



## Adsorpsi Ion Mn(II) Pada Zeolit yang Disintesis dari Abu Dasar Batubara Termodifikasi Ditizon

Riandy Putra<sup>1\*</sup>, Khamidinal<sup>1</sup>, dan Didik Krisdiyanto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Kimia, FST, UIN Sunan Kalijaga, Jl. Marsda Adisucipto No. 1 Yogyakarta 55281.

\*E-mail: riandy.putra@ymail.com

### Abstract

Adsorption characteristic of Mn(II) on zeolite synthesized from bottom ash with alkaline hydrothermal conditions loaded with dithizone have been examined. The parameters studied includes effect of pH, contact time, initial concentrations and temperature of Mn(II) by batch experiments. The raw and modified samples were characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (XRD), Fourier transformation infra red (FT-IR) and Surface area analyzer (SAA) and used for the removal of Mn(II) from aqueous solution. This research shows Si and Al contents of the bottom ash analysed by XRF spectrometry dominant were used for the alkaline hydrothermal conversion of the bottom ash compounds into zeolite with range  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio obtained from 1 to 5. The results of XRD and FTIR showed that the activation with reflux of bottom ash by alkali hydrothermal process can produce a material which has a similar structure zeolite (zeolite-like). Hydrothermal product consists of a mixture of zeolite (zeolite Y, zeolite Na-P and zeolite X) and sodalite crystals at temperatures of 100 °C for 24 hours. Hydrothermal product showed specific IR absorption zeolite at wavenumber 300-1250  $\text{cm}^{-1}$  and zeolite modified dithizone showed absorption -NH and -SH at wavenumber 1496,76 and 2461,17  $\text{cm}^{-1}$ . The results SAA showed that with addition dithizone lowering the specific surface area of zeolite from 160,262  $\text{m}^2/\text{g}$  to 69,609  $\text{m}^2/\text{g}$ . Results of study show that adsorption of Mn(II) reaches its maximum values at pH 6 for zeolite and pH 8 for zeolite modified dithizone, respectively. 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  $0,014 \text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$  and for the zeolite modified dithizone  $0,0204 \text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ . Based on the Langmuir equation, the maximum adsorption capacity ( $q_{\text{max}}$ ) synthetic zeolite of  $2,63 \times 10^{-4} \text{mol}/\text{g}$  and zeolite modified dithizone  $2,88 \times 10^{-4} \text{mol}/\text{g}$ . Adsorption equilibrium constant for the synthetic zeolite 0,742 mg/L and for zeolite modified dithizone 2,625 mg/L. The negative  $\Delta H$  and  $\Delta S$  indicate an exothermic and spontaneous process. But value of  $\Delta G$  is positive, which indicates that the reaction is not spontaneous. So, adsorption using two adsorbents takes place spontaneously at a lower temperature. In general, the ability of dithizone-loaded zeolite to adsorb Mn(II) is better than does the unmodified one.

**Keywords:** Bottom ash, zeolite, hydrothermal, dithizone.

### Pendahuluan

Abu batubara merupakan materi sisa yang ada setelah semua materi yang dapat bakar (*flameable*) pada batubara telah habis terbakar (Hessley, dkk. 1986). Abu dasar memiliki kandungan Si dan Al yang cukup banyak sehingga abu dasar dapat digunakan sebagai bahan dasar pembuatan zeolit. berdasarkan proses pembentukannya, zeolit digolongkan menjadi dua yaitu zeolit alam dan zeolit sintesis.

Zeolit merupakan suatu mineral aluminosilikat dengan struktur kristal yang terdiri dari tiga komponen yaitu kation yang dapat dipertukarkan, kerangka aluminosilikat dan air (Hamdan, 1992). Menurut penelitian yang dilakukan oleh Yanti (2009), metode peleburan abu dasar diikuti proses hidrotermal menunjukkan bahwa terbentuknya zeolit A menghasilkan kristalinitas dan kemurnian lebih tinggi dibandingkan hidrotermal langsung abu dasar dengan masih adanya karbon (Atminingsih, 2009). Chang dan Shih (2000) membandingkan metode hidrotermal langsung dan menyimpulkan metode peleburan diikuti proses hidrotermal sebagai metode terpercaya untuk sintesis zeolit tertentu dari abu layang. Sehingga, pada penelitian ini akan digunakan metode peleburan alkali diikuti proses reaksi hidrotermal untuk mentransform abu dasar menjadi zeolit. Untuk meningkatkan kemampuan zeolit sebagai adsorben maka perlu dilakukan modifikasi.

Beberapa metode yang sering digunakan yaitu memodifikasi sifat permukaan zeolit dan pencucian menggunakan asam (Wang dan Peng, 2010). Pencucian menggunakan asam akan menghilangkan pengotor yang terdapat pada porizeolit sehingga permukaan pori zeolit akan menjadi lebih luas (Kurama, dkk. 2002). Modifikasi lain adalah dengan menggunakan berbagai macam ligan untuk meningkatkan kapasitas retensi dan selektivitasnya. Ditizon (1,5-difeniltiokarbazon) merupakan ligan yang sensitif dan spesifik karena mengandung banyak atom donor N, gugus -NH serta -SH yang sangat spesifik untuk berperan sebagai donor pasangan elektron membentuk khelat dengan adsorben dalam mengadsorpsi ion logam transisi termasuk Pb, Cd dan Hg (Marczenko, 1986). Penelitian mengenai zeolit termodifikasi ditizon telah banyak dilaporkan salah satunya, Mudasir dan Siswanta (2007) meneliti tentang karakterisasi adsorpsi ion Pb(II) dan Cd(II) menggunakan zeolit alam termodifikasi ditizon. Dalam penelitian tersebut, kemampuan zeolit alam termodifikasi ditizon dalam menyerap dua logam lebih baik daripada zeolit alam tidak dimodifikasi. Mahmoud dkk., (2010) menggunakan alumina yang dikembangkan dengan adsorpsi permukaan ditizon untuk menyerap ion logam Pb dan ion logam lain. Adsorpsi ion logam Pb menggunakan agen pengkelat



ditizon juga telah dilakukan oleh Putra dan Mahmudah (2010) dengan adsorben amberlite XAD-16. Yu dkk., (2011) menggunakan silika gel yang dimodifikasi dengan ditizon untuk *online* prakonsentrasi ion logam Cu. Sedangkan Anaraki dkk., (2014) menggunakan nanopartikel Klinoptilolit oleh surfaktan kation dan ditizon untuk menghilangkan larutan Pb(II) dan menyatakan bahwa nanopartikel yang termodifikasi surfaktan kation dan ditizon dapat meningkatkan luas permukaan secara efektif serta secara signifikan meningkatkan penghilangan Pb(II).

Dalam penelitian ini, zeolit hasil sintesis abu dasar batubara dimodifikasi dengan ditizon bertujuan untuk menentukan jumlah ditizon yang terjerap pada zeolit sehingga dapat digunakan untuk mengadsorpsi polutan Mn(II).

Ion Mn(II) banyak terdapat di perairan baik secara alami maupun akibat adanya kontaminan yang berasal dari industri seperti pengolahan besi dan baja. Apabila konsentrasi mangan didalam tubuh kita cukup tinggi dapat menyebabkan gangguan saluran pernapasan dan kerusakan syaraf. Selanjutnya dilakukan karakterisasi abu dasar, zeolit hasil sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon, serta menentukan kondisi optimum penjerapan ion Mn(II) oleh zeolit hasil sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon dengan menentukan kinetika adsorpsi, isotherm adsorpsi dan termodinamika.

## Metodologi

### Alat Penelitian

Alat-alat penelitian yang digunakan adalah seperangkat alat gelas kimia, alat refluks, kertas saring *whatman* 42, kertas pH, tabung sentrifus, mortar dan lumpang porselen, krus nikel, bejana teflon, pengaduk magnet, ayakan 250 mesh, pH meter, neraca analitik, *hot plate*, sentrifus, *shaker water batch*, *shaker incubator*, *furnace*, oven, XRF, (XRD) Shimadzu 6000, (FTIR) Shimadzu Prestige-21, (GSA) Quantachrome NovaWin2 dan AAS.

### Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian antara lain abu dasar batubara, ditizon, HCl pekat, akuades, pelet NaOH, natrium silikat, etanol 96%, dietil eter dan mangan (II) sulfat ( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Mr = 168,91 g/mol).

### 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  $\mu\text{m}$ . Abu dasar yang telah lolos ayakan kemudian ditimbang sebanyak 10 gram, ditambah dengan 100 mL HCl pekat, dan direfluks pada suhu 80°C selama 4 jam. Hasil refluks kemudian disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH netral. Padatan yang dihasilkan kemudian dioven pada suhu 160°C selama 8 jam. Abu dasar hasil refluks (AD) yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan XRF, XRD dan FTIR.

### Peleburan dengan NaOH

Tahapan kedua adalah peleburan dengan NaOH. Tahapan ini dilakukan dengan cara 2,5 gram AD dan 2,5 gram pelet NaOH digerus menggunakan lumpang porselin sampai halus, dimasukkan dalam krus nikel lalu dilebur pada suhu 550°C selama 60 menit. AD hasil peleburan didinginkan dan digerus kemudian dilanjutkan dengan sintesis zeolit menggunakan reaksi hidrotermal.

### Sintesis Z-AD

Abu dasar (AD) yang diperoleh dari hasil peleburan dengan NaOH, dimasukkan dalam bejana teflon, ditambahkan dengan 10 mL natrium silikat dan 15 mL akuades kemudian diaduk dengan pengaduk magnet selama 24 jam. Hasil tersebut kemudian direaksikan secara hidrotermal 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 abu dasar (Z-AD) yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan XRF, XRD, FTIR, dan GSA.

### Modifikasi ZD

Difeniltiokarbazon (ditizon) sebanyak 2,56 gram (~10,0 mmol) dimasukkan ke dalam 500 mL labu bulat dan 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 ulangan kemudian dicuci dengan 50 mL dietil eter. Hasil yang dihasilkan kemudian dikeringkan-udarkan semalam (Mahmoud dkk. 2010). Zeolit ditizon (ZD) yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan XRF, XRD, FTIR, dan GSA.

Kajian adsorpsi meliputi adsorpsi pada variasi pH, waktu interaksi, konsentrasi awal ion logam dan suhu. Adsorpsi variasi pH dikerjakan dengan cara sebanyak 15 mL larutan Mn(II) 150 ppm dan diatur pH larutannya dengan cara menambahkan HCl atau NaOH menjadi larutan Mn(II) dengan pH 4, 5, 6, 7 dan 8. Masing-masing larutan di masukkan ke dalam erlenmeyer 50 mL dan ditambahkan sebanyak 0,15 gram zeolit sintesis. Kemudian dilakukan adsorpsi menggunakan *shaker water bath* dengan kecepatan 125 rpm selama 60 menit. Larutan hasil adsorpsi disaring menggunakan kertas saring. Kemudian, filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk mengetahui konsentrasi logam Mn(II). Perlakuan yang sama juga dilakukan pada adsorben zeolit ditizon.

Adsorpsi waktu interkasi dikerjakan dengan cara sebanyak 15 mL larutan Mn(II) 150 ppm masing-masing dimasukkan ke dalam 5 buah erlenmeyer 50 mL yang berbeda. Kemudian masing-masing erlenmeyer ditambahkan 0,15 gram zeolit sintesis dan dilakukan adsorpsi menggunakan *shaker water bath* dengan kecepatan 125 rpm selama

30 menit, 60 menit, 90 menit, 120 menit dan 150 menit. Larutan hasil adsorpsi disaring menggunakan kertas saring. Kemudian, filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk mengetahui konsentrasi logam Mn(II). Perlakuan yang sama juga dilakukan pada adsorben zeolit ditizon.

Adsorpsi konsentrasi awal ion logam kerjakan dengan cara larutan standar Mn(II) dibuat variasi konsentrasi awal larutan Mn(II) 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 100 ppm, 150 ppm dan 200 ppm. Masing-masing dipipet sebanyak 4 mL, 8 mL, 12 mL, 20 mL, 30 mL dan 40 mL larutan standar Mn(II) 500 ppm ke dalam labu ukur 100 mL. Larutan diencerkan menggunakan akuades dan dikocok sampai homogen. Selanjutnya diambil sebanyak 15 mL larutan Mn(II) dari berbagai variasi konsentrasi ke dalam erlenmeyer. Kemudian dilakukan adsorpsi menggunakan *shaker water bath* pada kecepatan 125 rpm selama 24 jam dengan menambahkan 0,15 gram zeolit sintesis. Larutan hasil adsorpsi disaring menggunakan kertas saring. Kemudian, filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk mengetahui konsentrasi logam Mn(II). Perlakuan yang sama juga dilakukan pada adsorben zeolit ditizon.

Adsorpsi variasi suhu dikerjakan dengan cara sebanyak 15 mL larutan Mn(II) 150 ppm masing-masing dimasukkan ke dalam 5 buah erlenmeyer 50 mL yang berbeda. Kemudian masing-masing erlenmeyer ditambahkan 0,15 gram zeolit sintesis. Campuran diaduk menggunakan *shaker incubator* dan dipanaskan pada suhu 30, 40, 50, dan 60<sup>o</sup> C selama 60 menit. Larutan hasil adsorpsi disaring menggunakan kertas saring. Kemudian, filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk mengetahui konsentrasi logam Mn(II). Perlakuan yang sama juga dilakukan pada adsorben zeolit ditizon.

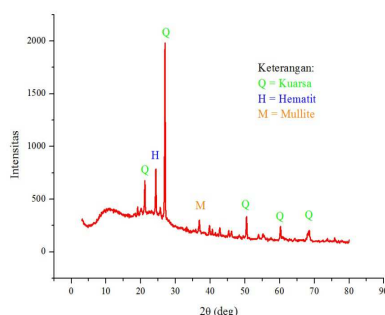
### Hasil dan Pembahasan

Beberapa komponen yang tidak diinginkan dapat dihilangkan dengan pemberian asam seperti HCl (Ojha, dkk. 2004). Sehingga pada penelitian ini abu dasar batubara perlu dilakukan perlakuan awal refluks dengan larutan HCl sebelum digunakan dalam sintesis zeolit, karena HCl dikenal sebagai asam yang mampu melarutkan senyawa yang bersifat anorganik (Nuryono, dkk. 2000). Hasil karakterisasi abu dasar hasil refluks menggunakan XRF disajikan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Komposisi senyawa dalam abu dasar hasil refluks

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

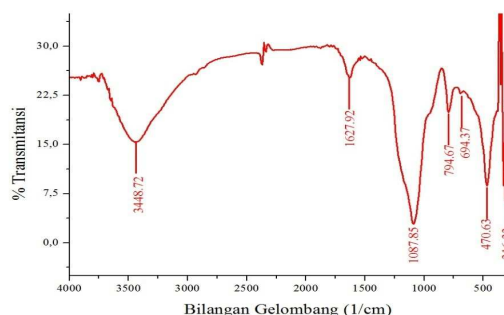
Berdasarkan Tabel 1 refluks abu dasar dengan larutan HCl dapat menyebabkan terlarutnya komponen-komponen pengotor berupa logam besi dan kalsium yang terletak pada bagian luar dari partikel abu (Natush, dkk. 1980) dan juga melarutkan sejumlah Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Karakterisasi abu dasar hasil refluks HCl menggunakan XRD dilakukan untuk mengetahui kandungan mineral-mineral penyusun, baik dalam fasa amorf maupun kristalin dengan membandingkan pola difraksinya. Gambar 1 merupakan difraktogram abu dasar hasil refluks.



**Gambar 1** Difraktogram abu dasar hasil refluks

Puncak paling tajam dapat diamati pada  $2\theta = 26,92^\circ$  ( $d = 3,30 \text{ \AA}$ ) diikuti oleh puncak-puncak lainnya  $2\theta = 21,14^\circ$  ( $d = 4,19 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 50,40^\circ$  ( $d = 1,80 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 60,20^\circ$  ( $d = 1,53 \text{ \AA}$ ),  $2\theta = 68,38^\circ$  ( $d = 1,37 \text{ \AA}$ ) merupakan puncak untuk senyawa kuarsa (SiO<sub>2</sub>) menurut (PDF 86-1628). Hasil ini memperkuat penelitian yang telah dilakukan sebelumnya (Sutarno dkk., 2004 dan Faridah dkk., 2012) tentang keberadaan senyawa kuarsa. Perlakuan refluks menyebabkan semakin tingginya puncak mineral kuarsa (SiO<sub>2</sub>) dan kristalinitas kuarsa semakin meningkat. Abu

dasar hasil refluks dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer inframerah (FTIR) pada bilangan gelombang 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsional yang terdapat pada abu dasar hasil refluks. Spektra Inframerah abu dasar hasil refluks disajikan pada Gambar 2.



**Gambar 2** Spektra Inframerah abu dasar hasil refluks

Berdasarkan hasil karakterisasi FTIR pada Gambar 2 menunjukkan bahwa abu dasar yang telah direfluks dengan HCl menunjukkan puncak Si-O-Si pada bilangan gelombang 1087,85  $\text{cm}^{-1}$  dan 470,663  $\text{cm}^{-1}$  yang semakin tinggi intensitasnya. Hasil ini memperkuat penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Faridah dkk., (2012) yang menyatakan bahwa adanya mineral kuarsa dalam abu dasar hasil refluks semakin murni dengan memberikan serapan pada bilangan gelombang 1080 dan 455  $\text{cm}^{-1}$ . Hasil karakterisasi zeolit sintesis dengan XRF diperlihatkan pada Tabel 2 sedangkan hasil analisis XRF untuk zeolit termodifikasi ditizon dapat dilihat pada Tabel 3.

**Tabel 2** Komposisi senyawa dalam zeolit sintesis

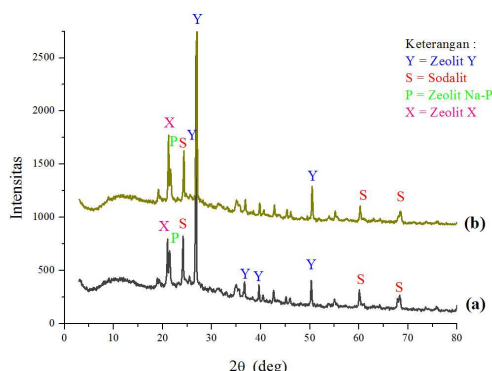
Senyawa	Kadar (% berat)	Senyawa	Kadar (% berat)
SiO <sub>2</sub>	65,79	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	NiO	0,06
TiO <sub>2</sub>	7,07	CuO	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,8	MnO	0,03
SO <sub>3</sub>	1,12	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
MgO	1,09	SrO	0,02
K <sub>2</sub> O	0,9	ZnO	0,02
Cl	0,83	PbO	0,02
CaO	0,66	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,51	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,41	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01
ZrO <sub>2</sub>	0,32		

**Tabel 3** Komposisi senyawa dalam zeolit termodifikasi ditizon

Senyawa	Kadar (% berat)	Senyawa	Kadar (% berat)
SiO <sub>2</sub>	64	ZrO <sub>2</sub>	0,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,01	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18
SO <sub>3</sub>	6,47	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,11
TiO <sub>2</sub>	5,66	NiO	0,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,35	CuO	0,02
K <sub>2</sub> O	0,63	SrO	0,02
Cl	0,52	ZnO	0,02
CaO	0,34	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,29		

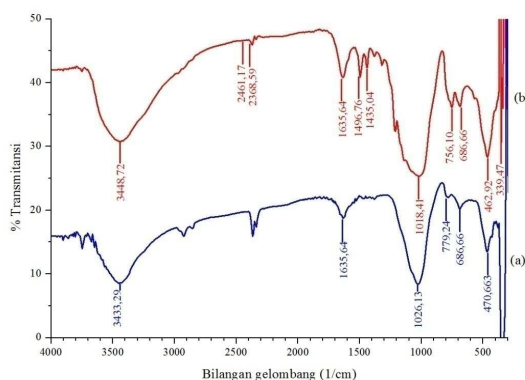
Berdasarkan Tabel 3 memperlihatkan bahwa secara garis besar zeolit setelah dimodifikasi ditizon tidak merubah kadar komponen-komponen SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> secara signifikan atau tidak berbeda jauh dengan sebelum dimodifikasi.

Namun, senyawa  $\text{SO}_3$  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. Hasil penelitian ini telah terbentuk zeolit jenis zeolit Y, sodalit, zeolit Na-P dan zeolit X. Pola difraksi dari zeolit sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon disajikan pada Gambar 3.



**Gambar 3** Difraktogram: Zeolit sintesis (a) dan Zeolit termodifikasi ditizon (b)

Berdasarkan difraktogram pada Gambar 3 pola difraksi zeolit sintesis memiliki puncak-puncak serapan tajam pada  $2\theta = 26,76^{\circ}$ ;  $36,64^{\circ}$ ;  $39,59^{\circ}$  dan  $50,26^{\circ}$ . Puncak serapan tersebut adalah puncak karakteristik untuk zeolit Y (PDF 38-0240). Kristalinitas dari sampel yang tinggi dari suatu puncak difraksi ditunjukkan oleh suatu puncak difraksi yang sempit, tajam atau kuat dalam pola difraksinya. Makin tinggi kristalinitas, makin tajam intensitasnya (Trisunaryanti, 2006). Selain mengandung zeolit Y, zeolit sintesis juga mengandung karakteristik dari sodalit dengan serapan yang lebih kecil muncul pada  $2\theta = 24,13^{\circ}$ ;  $60,06^{\circ}$  dan  $68,28^{\circ}$  (PDF 81-6322) serta karakteristik zeolit Na-P yang muncul pada  $2\theta = 21,38^{\circ}$  (PDF 89-6322) dan serapan jenis zeolit X muncul pada  $2\theta = 20,97^{\circ}$  (PDF 39-0218). Zeolit Y yang didapatkan pada penelitian ini sejalan dengan hasil analisis XRF untuk zeolit sintesis dimana didapatkan rasio Si/Al 3,10. Sutarti dan Rahmawati (1994) mengatakan salah satu jenis zeolit dengan rasio Si/Al 1-5 adalah zeolit Y. Breck (1974) telah melaporkan sintesis zeolit Y pada tahun 1964 yang meliputi rasio Si/Al dari 1,5-3,8. Sedangkan menurut Muhlisin (2008) zeolit Y merupakan zeolit faujasit kaya silikon yang mempunyai rasio Si/Al antara 1,5-3. Zeolit Y biasanya berbentuk Na-zeolit dengan rumus kimia  $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \cdot 25\text{H}_2\text{O}$  (Hwang dkk., 2000). Hasil karakterisasi zeolit sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon menggunakan FTIR disajikan pada Gambar 4.



**Gambar 4** Hasil FTIR: Zeolit sintesis (a) dan Zeolit termodifikasi ditizon (b)

Spektra IR dari zeolit termodifikasi ditizon. Terjadi pergeseran bilangan gelombang  $3400-3700 \text{ cm}^{-1}$  kearah yang lebih besar yaitu menjadi  $3448,72 \text{ cm}^{-1}$ . Hal ini menunjukkan adanya gugus  $-\text{OH}$  dari zeolit berikatan dengan gugus  $-\text{NH}$  dari ditizon. Munculnya dua serapan baru pada bilangan gelombang  $1496,76$  dan  $1435,04 \text{ cm}^{-1}$  yang tampak pada zeolit setelah dimodifikasi ditizon, masing-masing merupakan interpretasi dari vibrasi tekuk  $-\text{NH}$  dan vibrasi ulur  $-\text{N}=\text{N}-$ . Terdapat juga pita serapan lemah yang muncul pada  $2461,17 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya  $-\text{SH}$ , sedangkan pita pada  $2276,00 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya  $\text{C}=\text{N}$ . Hasil ini memperkuat penelitian yang telah dilakukan sebelumnya (Mudasir dkk., 2008) tentang keberadaan gugus  $-\text{SH}$  dan  $\text{C}=\text{N}$  pada kitin terimmobilisasi ditizon. Serapan untuk regangan  $-\text{C}=\text{S}$  ( $1200-1050 \text{ cm}^{-1}$ ) dari molekul ditizon tidak muncul pada spektrum zeolit termodifikasi ditizon, karena pita serapan ini bergabung kedalam serapan dari Si-O-Si yang kuat di daerah  $1018,41 \text{ cm}^{-1}$  (Yu dkk., 2011). Hasil analisis luas permukaan spesifik disajikan dalam Tabel 4.

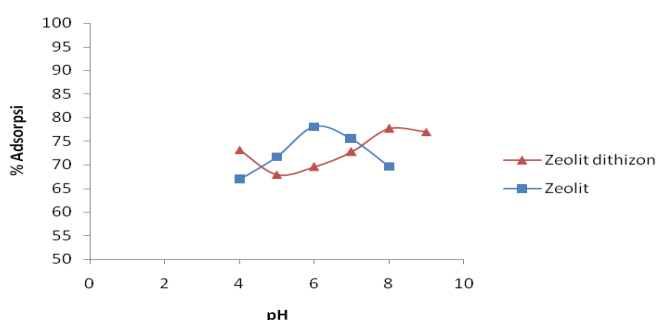


**Tabel 4** Data luas permukaan spesifik, volume total pori dan rerata jejari pori zeolit sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon

Jenis Sampel	Luas permukaan spesifik (m <sup>2</sup> /g)	Volume total pori (cc/g)	Rerata jari pori (Å)
Zeolit sintesis	160,262	0,2188	27,3065
Zeolit-ditizon	69,609	0,1846	53,0304

Berdasarkan Tabel 4 terlihat bahwa penambahan ditizon ke dalam zeolit sintesis menyebabkan penurunan luas permukaan spesifik dan volume total pori. Hal ini disebabkan karena senyawa ditizon yang diimmobilisasi pada permukaan zeolit akan menutupi pori sehingga ukuran pori semakin kecil dan menghasilkan luas permukaan yang lebih kecil. Semakin banyak senyawa ditizon yang diimmobilisasikan maka semakin kecil luas permukaan spesifiknya. Hasil ini memperkuat penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Suseno (2010) yang menunjukkan zeolit alam setelah diimmobilisasi dengan ditizon memberikan luas permukaan dan volume total pori yang lebih rendah.

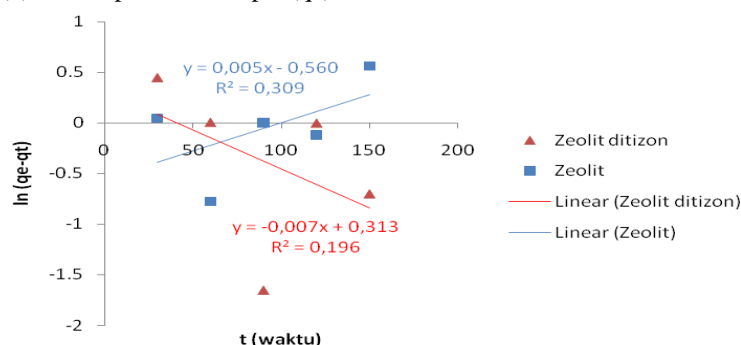
Pengaruh pH terhadap proses adsorpsi ion logam Mn(II) menggunakan adsorben zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon disajikan pada Gambar 5.



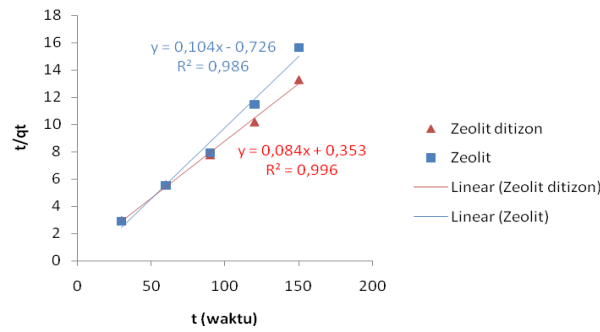
**Gambar 5** Grafik pengaruh pH terhadap adsorpsi ion logam Mn(II)

Pengaruh pH adsorpsi zeolit termodifikasi ditizon terhadap ion Mn(II) lebih rendah dibandingkan dengan adsorben zeolit tanpa modifikasi. Hal ini dapat dijelaskan dengan konsep keasaman menurut Pearson dalam Atkins (1982) diklasifikasikan menjadi asam basa keras dan lunak. Salah satu faktor yang mempengaruhi pembentukan kompleks logam-ligan adalah HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*), dimana asam merupakan akseptor pasangan elektron bebas (bermuatan positif) dan basa merupakan donor pasangan elektron bebas (bermuatan negatif). Menurut konsep HSAB, asam keras akan berinteraksi/berikatan kuat dengan basa keras sedangkan asam lunak akan berinteraksi dengan basa lunak. Jika dihubungkan dengan konsep HSAB, ditizon mempunyai gugus aktif -SH dan -NH yang termasuk dalam golongan basa lunak dan basa menengah. Gugus-gugus aktif ini secara selektif bereaksi membentuk kompleks dengan ion logam dalam golongan asam lunak dan menengah (Prodinger, 1940). Sedangkan ion Mn<sup>2+</sup> termasuk dalam golongan asam keras. Hal tersebut mengakibatkan interaksi antara ion Mn<sup>2+</sup> dengan zeolit termodifikasi ditizon tidak lebih baik dan cenderung lemah.

Model yang digunakan adalah model kinetika Pseudo Orde 1 dan Pseudo Orde 2. Model persamaan kinetika adsorpsi pseudo orde pertama dan pseudo orde kedua dibuat dengan cara memplot antara t vs ln(qe-qt) (Gambar 6) dan t vs t/qt (Gambar 7) sebagai persamaan Lagergen, sehingga dapat ditentukan nilai linearitas (R<sup>2</sup>), konstanta laju adsorpsi (k), dan kapasitas adsorpsi (qe).



**Gambar 6** Grafik pseudo orde pertama dari zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon



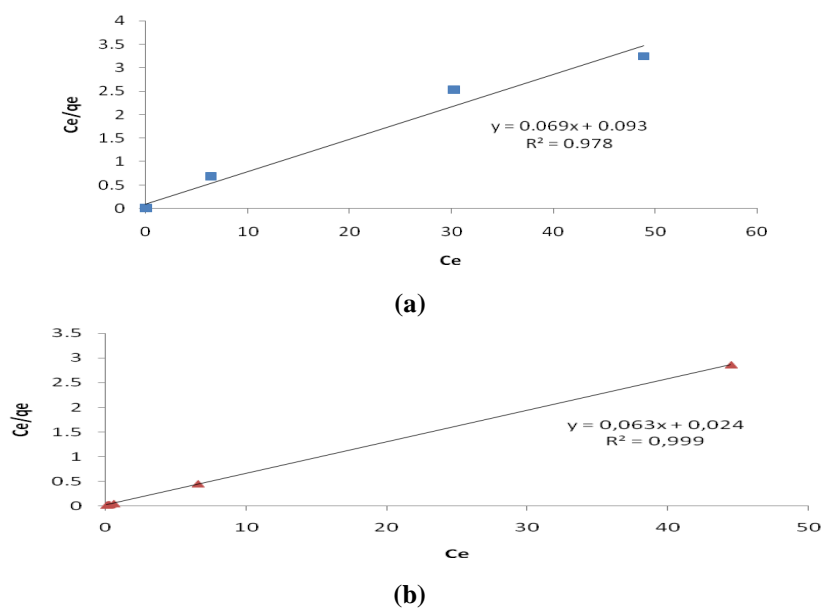
**Gambar 7** Grafik pseudo orde kedua dari zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon

Dapat teramati bahwa nilai konstanta laju adsorpsi secara signifikan lebih tinggi untuk zeolit termodifikasi ditizon sebesar  $0,020 \text{ g/mg.min}^{-1}$  dibanding zeolit sintesis sebesar  $-0,014 \text{ g/mg.min}^{-1}$ . Hal ini menunjukkan bahwa kemampuan interaksi antara zeolit termodifikasi ditizon lebih cepat dibandingkan dengan zeolit saja.

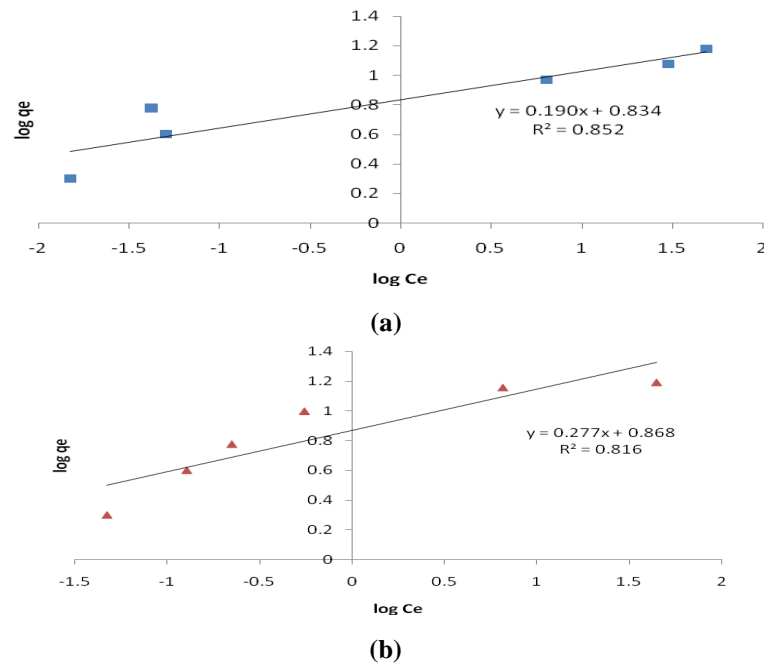
**Tabel 5** Model kinetika adsorpsi zeolit sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon

Model kinetika		Parameter	
Pseudo-orde pertama			
Adsorben	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$q_e \text{ (mg/g)}$	$R^2$
Zeolit	0,005	0,571	0,309
Zeolit-ditizon	0,007	1,367	0,196
Pseudo-orde kedua			
Adsorben	$k_2 \text{ (g/mg.min}^{-1}\text{)}$	$q_e \text{ (mg/g)}$	$R^2$
Zeolit	-0,014	9,615	0,986
Zeolit-ditizon	0,020	11,904	0,996

Pada penelitian ini, digunakan dua model kesetimbangan adsorpsi yaitu model isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich yang dapat dikaji untuk mengetahui model isoterm adsorpsi yang sesuai pada adsorpsi ion Mn(II) oleh zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon. Gambar 8 menunjukkan hubungan antara  $C_e$  vs  $C_e/q_e$  pada grafik isoterm Langmuir dari zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon.



**Gambar 8** Grafik isoterm Langmuir pada adsorben: (a) zeolit dan (b) zeolit termodifikasi ditizon



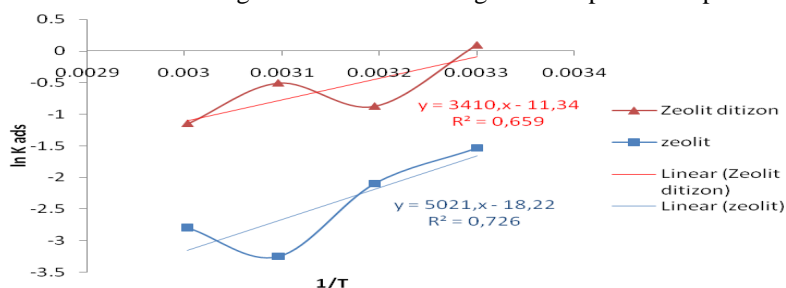
**Gambar 9** Grafik isoterm Freundlich pada adsorben: (a) zeolit dan (b) zeolit termodifikasi ditizon

Gambar 9 menunjukkan hubungan antara  $\log C_e$  vs  $\log q_e$  pada grafik isoterm Freundlich dari zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon.

**Tabel 6** 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	0,742	14,493	0,978
Zeolit-ditizon	2,625	15,873	0,999
Freundlich		Parameter	
Adsorben	$K_F$	n	$R^2$
Zeolit sintesis	6,823	5,263	0,852
Zeolit-ditizon	7,380	3,610	0,816

Berdasarkan persamaan Langmuir, kapasitas adsorpsi maksimum ( $q_{max}$ ) zeolit sintesis sebesar  $2,63 \times 10^{-4}$  mol/g dan zeolit termodifikasi ditizon  $2,88 \times 10^{-4}$  mol/g. Pada parameter termodinamika terdapat hubungan antara konstanta kesetimbangan adsorpsi dengan suhu yang dapat menentukan perubahan energi bebas Gibbs ( $\Delta G^0$ ), entalpi ( $\Delta H^0$ ) dan entropi ( $\Delta S^0$ ). 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 10.



**Gambar 10** Grafik termodinamika adsorpsi ion logam Mn(II) pada adsorben zeolit dan zeolit termodifikasi ditizon



**Tabel 7.** Parameter termodinamika adsorpsi ion logam Mn(II)

Sampel	T (K)	$\Delta S^\circ$ (kJ.K/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
Zeolit sintesis	303	-0,15	-41,74	4,15
	313			5,66
	323			7,18
	333			8,69
Zeolit termodifikasi ditizon	303	-0,094	-28,35	0,21
	313			1,15
	323			2,10
	333			3,04

Berdasarkan Tabel 7 kedua adsorben mempunyai nilai  $\Delta G^\circ$  positif, yang menunjukkan bahwa reaksi berjalan tidak spontan. Namun, karena nilai  $\Delta S^\circ$  negatif, dapat dikatakan adsorpsi menggunakan kedua adsorben ini berlangsung spontan pada suhu yang lebih rendah. Dari data tersebut terjadi penurunan derajat ketidakteraturan pada sistem adsorben-adsorbat, jadi ion-ion logam yang terjerap pada adsorben semakin teratur.

### Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka dapat diambil kesimpulan sintesis zeolit dari abu dasar batubara dengan metode peleburan hidrotermal telah berhasil dilakukan dan didapatkan material mirip zeolit (*zeolite-like*) yaitu zeolit Y, sodalit, zeolit Na-P dan zeolit X. Zeolit termodifikasi ditizon berhasil disintesis dengan ditunjukkannya gugus -NH dan -SH pada bilangan gelombang 1496,76 dan 2461,17  $\text{cm}^{-1}$ . Hasil GSA menunjukkan penambahan ditizon pada zeolit menurunkan luas permukaan spesifik dari 160,262  $\text{m}^2/\text{g}$  menjadi 69,609  $\text{m}^2/\text{g}$ . Berdasarkan model kinetika, zeolit sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon mengikuti model kinetika pseudo orde kedua, dengan nilai  $R^2$  masing-masing 0,986 dan 0,996. Konstanta laju pseudo orde kedua zeolit sintesis adalah -0,014  $\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$  dan zeolit termodifikasi ditizon sebesar 0,020  $\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}$ . Isoterm adsorpsi logam Mn(II) menggunakan zeolit sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon mengikuti model Langmuir, dengan nilai  $R^2$  masing-masing 0,978 dan 0,999. Nilai kapasitas adsorpsi maksimum zeolit sintesis adalah 14,493  $\text{mg}/\text{g}$  dan zeolit termodifikasi ditizon sebesar 15,873  $\text{mg}/\text{g}$ . Model termodinamika adsorpsi ion logam Mn(II) oleh zeolit sintesis dan zeolit termodifikasi ditizon menghasilkan energi bebas Gibbs bernilai positif (reaksi endotermis). Energi entropi bernilai negatif menunjukkan adanya keteraturan pada sistem adsorben dan adsorbat. Kondisi optimum adsorpsi Mn(II) oleh zeolit sintesis yaitu pada pH 6, waktu 60 menit, konsentrasi 20  $\text{mg}/\text{L}$ , dan suhu 50  $^\circ\text{C}$  sedangkan adsorpsi Mn(II) oleh zeolit termodifikasi ditizon pH 8, waktu 120 menit, konsentrasi 20  $\text{mg}/\text{L}$ , dan suhu 60  $^\circ\text{C}$ .

### Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Allah SWT, dosen pembimbing yang telah memberikan dana penelitian, masukan dan saran demi kelancaran penelitian ini serta rekan-rekan penelitian di Laboratorium Kimia UIN Sunan Kalijaga dan semua pihak yang telah membantu penelitian ini.

### Daftar Pustaka

- Atminingsih, H. 2009. Sintesis Zeolit dari Abu Dasar Batubara dengan Metode Hidrotermal Langsung. *Tesis*. Institut Teknologi Sepuluh Nopember: Surabaya.
- Anaraki, M., Alireza, N. 2014. *Modification of clinoptilolite nanoparticles by a cationic surfactant and dithizone for removal of Pb(II) from aqueous solution*. *J Collid Interface Sci.* 440: 1-310.
- Chang, H.L. dan Shih, W.H. 2000. *Synthesis of Zeolites A and X from Fly Ashes and Their Ion-Exchange Behavior with Cobalt Ions*. *Industrial Engineering Chemistry Res.*, vol. 39. hal. 4185-4191.
- Faridah, A.M., N.Widiastuti., D. Prasetyoko. 2012. Karakterisasi Abu Dasar PLTU Paiton: Pengaruh Perlakuan Magnet, HCl, dan Fusi dengan NaOH. *Prosiding Seminar Nasional Kimia UNESA 2012*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember. ISBN: 978-979-028-550-7.
- Hamdan, H. 1992. *Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification*. Universiti Malaysia, Malaysia.
- Hwang, Y.J. et al. 2000. *Photoactivity of CdSParticles Grown in Pt loaded Zeolite Y*. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2000, Vol. 21, No. 2. Korea: Department of Chemistry, Ewha Womans University.
- Hessley, R.K., Reasoner, J.W., and Riley, J.T. 1986. *Coal Science, An Introduction to Chemistry, Technology and Utilization*. Mc Graw Hill Publishing Company Limited: London.
- Kurama, H., Zimmer, A., and Reschetilowski, T. 2002. *Chemical Modification Effect on the Sorption Capacities of Natural Clinoptilolite*. *Chem. Eng. Technology.* 25. 301-305.



- Mahmoud, M.E., Osman, M.M., Hafez, O.F., Hegazi, A.H., Elmelegy, E. 2010. *Removal and preconcentration of lead(II) and other heavy metals from water by alumina adsorbents developed by surface adsorbed-dithizone. Desalination*. 251: 123–130.
- Marczenko, Z. 1986. *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*. Ellis Horwood Limited: England.
- Mudasir., Siswanta, D. 2007. *Adsorption Characteristics of Pb(II) and Cd(II) Ions on Dithizone loaded Natural Zeolite*. J Ion Exchange. Vol.18 No.4.
- 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 Cd(II) Ion*. *Journal of Physical Science*, Vol. 19(1), 63–78.
- Muhlisin, M. Z. 2008. *Kajian Pengaruh Variasi Rasio Si/Al dan Variasi Kation Terhadap Perubahan Ukuran Pori Zeolit Y dengan Menggunakan Metode Mekanika Molekuler*. Tugas Akhir S-1. Semarang: FMIPA UNNES.
- Natush, D. F. S and Taylor, D. R. 1980. *Environmental effects of western coal combustion: part IV*. Duluth M N: Environmental Research Laboratory.
- Nuryono, E.S. Kunarti, and Narsito, 2000, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, III, 2, 41-51.
- Ojha, K., Sig, Y., dan Wha, S.A. 2004. Zeolit From Fly Ash: Synthesis and Characterization, Bull, Mater. *Indian Academy of Sciences*, 27, 555-564.
- Putra, B.R. 2010. Pembuatan dan pencirian solvent impregnated resin mengandung dithizon terimpregnasi pada Amberlite XAD-16 [skripsi]. Bogor: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor.
- Prodinger, W., 1940, *Organic Reagents Used in Quantitative Analysis*, Elsevier Publishing Company Inc., New York.
- Querol X, Moreno, N, Umana, JC, Alastuey A, Hernandez E, Lopez Soler A, plana F. 2002. *Synthesis of Zeolites from Fly Ash: an overview*. *International Journal Coal Geol*. 50: 413-423.
- Suseno, A. 2010. Immobilisasi Dithizon Secara Fisika pada Zeolit Alam dan Studi Kemampuan Adsorpsinya terhadap Logam Pb(II). *Jurnal Kimia dan Teknologi*. ISSN 0216 – 163 X.
- 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 Vol. 9 No. 3*. hal. 285-290.
- Sutarti, Mursi dan Rahmawati, Minta. 1994. *Zeolit: Tinjauan Literatur*. Pusat Dokumentasi dan Informasi Ilmiah. Jakarta.
- Trisunaryanti, W. 2006. *Kimia Zat Padat*. Buku Ajar Pascasarjana FMIPA UGM: Yogyakarta.
- Wang, S. and Peng, Y. 2010. *Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment*. *Chem. Eng*. 156. 11-24.
- Widiastuti, N., Wahyuni, S. 2009. Adsorpsi Ion Logam Zn(II) Pada Zeolit A yang Disintesis dari Abu Dasar Batubara PT IPMOMI Paiton dengan Metode Batch. *Jurnal Prosiding Kimia: FMIPA – ITS*.
- Yanti, Y. 2009. Sintesis zeolit A dan Zeolit Karbon Aktif dari Abu Dasar PLTU Paiton dengan Metode Peleburan. Institut Teknologi Sepuluh Nopember: Surabaya.
- Yu, H.M., Song, H., Chena, M.L. 2011. *Dithizone immobilized silica gel on-line preconcentration of trace copper with detection by flame atomic absorption spectrometry*. *Talanta* 85: 625–630.



## Lembar Tanya Jawab

**Moderator : Eny Kusriani (Universitas Indonesia)**

**Notulen : Sri Wahyuni SR (UPN "Veteran" Yogyakarta)**

1. Penanya : Indra (UPN "Veteran" Yogyakarta)  
Pertanyaan :
  - Sumber abu batubara dari mana dan manfaatnya apa?
  - Perbandingan keuntungan dan kerugian dilihat dari biaya yang dikeluarkanJawaban :
  - Penggunaan batubara semakin banyak, maka limbah pembakarannya juga semakin meningkat. Limbahnya memberi pengaruh buruk ke lingkungan, ini suatu cara mengantisipasi limbah tersebut. Maka manfaat/tujuan utama penelitian: minimasi limbah dan dampaknya terhadap lingkungan.
  - Fly Ash(abu batubara) dibuang begitu saja padahal dr beberapa penelitian tertunjuk "banyak manfaatnya", antara lain: sebagai penyerab logam.
  - Tentang kerugian, belum sempat dilakukan penelitian untuk maksud tersebut. Yang dipentingkan adalah keuntungan yang bisa diperoleh/didapatkan, untuk maksud: "green chemistry"
2. Penanya : Dwi Suheryanto (Balai Besar Kerajinan dan Batik Yogyakarta)  
Pertanyaan :
  - Dasar penelitian: adanya peraturan pemerintah tentang penjualan hasil penambangan (sebaiknya dituliskan).
  - Bagaimana modifikasi yang dilakukan untuk penyerapannya? (disebutkan/dituliskan)
  - Berapa % yang bisa diambil/dipungut dengan zeolit dan zeolit termodifikasi?Jawaban :
  - Penelitian yang dilakukan hanya skala laboratorium, belum aplikasi, tetapi ada pandangan ke arah sana
  - Pemungutan difokuskan hanya pada Mangaan (hanya 1 jenis logam). Sampel yang diteliti bukan dari penambangan. Pemungutan Mn nya mencapai 90 %.
3. Penanya : Eny Kusriani (Universitas Indonesia)  
Saran :
  - Sebenarnya bisa dihitung secara gravimetri, berat (jumlah) awal dan setelah proses dilakukan, dibandingkan sehingga didapat persentasenya.
  - Sebaiknya sampelnya dari limbah penambangannya, bukan hanya limbah yang dibuat, sehingga kuantitasnya jelas