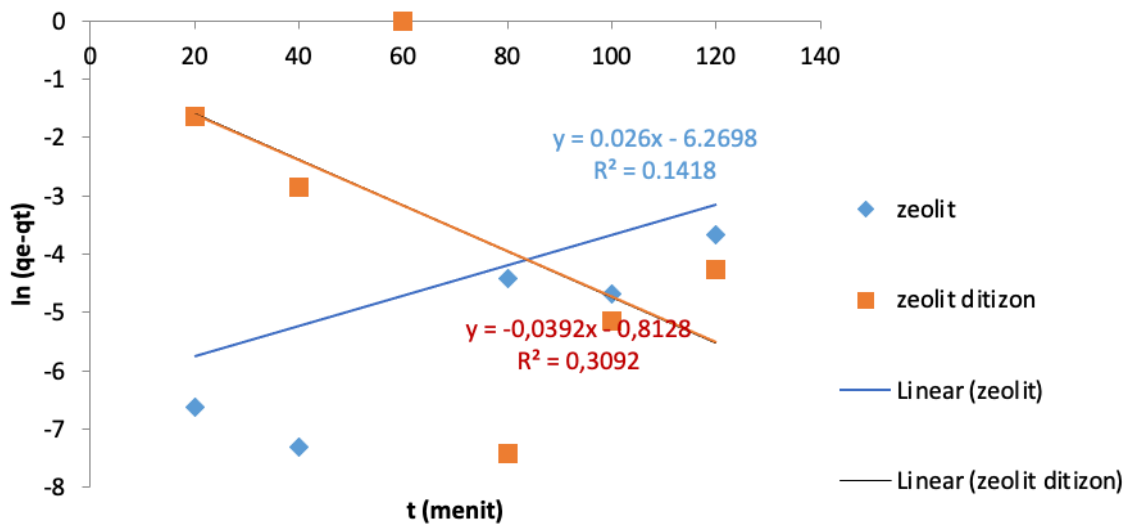


Gambar 6. Pengaruh pH pada adsorpsi logam Cd(II)

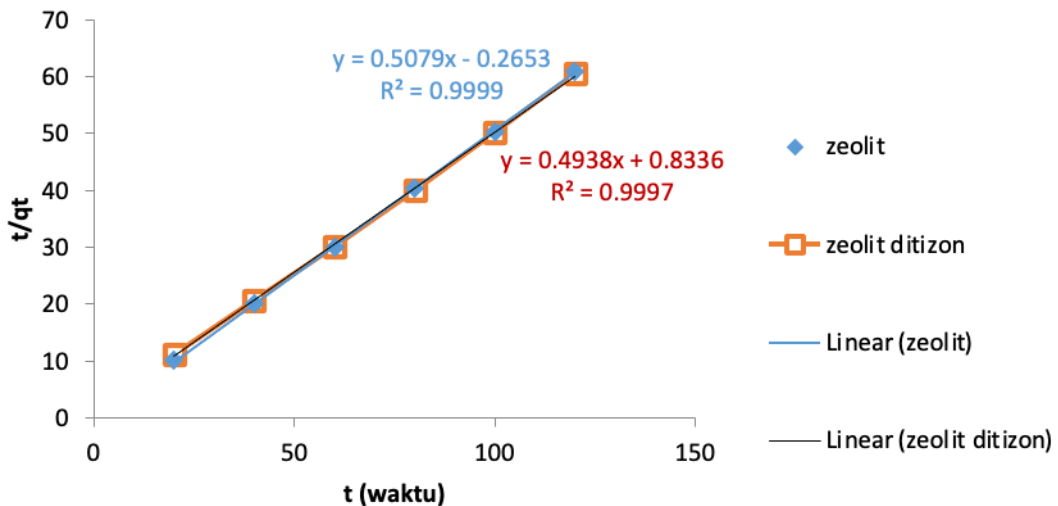
Berdasarkan Gambar 6 menunjukkan pengaruh pH pada proses adsorpsi larutan logam Cd dengan menggunakan zeolit sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon optimum pada pH 6 dengan nilai persen adsorpsi 99,52 pada zeolit dan 99,72 pada zeolit termodifikasi ditizon. Pada grafik tersebut dapat dilihat bahwa pH larutan mempengaruhi tingkat adsorpsi logam Cd(II), pada pH rendah, zeolit sangat selektif terhadap adanya ion H⁺ sehingga saat konsentrasi H⁺ sangat tinggi, secara tidak langsung akan terjadi kompetisi antara ion H⁺ dengan ion logam. Disamping itu, disaat pH rendah situs aktif adsorben yang terprotonasi oleh ion H⁺ dapat menghasilkan muatan parsial positif yang mirip dengan H⁺, sehingga akan terjadi tolakan elektrostatis pada adsorben dengan ion logam, akibatnya akan terjadi adsorpsi ion logam oleh adsorben menjadi terhambat (Mudasir et al., 2007).

Pada saat pH 7 dan 8 pada zeolit maupun zeolit termodifikasi ditizon kekuatan adsorpsi mengalami penurunan, hal tersebut terjadi dikarenakan saat suhu tinggi, gugus-gugus fungsional pada adsorben cenderung mengalami deprotonasi sehingga terbentuk muatan parsial negatif. Penurunan tingkat kapasitas adsorpsi ini disebabkan terjadinya pengendapan logam menjadi spesies hidroksida atau terjadi pembentukan spesies negatif lainnya (kompleks logam). Peningkatan kapasitas adsorpsi pada zeolit termodifikasi ditizon ini, disebabkan karena ditizon mempunyai gugus aktif -SH dan -NH yang termasuk dalam kelompok basa lunak dan menengah. Sehingga gugus-gugus aktif ini secara selektif akan membentuk kompleks dengan ion logam dengan golongan asam lunak. Dalam penelitian ini logam yang digunakan adalah Cd(II), yang merupakan kelompok dari asam lunak, Jika ditinjau dengan konsep HSAB (Hard and Soft Acids and Base), gugus-gugus aktif dari Cd dan ditizon akan membentuk kompleks.

Model kinetika yang digunakan dalam penelitian ini yaitu mengikuti kinetika pseudo ordo 1 dan pseudo ordo 2. Grafik kinetika pseudo orde 1 dan 2 dapat dilihat pada Gambar 7 dan Gambar 8.



Gambar 7. Model kinetika pseudo orde 1



Gambar 8. Model kinetika pseudo orde 2

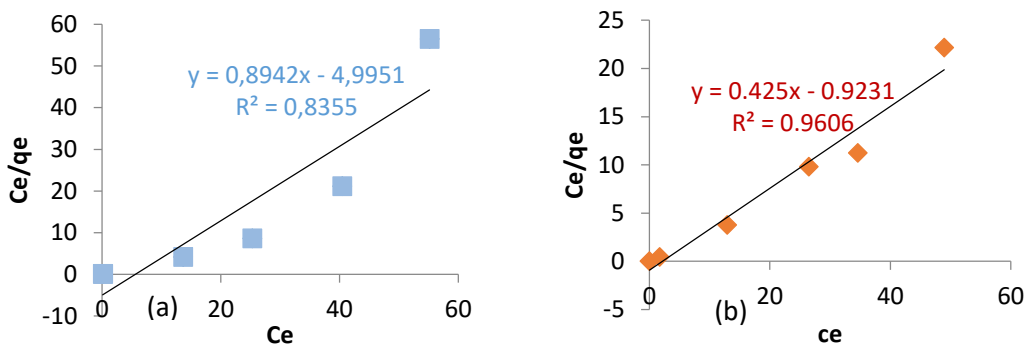
Model kinetika adsorpsi ditentukan dengan cara membandingkan linearitas kurva yang ditunjukkan oleh harga R^2 (Suardana, 2003). Sehingga berdasarkan gambar kinetika pseudo ordo satu dan pseudo ordo dua ditetapkan kinetika adsorpsi logam Cd(II) mengikuti model kinetika pseudo ordo dua dengan nilai nilai R^2 pada kedua adsorben $> 0,99$. Dapat diamati konstanta laju adsorpsi secara signifikan pada zeolit termodifikasi ditizon lebih besar dari pada zeolit sintesis. $0,0291k_2(g/mg.min-1)$ pada zeolit termodifikasi ditizon, dan $0,97 k_2(g/mg.min-1)$ pada zeolit sintesis. Sehingga dapat diketahui interaksi pada zeolit termodifikasi ditizon lebih cepat dari pada zeolit sintesis. Data model kinetika adsorpsi pada zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Data model kinetika adsorpsi pada zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon

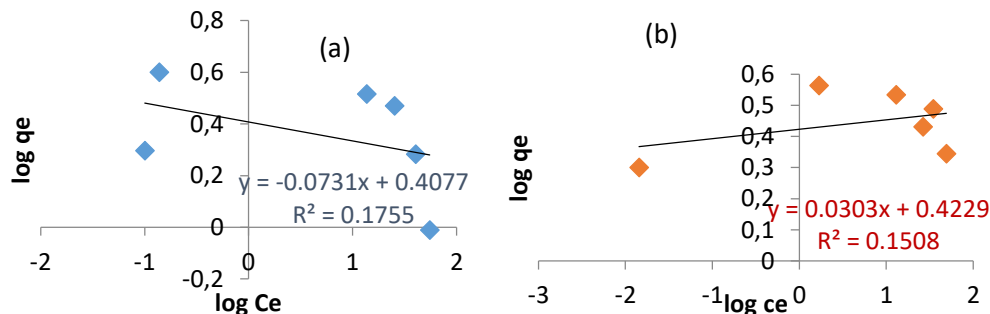
Adsorben	Model kinetika		Parameter
	Pseudo-orde pertama		
Zeolit	k_1 (min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R2
Zeolit	-0,26	0,019	0,1418
Zeolit-ditizon	-0,03292	0,44	0,3096

Pseudo-orde kedua	Parameter	Parameter	R2
Adsorben	k_2 (g/mg.min-1)	q_e (mg/g)	
Zeolit	-0,97	1,969	0,9999
Zeolit-ditizon	0,0291	2,03	0,9997

Penelitian ini menggunakan dua model kesetimbangan yaitu model isoterm langmuir dan isoterm freunlich. Isoterm adsorpsi diperlukan untuk mengetahui kapasitas adsorpsi dari abu dasar dan zeolit dalam mengadsorpsi logam Cd dengan cara mengolah data pada variasi konsentrasi. Dalam penelitian ini digunakan dua model kesetimbangan adsorpsi yaitu model langmuir dan freunlich yang dapat dikaji untuk mengetahui isoterm adsorpsi yang sesuai pada adsorpsi logam Cd(II) pada zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon. Grafik isoterm Langmuir pada adsorben: (a) zeolit sintesis dan (b) zeolit termodifikasi ditizon disajikan pada Gambar 9. Grafik isoterm Freunlich pada adsorben (a) zeolit sintesis dan (b) zeolit termodifikasi ditizon disajikan pada Gambar 10.



Gambar 9. Grafik isoterm Langmuir pada adsorben: (a) zeolit sintesis dan (b) zeolit termodifikasi ditizon



Gambar 10. Grafik isoterm Freunlich pada adsorben (a) zeolit sintesis dan (b) zeolit termodifikasi ditizon

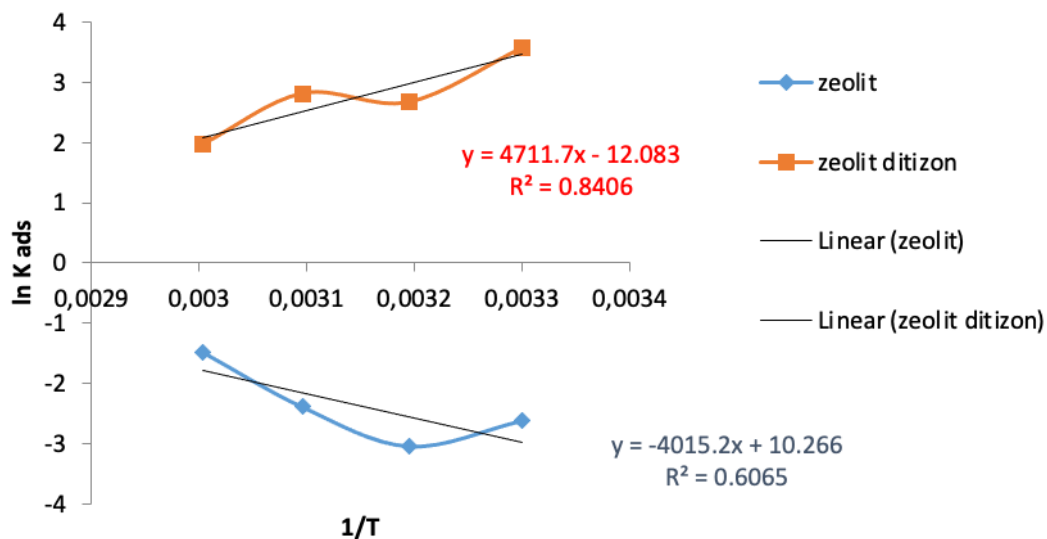
Berdasarkan grafik isoterm Langmuir dan Freunlich diatas dapat diambil kesimpulan isoterm adsorpsi pada zeolit dan zeolit ditizon mengikuti model isoterm Langmuir dengan nilai linearitas yang lebih tinggi dari isotrm langmuir. Model isoterm adsorpsi zeolit sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon tertera pada Tabel 5.

Tabel 5. Model isoterm adsorpsi zeolit sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon

Model isoterm adsorpsi		Parameter	
Langmuir			
Adsorben	K_L (mg/L)	q_{max} (mg/g)	R^2
Zeolit sintesis	-0,179	1,19	0,8355
Zeolit-ditizon	-0,46	2,35	0,9606
Freundlich		Parameter	
Adsorben	K_F	n	R^2
Zeolit sintesis	2,56	-13,08	0,1755
Zeolit-ditizon	2,68	33,0	0,1508

Berdasarkan grafik isoterm langmuir, kapasitas adsorpsi maksimum (q_{max}) pada zeolit sintesis sebesar 1,19 mg/g, sedangkan pada zeolit termodifikasi ditizon sebesar 2,35 mg/g. Selain itu dapat diketahui juga adsorpsi yang terjadi cenderung monolayer.

Pada parameter termodinamika terdapat hubungan antara konstanta kesetimbangan adsorpsi dengan suhu yang dapat menentukan perubahan energi bebas Gibbs (ΔG°), entalpi (ΔH°) dan entropi (ΔS°). Proses adsorpsi dapat diprediksi melalui hubungan antara konstanta kesetimbangan adsorpsi (K_{ads}) dengan suhu. Grafik hubungan antara $\ln K_{ads}$ dengan $1/T$ dapat dilihat pada Gambar 11.



Gambar 11. Grafik hubungan konstanta kesetimbangan dengan suhu

Berdasarkan Gambar 11 menunjukkan grafik hubungan antara $1/T$ terhadap $\ln K_{ads}$ sehingga dapat digunakan untuk menghitung entropi (ΔS°), entalpi (ΔH°) dan energi bebas Gibbs (ΔG°). Data yang dihasilkan dari perhitungan termodinamika adsorpsi disajikan dalam Tabel 6.

Tabel 6. Data model termodinamika adsorpsi ion logam Cd(II)

Zeolit	ΔS° (KJ/mol.K)	ΔH° (KJ/mol.K)	ΔG° (KJ/mol)			
			30 °C	40°C	50 °C	60 °C
Sintesis	0,083	33,38	8,095	7,260	6,426	5,75
Termodifikasi ditizon	-0,98	-39,17	-9,4	-8,4	-7,4	-6,46

Berdasarkan data tersebut dapat dilihat nilai ΔG° dari abu dasar bernilai positif, sehingga dapat disimpulkan reaksi berjalan tidak spontan, sedangkan pada zeolit termodifikasi ditizon nilai ΔG° bernilai negatif sehingga dapat dikatakan reaksi berjalan secara spontan. Hasil tersebut sesuai

dengan penelitian adsorpsi menggunakan zeolit sintesis yang menghasilkan nilai $\Delta^{\circ}S$ bernilai positif sehingga reaksi akan berlangsung spontan pada suhu 30 -60 °C. sedangkan pada zeolit termodifikasi ditizon dihasilkan nilai ΔG° negatif hal ini disebabkan karena ΔH° , dan ΔS° negatif, yang dikarenakan suhu masih terlalu rendah (Chang, 2005). Hasil desorpsi logam Cd(II) pada zeolit sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon tertera pada Tabel 7.

Tabel 7. Hasil desorpsi logam Cd(II) pada zeolit sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon

Adsorben	Jumlah Cd (II) ter desorpsi (%)		
	Akuades	HCl	Na ₂ EDTA
Zeolit	0,41	64,82	30,45
Zeolit termodifikasi ditizon	0,22	40,63	22,15

Berdasarkan Tabel 7, menunjukkan hasil desorpsi pada zeolit dan zeolite termodifikasi ditizon. Hasil yang didapatkan pada desorpsi didapatkan HCl lebih besar dibandingkan dengan akuades dan Na₂EDTA dan akuades, hal itu dikarenakan ikatan yang terjadi saat HCl mendesorpsi ion logam Cd²⁺ adalah ikatan secara kimia sehingga desorpsi menggunakan HCl akan cenderung lebih besar. Hal itu didukung dengan data kinetika adsorpsi yang mengikuti model kinetika adsorpsi pseudo-orde dua dengan isotherm mengikuti model isotherm langmuir, sehingga ikatan yang terjadi akan melibatkan ikatan secara kimia, disisi lain ion H⁺ pada HCl dapat memprotonasi gugus fungsional pada adsorben zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon, sehingga akan menimbulkan pertukaran ion antra H⁺ dengan ion logam Cd²⁺, sehingga Cd²⁺ yang awalnya berikatan dengan adsorben akan mendesorpsi lebih banyak. Namun plarut HCl ini tidak disarankan dalam skala besar, dikarenakan bahaya dari cemaran pelarut HCl sendiri yang saat terionisasi akan melepaskan Ion Cl⁻ sebagai agen pengoksidasi yang dapat menimbulkan racun atau bagi lingkungan.

Hasil desorpsi dengan menggunakan akuades, HCl, dan Na₂EDTA berturut-turut adalah 0,41; 64,82; dan 30,45%. Sedangkan pada zeolit termodifikasi ditizon sebesar 0,15; 39,14; dan 20,43. Berdasarkan hasil tersebut dapat diketahui bahwa proses desorpsi pada zeolit sintesis lebih besar dibandingkan dengan zeolit termodifikasi ditizon, hal ini menunjukkan ikatan yang terjadi pada zeolit termodifikasi ditizon lebih kuat dibandingkan dengan zeolit sintesis.

Hal tersebut sesuai dengan konsep HSAB (Hard and Soft Acids and Base) yang menunjukkan bahwa ditizon merupakan basa lunak, sedangkan Cd merupakan kelompok asam lunak sehingga ikatan yang timbul lebih besar dibandingkan dengan zeolit sintesis. Hal tersebut sesuai dengan hasil isotherm yang mengikuti pola Langmuir dengan nilai kapasitas maksimum zeolit ditizon lebih besar dibandingkan zeolit sintesis sehingga ketersediaan sisi aktif yang ada.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat diambil kesimpulan hasil uji menggunakan XRF, FTIR, dan XRD menunjukkan abu dasar mengandung kuarsa dan mulit (Si/Al=9,7). Produk dari peleburan secara hidrotermal menunjukkan adanya serapan IR spesifik zeolit, yaitu gugus -NH dan -SH, serta ditemukan adanya gugus mirip ditizon pada hasil IR zeolit termodifikasi ditizon. Karakterisasi menggunakan XRD menunjukkan telah terbentuk zeolit dengan struktur menyerupai zeolit X, zeolit A, zeolit sodalit, zeolit Na-P, dan masih terdapat sedikit kuarsa serta ditemukan adanya difaktogram dari ditizon, serta hasil GSA menunjukkan penambahan ditizon pada zeolit menyebabkan penurunan luas permukaan spesifik zeolit. Kondisi optimum adsorpsi logam cd(II) tercapai pada pH 6, waktu 60 menit, konsentrasi 20 mg/L, dan suhu 40 oC untuk zeolit, dan pH 6, waktu 80 menit, konsentrasi 10 dan suhu 60 oC. Kinetika adsorpsi mengikutimodel pseudo orde kedua dengan nilai linearitas >0,99 dengan nilai konstanta laju untuk zeolit sintesis sebesar -0,97 g/mg.min⁻¹ dan zeolit termodifikasi ditizon sebesar 0,0291 g/mg.min⁻¹. Keseimbangan adsorpsi logam Cd(II) mengikuti model isotherm langmuir dengan kapasitar

adsorpsi sebesar 1,19 mg/g pada zeolit sintesis dan 2,35 mg/g pada zeolit termodifikasi ditizon. desorpsi logam Cd(II) pada zeolit sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon terbesar didapatkan pada pelarut HCl dengan nilai persen desorpsi 64,82% pada zeolit sintesis dan 39,14 pada zeolit termodifikasi ditizon.

DAFTAR PUSTAKA

- Agustiningtyas, Z. (2012). Optimisasi adsorpsi ion Pb(II) menggunakan zeolit alam termodifikasi ditizon. *Skripsi*, Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Atkins, P.W. (1999). *Kimia fisika jilid 1 edisi keempat*. Jakarta: Erlangga.
- Atminingsih, H. (2009). Sintesis zeolit dari abu dasar batubara dengan metode hidrotermal langsung. *Tesis*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Azizah, M. & Maslahat, M. (2021). Kandungan logam berat Timbal (Pb), Kadmium (Cd), dan Merkuri (Hg) di dalam tubuh ikan wader (*Barbodes binotatus*) dan air sungai Cikaniki, Kabupaten Bogor. *LIMNOTEK: Perairan Darat Tropis di Indonesia*, 28(2), 83-93. <http://dx.doi.org/10.14203/limnotek.v28i2.331>
- Chang, R. (2005). *Kimia dasar konsep-konsep inti edisi ketiga*. Jakarta: Erlangga
- Flanigen, E.M., Khatami, H., Szymanski, H.A. (1971). Infrared structural studies of zeolite framework, molecular sieves zeolite-1. *American Society Advanced in Chemistry Series*, 102, 201-227. <http://dx.doi.org/10.1021/ba-1971-0102>
- Flanigen, E.M., Van Bekkum, H., Jansen, J.C. (1991). *Introduction to zeolite science and practice, studies in surface science and catalysis*. English: Elsevier Science Publishers.
- Ismarti, Ramses, Amelia, F., & Suheryanto. (2017). Studi kandungan logam berat pada tumbuhan di perairan Batam, Kepulauan Riau. *Jurnal Dimensi*, 6(1), 1-11. <https://doi.org/10.33373/dms.v6i1.543>
- Kusumawardani, R., Zaharah, T. A., & Destiarti, L. (2018). Adsorpsi Kadmium(II) menggunakan adsorben selulosa ampas tebu teraktivasi asam nitrat. *Jurnal Kimia Khatulistiwa*, 7(3), 75-83. Retrieved from <https://jurnal.untan.ac.id/index.php/jkkmpipa/article/view/26649>
- Maulana, A. Y., Widodo, N. T., & Panggabean, S. (2019). Ekstraksi ion logam Cd(II) menggunakan adsorben dari abu sekam padi termodifikasi ditizon. *Prosiding Seminar Kimia*, 11-16. Retrieved from <http://jurnal.kimia.fmipa.unmul.ac.id/index.php/prosiding/article/view/852>
- Mudasir, Raharjo, G., Tahir, I., & Wahyuni, E. (2008). Immobilization of dithizone onto chitin isolated from prawn seawater shells (*P. merguensis*) and its preliminary study for the adsorption of ion Cd(II). *Journal of Physical Science*, 19(1), 63-78.
- Mudasir, Siswanta, D. & Ola, P. D. (2007). Adsorption characteristics of Pb(II) and Cd(II) ions on dithizone loaded natural zeolite. *Journal of Ion Exchange*, 18(4), 564-569. <https://doi.org/10.5182/jaie.18.564>
- Nazriati, Isma, R., Fauziatul, F., & Adrian, N. (2019). Adsorpsi ion cadmium menggunakan silica xerogel berbasis abu bagasse. *Jurnal Cis-Trans: Jurnal Kimia dan Terapannya*, 3(1), 10-16. <http://dx.doi.org/10.17977/um0260v3i12019p010>
- Ojha, K., Pradhan, N. C., & Samanta, A. N. (2004). Zeolit from fly ash: synthesis and characterization. *Bulletin of Materials Science*, 27, 555-564. <https://doi.org/10.1007/BF02707285>
- Oscik, J. (1982). *Adsorption*. England: Ellis Harwood Limited.
- Sidiq, A. L. & Yulianto, A. (2017). Adsorpsi logam berat pada air sungai Kaligarang menggunakan campuran zeolit dan pasir silica. *Jurnal Fisika*, 7(1), 16-20. Retrieved from <https://journal.unnes.ac.id/nju/index.php/jf/article/view/13364>
- Sirait, F. E. T. (2022). Dampak revolusi industry 4.0 pada industry teknologi komunikasi di Indonesia: Peluang dan tantangan. *Jurnal Penelitian dan Pengembangan Sains dan Humaniora*, 6(1), 132-139. Retrieved from <https://ejournal.undiksha.ac.id/index.php/JPPSH/article/view/28153>

- Sriyanti, Azmiyawati, C. & Taslimah. (2005). Adsorpsi kadmium(II) pada bahan hibrida tiol-silika dari abu sekam padi. *Jurnal Kimia dan Pendidikan Kimia*, 8(2), 48-54. <https://doi.org/10.14710/jksa.8.2.48-54>
- Suardana, I. N. (2003). Optimalisasi daya adsorpsi zeolit terhadap ion chrom (III). *Jurnal Penelitian dan Pengembangan Sains dan Humaniora*, 2(1), 17-33
- Sutarno, Arryanto Y., dan Budhyantoro, A., (2004). Sintesis faujasite dari abu layang batubara: Pengaruh refluks dan penggerusan abu layang batubara terhadap kristalinitas faujasite. *Jurnal Matematika dan Sains*, 9(3), 285-290.
- Sutrisno, A. (2018). Revolusi industry 4.0 dan berbagai implikasinya. *Jurnal Tekno Mesin*, 5(1), 5-7. Retrieved from <https://ejournal.unsrat.ac.id/index.php/jtmu/article/view/33027>
- Syaputra, M. D., Sabar, Pradhana, A., & Syamsuri. Analisis pengaruh revolusi industry terhadap manusia dan lingkungan ditinjau dari perspektif maqashid syariah. *Jurnal of Islamic Economic*, 2(1), 1-2. Retrieved from <https://jurnal.iainponorogo.ac.id/index.php/joie/article/view/3987>