

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

Ahmad Zakaria¹, Eti Rohaeti¹, Irmanida Batubara², Sutisna³ dan
Yustinus Purwamargapratala³

¹Laboratorium Instrumentasi, Akademi Kimia Analisis Bogor
Jl. Ir. H. Juanda No. 7, Bogor 16122

²FMIPA - IPB

Kampus IPB Darmaga, Bogor

³Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan
e-mail: alifrahmatulalam@yahoo.com

ABSTRAK

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

Tujuan penelitian ini adalah membuat zeolit sintetis dari abu terbang batu bara melalui reaksi hidrotermal dan mengaplikasikannya sebagai adsorben ion logam Cu(II) serta menentukan kapasitas adsorpsinya. Hasil karakterisasi zeolit sintetis menggunakan *X-Ray Diffractometer (XRD)* diketahui telah terbentuk zeolit Na-PI dan hidroksisodalit. Hasil uji kapasitas tukar kation untuk zeolit sintetis lebih besar 14 kali dibandingkan abu terbang. Hasil karakterisasi parameter volume pori, luas permukaan dan diameter pori zeolit sintetis dan abu terbang berturut-turut adalah 1483 mL/g dan 4660 mL/g; 1.79 m²/g dan 2.41 m²/g; serta 33 Å dan 77 Å. Studi optimasi menggunakan sistem adsorpsi tumpak dengan metode *central composite design* dengan 3 parameter, meliputi waktu kontak, pH dan konsentrasi adsorben. Kondisi optimum proses adsorpsi untuk abu terbang dan zeolit sintetis berturut-turut adalah waktu kontak 83 menit dan 58 menit; pH 5,5 dan pH 4; dan konsentrasi adsorbent 150 mg/50 mL dan 90 mg/50 mL. Model *Langmuir* lebih sesuai untuk proses kesetimbangan adsorpsi isotermal. Kapasitas adsorpsi optimum untuk adsorben abu terbang batu bara dan zeolit sintetis adalah 4,11 mg/g dan 60,97 mg/g.

Kata kunci: Abu terbang, Zeolit sintetis, Reaksi hidrotermal, *Central composite design*, Model *Langmuir*, Adsorpsi isotermal, Kapasitas adsorpsi

ABSTRACT

ADSORPTION Cu(II) USING BY SYNTHETIC ZEOLITE DERIVED FROM FLY ASH OF COAL. The aims of this research are to synthesize the synthetic zeolite derived from fly ash of coal using hydrothermal reaction and to apply it as an adsorbent of Cu²⁺ to determine its adsorption capacity. The result using X-ray Diffraction (XRD) showed that zeolite NaPI and Hydroxysodalite has been formed. The cation exchange capacity was 14 fold higher than that of fly ash. The result of characteristic of pore volume, surface area, and diameter of the zeolite synthetic were 1483 mL/g ; 1.79 m²/g ; 33 Å and for fly ash were 4660 mL/g; 2.41 m²/g ; 77 Å, respectively. Optimization studies of adsorption process was performed using batch system and calculated by central composite design method with three parameters are pH, contact time and concentration of adsorbent. The optimum condition for adsorption process for fly ash and synthetic zeolite were found at pH 5.5 and 4, contact time of 83 and 58 minutes, and adsorbent concentration of 150 and 90 mg/50 mL solution, respectively. The Langmuir models fits best with the equilibrium isotherm adsorption. The optimum fly ash and zeolite synthetic adsorption capacities were 4.11 mg/g and 60.97 mg/g respectively.

Keywords: Fly ash, Synthetic zeolite, Hydrothermal reaction, Central composite design, Langmuir models, Isotherm adsorption, Adsorption capacities

PENDAHULUAN

Logam berat seperti merkuri, kadmium, kromium, tembaga, zink, timbel, besi dan nikel merupakan contoh kontaminan yang memiliki potensi merusak sistem fisiologi dan biologis manusia, jika melewati tingkat toleransi. Logam tembaga banyak dihasilkan antara lain

oleh industri pelapisan logam (*plating*), pencampuran logam (alloy) dan baja, pewarna dan cat [1].

Beberapa metode perlakuan untuk mengolah ion logam berat dalam limbah industri telah dilaporkan dalam penelitian sebelumnya [1-3]. Diantara metode tersebut

adalah netralisasi, presipitasi, pertukaran ion, biosorpsi dan adsorpsi. Untuk konsentrasi ion logam yang rendah, proses adsorpsi merupakan metode yang direkomendasikan untuk *removal* ion logam tersebut.

Beberapa penelitian tentang metode adsorpsi telah dilakukan menggunakan material dasar diantaranya adalah kaolin [2], *Neem Sawdust* [4], *Sargassum* [5] dan *Fly ash* [6-10].

Abu terbang batu bara merupakan limbah padat yang dihasilkan pembangkit listrik yang menggunakan batu bara sebagai bahan bakarnya. Abu terbang batu bara memiliki komponen utama Silika (SiO_2), alumina (Al_2O_3) dan besi oksida (Fe_2O_3). Ukuran partikel abu terbang dapat lebih kecil dari 75 mikron, sedangkan kerapatannya mencapai 2100 kg/m^3 hingga 3000 kg/m^3 dan luas area spesifiknya mencapai $170 \text{ m}^2/\text{Kg}$ hingga $10000 \text{ m}^2/\text{Kg}$. Berdasarkan karakteristik sifat fisika dan komposisi kimia abu terbang maka abu terbang memiliki potensi yang besar untuk dijadikan adsorben logam berat, seperti yang telah dilakukan peneliti sebelumnya untuk menjerap ion Cadmium [11]. Untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi abu terbang dalam menjerap logam berat maka dilakukan proses modifikasi menjadi zeolit sintetis.

Pada percobaan ini material abu terbang yang dikonversi menjadi zeolit mengacu pada penelitian sebelumnya [7] dan menggunakan kondisi terbaik yang telah diperoleh pada penelitian tersebut. Tahapan percobaan meliputi proses *ageing*/pencampuran abu terbang dengan NaOH 5M pada suhu 47°C selama 48 jam dan proses reaksi *hidrotermal* pada suhu 140°C selama 48 jam. Abu terbang dan abu terbang yang dimodifikasi menjadi zeolit sintetis tersebut selanjutnya akan dijadikan adsorben logam berat Cu(II)

Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi abu terbang batu bara yang dimodifikasi menjadi zeolit sintetis dalam menjerap ion logam Cu(II) pada kondisi optimum.

METODE PERCOBAAN

Tahapan percobaan terdiri dari pembuatan material zeolit, uji pendahuluan, karakterisasi, dan aplikasi sampel adsorben sebagai penjerap logam berat Cu(II) dengan metode *batch* adsorption. Untuk aplikasi terdiri dari 2 rangkaian percobaan. Pertama, penentuan kondisi optimum percobaan dengan metode *Central Composite Design*, dan percobaan adsorpsi isotermal

Pembuatan Zeolit dari Abu Terbang Batu Bara

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

larutan 47°C selama 48 jam. Wadah yang dipergunakan menggunakan teflon dan harus dalam keadaan tertutup, kemudian setelah proses *ageing*/pencampuran selesai, dilanjutkan dengan proses hidrotermal dengan menempatkan wadah reaktor di dalam oven pada suhu 140°C selama 48 jam. Setelah itu sampel dibilas dengan air suling hingga filtratnya memiliki pH 9 hingga pH 10 dan selanjutnya sampel tersebut dikeringkan pada suhu 90°C selama 12 jam, lalu dimasukkan ke dalam wadah plastik bertutup dan siap dikarakterisasi dan dijadikan adsorben.

Uji Pendahuluan dan Karakterisasi

Pada sampel abu terbang dan zeolit sintetis dilakukan uji pendahuluan dengan parameter kadar air (SNI 1995), adsorpsi terhadap iod (SNI 1995), dan kapasitas tukar kation [12]. Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan instrumen *Scanning Electron Microscope (SEM-EDAX)* untuk melihat morfologi permukaan dan komposisi sampel, Difraksi sinar-X (*XRD*) untuk mengetahui pola difraktogram dan derajat kristalinitas sehingga dapat diketahui terbentuk tidaknya material zeolit. Selain itu dilakukan pengukuran luas permukaan, volume pori, dan rata-rata diameter pori dengan menggunakan metode *Brunauer Emmett Teller (BET)*.

Penentuan Kondisi Optimum Percobaan

Percobaan dilakukan pada kondisi suhu kamar dan digunakan *shaker* dengan kecepatan 150 rpm sedangkan 3 parameter bebas, yaitu pH, waktu kontak, dan konsentrasi adsorben divariasikan secara simultan. Metode yang digunakan adalah *Central Composite Design (CCD)*, rentang pH 2 hingga pH 6, waktu 5 menit hingga 90 menit dan konsentrasi adsorben $30 \text{ mg}/50 \text{ mL}$ hingga $150 \text{ mg}/50 \text{ mL}$. Pengolahan data menggunakan *CCD* dihasilkan 20 perlakuan percobaan. Percobaan optimasi menggunakan konsentrasi awal adsorbat Cu^{2+} 80 mg/L untuk adsorben zeolit sintetis dan $2,5 \text{ mg/L}$ untuk adsorben abu. Prosedur percobaan dilakukan dengan cara sejumlah 50 mL larutan adsorbat Cu^{2+} dengan pH tertentu ditambahkan ke dalam erlenmeyer 100 mL yang telah berisi sejumlah adsorben dengan bobot tertentu. Larutan tersebut digoyang dengan kecepatan 150 rpm selama waktu yang telah ditentukan lalu disaring dan filtratnya diukur menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

Penentuan Isoterm Adsorpsi

Percobaan ini dilakukan dengan cara larutan adsorbat Cu(II) dengan konsentrasi 50 mg/L , 60 mg/L , 70 mg/L , 80 mg/L , 90 mg/L , 100 mg/L , 110 mg/L , 120 mg/L , 130 mg/L dan 150 mg/L (pH optimum), masing-masing dipipet sebanyak 50 mL dan dimasukkan

ke dalam *erlenmeyer* 100 mL. Larutan adsorbat tersebut ditambahkan adsorben zeolit sintetis (bobot optimum), kemudian di goyang (*agitate*) dengan *shaker* pada kecepatan 150 rpm selama waktu optimum. Selanjutnya didiamkan sebentar dan disaring dengan kertas saring *Whatman* 42 dan filtrat diukur menggunakan SSA. Untuk percobaan isoterm adsorpsi adsorben abu terbang batu bara menggunakan variasi konsentrasi 4 mg/L, 6 mg/L, 8 mg/L, 10 mg/L, 12 mg/L, 14 mg/L, 16 mg/L, 20 mg/L, 24 mg/L, dan 28 mg/L Cu(II).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengujian Pendahuluan dan Karakterisasi

Pengujian pendahuluan zeolit sintetis dan abu terbang batu bara sebagai bahan dasar dilakukan untuk parameter kadar air dan daya serap terhadap iodin. Zeolit sintetis dan abu terbang batu bara memiliki kadar air 1,16% dan 0,13%. Kadar air abu terbang relatif lebih kecil dibandingkan zeolit sintetis, karena abu terbang merupakan sisa pembakaran batu bara yang menggunakan suhu sangat tinggi sedangkan zeolit sintetis proses pengeringannya menggunakan suhu pemanasan 90 derajat celsius dan waktu pemanasan 12 jam, sehingga diduga kandungan air kristal yang terjepit di dalam pori masih ada. Hasil uji parameter daya serap terhadap iod untuk zeolit sintetis dan abu terbang batu bara secara berturut-turut adalah 1,88 mg/g dan 1,84 mg/g. Nilai ini jika dibandingkan dengan standar karbon aktif 750 mg/g (SNI 1995) sangat kecil sekali karena diameter pori dan luas permukaan karbon aktif lebih besar dibandingkan abu terbang batu bara. Untuk data uji pendahuluan dan karakterisasi dapat dilihat pada Tabel 1.

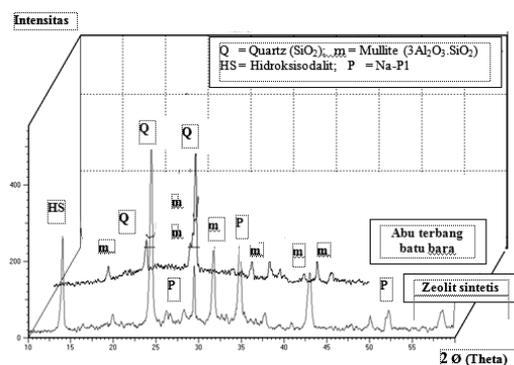
Untuk mengetahui kemampuan kapasitas tukar kation abu terbang dan zeolit sintetis maka dilakukan percobaan KTK menggunakan metode kompleksimetri bisethylenediamine untuk membentuk kompleks $[Cu(en)_2]^{2+}$ [12]. Hasil pengujian KTK abu terbang, zeolit sintetis dan zeolit alam Lampung sebagai pembanding diperoleh data secara berturut-turut adalah 31,36 meq/100 g, 439,70 meq/100 g, dan 312,26 meq/100 g. KTK zeolit sintetis lebih besar dibandingkan dengan zeolit alam Lampung terutama jika dibandingkan dengan abu terbang yang mengalami peningkatan 14 kali.

Tabel 1. Data parameter uji pendahuluan dan karakterisasi

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

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

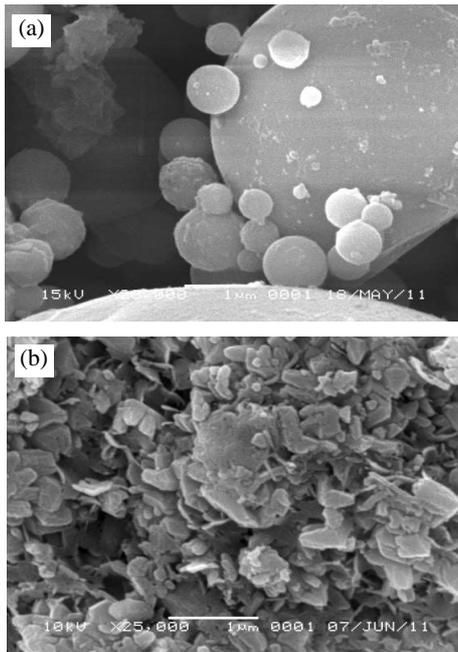
Abu Terbang		Zeolit Sintetis		
Puncak 2θ	Intensitas Relatif	Puncak 2θ	Produk	Intensitas Relatif
16,43	11	14,08	HS	46
20,85	24	24,45	Q	100
26,30	29	29,49	Na-P1	29
26,62	100	31,74	M	38
33,19	18	34,81	Na-P1	39
35,29	14	42,95	M	27
40,87	19	52,24	Na-P1	12



Gambar 1. Pola difraktogram zeolit sintetis dan abu terbang batu bara

Proses karakterisasi kedua adsorben menggunakan instrumen *X-Ray Diffractometer (XRD)* dengan kondisi pengukuran pada rentang sudut 2θ sebesar 10-60. Berdasarkan informasi dari *basic data process XRD* diperoleh 7 puncak utama yang memiliki intensitas lebih dari 10% (Tabel 2). Abu terbang batu bara didominasi oleh mineral *mullite* $Al_6Si_2O_{13}$ dan *quartz* SiO_2 karena terbentuk 2 puncak utama pada sudut 2θ sekitar 26,62 untuk *quartz* dan 26,30 untuk *mullite*. Hasil ini memperkuat penelitian yang telah dilakukan sebelumnya [7]. Berdasarkan Gambar 1 diperoleh 7 puncak utama pada sudut 2θ yang berbeda dengan puncak difraktogram abu terbang batu bara. Sehingga dapat dipastikan sudah terjadi pembentukan mineral baru yang berbeda dari material dasarnya, yaitu Zeolit NA-P1 dan Hidroksisodalit(HS) (Tabel 2). Pembentukan material baru ini ternyata menaikkan derajat kristalinitas menjadi 97,17% dibandingkan material dasarnya abu terbang, yaitu 36,86%. Peningkatan derajat kristalinitas zeolit sintetis yang cukup besar, mengindikasikan struktur mineral baru tersebut lebih teratur dibandingkan abu terbang.

Abu terbang dan zeolit sintetis dikarakterisasi juga menggunakan *Scanning Electron Microscope (SEM)* untuk melihat tekstur permukaan adsorben dan bentuk kristal. Abu terbang memiliki tekstur permukaan halus dan bentuk kristal bulat (*cenosphere*) dan zeolit sintetis tekstur permukaannya kasar dan bergelombang, dan membentuk kristal kotak tidak beraturan (Gambar 2). Komposisi abu terbang batu bara dan zeolit dianalisis



Gambar 2. Morfologi permukaan Abu terbang batu bara dan zeolit sintetis (a). Abu terbang perbesaran 20000x dan (b). Zeolit sintetis Perbesaran 25000x

menggunakan SEM-EDAX dengan hasil berturut-turut didominasi oleh atom O sebesar 51,87% dan 60,68% ; Si 15,80% dan 10,10%; dan Al 12,35% dan 10,67%, serta Cu 0,46% dan 0,42%.

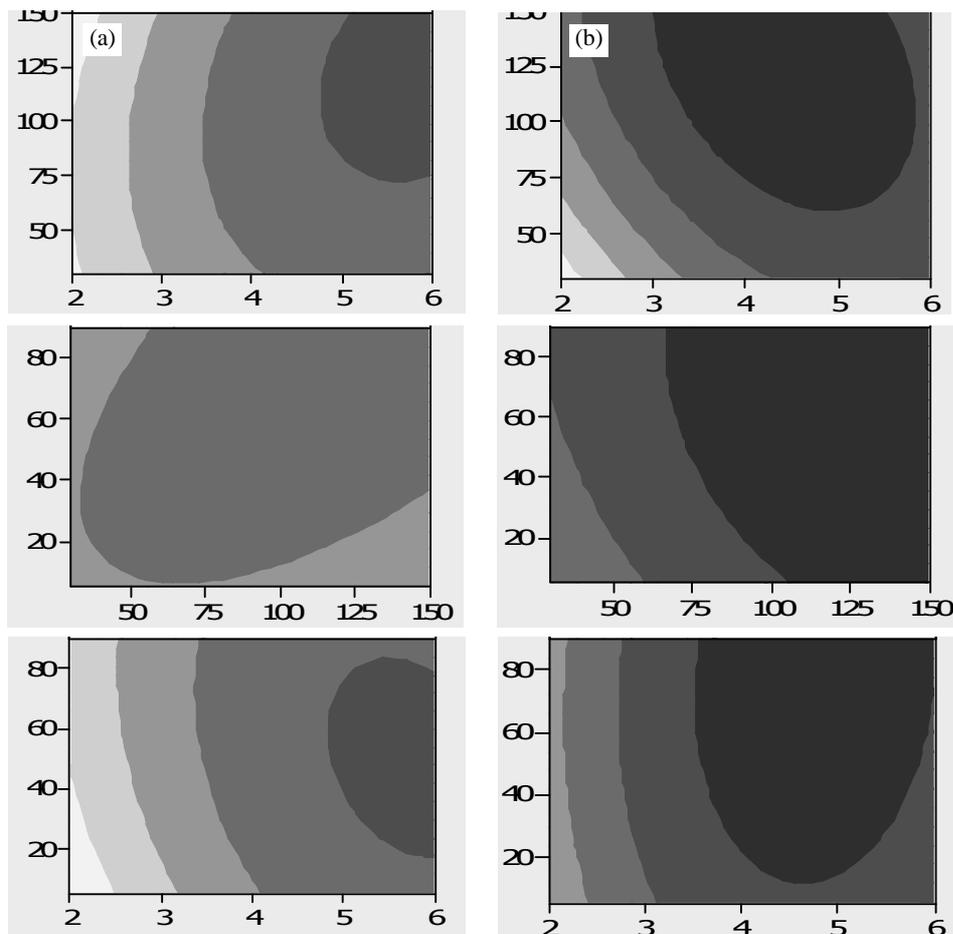
Penentuan Kondisi Optimum Percobaan

Tahap pertama percobaan adsorpsi adalah menentukan kondisi optimum adsorpsi menggunakan *Response Surface* dengan metode *Central Composite Design* (Gambar 3). Dari hasil optimasi adsorben abu terbang dan zeolit sintetis diperoleh kondisi optimum berturut-turut pada pH adsorbat 5,5 dan 4 waktu kontak 83 menit dan 58 menit serta konsentrasi adsorben 150 mg/50mL dan 90 mg/50 mL.

Adsorpsi Isotermal

Dari data pada Tabel 3 dapat diketahui pola kenaikan pH kesetimbangan/akhir selaras dengan peningkatan %efisiensi adsorpsi tetapi berbanding terbalik dengan kapasitas adsorpsi.

Nilai kapasitas adsorpsi optimum adsorben abu terbang batu bara menurut model Langmuir 4,11 mg/g



Gambar 3. Kontur plot efisiensi adsorpsi Cu(II) oleh abu terbang dan zeolit sintetis pada ragam bobot, waktu dan pH (a). Abu terbang dan (b). Zeolit sintetis

dan 60,97 mg/g untuk adsorben zeolit yang berarti telah mengalami peningkatan kapasitas adsorpsi hampir 15 kali lipat. Kapasitas adsorpsi optimum menurut model *Freundlich* untuk abu terbang batu bara dan zeolit sintetis berturut-turut adalah 2,71 mg/g dan 40,36 mg/g. Peningkatan kapasitas adsorpsi menurut model *Freundlich* relatif sama jika dibandingkan dengan persamaan *Langmuir*, tetapi nilai kapasitas adsorpsi model *Freundlich* memiliki bias yang lebih besar terhadap kapasitas adsorpsi percobaan dibandingkan dengan model *Langmuir*.

Proses adsorpsi pada dasarnya merupakan proses kesetimbangan dan ditinjau dari faktor pemisahannya R_L maka zeolit sintetis dan abu terbang batu bara berturut-turut memiliki nilai 0,019 hingga 0,002 dan 0,137 hingga 0,022, berarti proses adsorpsi mudah terjadi karena nilai R_L berada pada $0 < R_L < 1$. Hal ini merupakan faktor yang sangat menguntungkan jika digunakan sebagai adsorben [13].

KESIMPULAN

Dari hasil percobaan yang dilakukan diperoleh beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Zeolit sintetis yang dihasilkan adalah zeolit Na-P1
2. Abu terbang batu bara dan zeolit sintetis berpotensi besar dijadikan adsorben
3. Kondisi optimum adsorpsi Cu^{2+} oleh adsorben abu terbang dan zeolit sintetis tercapai pada pH 5,5 dan 4, konsentrasi adsorben 150 mg/50 mL dan 90 mg/50 mL serta waktu kontak 83 menit dan 58 menit dengan perolehan %efisiensi lebih dari 90%
4. Proses adsorpsi Cu^{2+} oleh kedua adsorben mengikuti model isothermal *Langmuir*
5. Kapasitas adsorpsi Cu^{2+} oleh zeolit sintetis lebih besar 15 kali dibandingkan dengan abu terbang

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis ucapkan kepada Ibu Dr. Eti Rohaeti, MS, Ibu Dr. Irmanida Batu bara, M.Si. dan Bapak Drs. Sutisna, DEA selaku pembimbing. Terima kasih juga penulis sampaikan kepada Direktur Akademi Kimia Analisis Bogor yang dan kepada semua pihak yang telah membantu dalam penulisan karya ilmiah ini. Semoga karya ilmiah ini bermanfaat.

DAFTARACUAN

- [1]. SARKAR B., XI Y., *Journal of Hazardous Materials*, **183** (2010) 87-97
- [2]. GUPTA S.S., BHATTACHARAYYA G.K., *Journal of Environmental Management*, **87** (2008) 46-58
- [3]. FAN Y. et al., *Journal of Hazardous Materials*, **160** (2008) 655-66
- [4]. VINODHINI V, DAS N., *American-Eurasian Journal of Scientific Research*, **4**(4) (2002) 324-329
- [5]. BARKHODAR B., GHIASHHEDDIN M., *Iranian J. Environmental Health Science Eng.*, **1**(2) (2004) 58-64.
- [6]. HUI K.S., CHAO C.Y.H., KOT S.C., *Journal of Hazardous Materials*, **B 127** (2005) 89-101
- [7]. MUSYOKAN.M. et al., Removal of Toxic Elements From Brine Using Zeolit Na-P1 Made From A South African Coal Fly Ash, *Proceedings, Pretoria South Africa*, (2009)
- [8]. JHA V.K., NAGAE M., MATSUDA M., MICHICHIRO M., *Journal of Environmental Management*, **90** (2009) 2507-2514
- [9]. QIU W. & ZHENG Y., *Chemical Engineering Journal*, **145** (2009) 483-488
- [10]. KOUKOUZAS N., VASILATOS C., ITSKOS G., MITSIS I., MOUTSATSOU A., *Journal of Hazardous Materials*, **173** (2010) 581-588
- [11]. BENDIYASA I.M., ASTUTI R.O., SETIAWAN D.M., Penggunaan Fly Ash Sebagai Adsorben Dalam Pemungutan Logam Cd(II) Dari Air Limbah Simulasi: Studi Kesetimbangan, *Laporan Penelitian Laboratorium Teknologi Kimia Umum, Jurusan Teknik Kimia. Fakultas Teknik, Universitas Gajah Mada*, (2004)
- [12]. BERGAYA F., VAYER M., *Applied Clay Science*, **12** (1997) 275-280
- [13]. HO Y.S., *Water Research*, **34** (2003) 2323-2330
- [14]. MANAHAN S.E., *Toxicological Chemistry and Biochemistry*, 3rd Edition, *Lewis Publishers, Washington*, (2003)
- [15]. SUTARNO, Sintesis, Karakterisasi dan aplikasi MCM-41, Di dalam: ARYANTO Y, editor, *Material Canggih; Rekayasa Material Berbasis Sumber Daya Alam Silika-Alumina, Kelompok Minat Kimia Material Universitas Gajah Mada*, (2009) 83-116