

KESETIMBANGAN, KINETIKA DAN TERMODINAMIKA ADSORPSI LOGAM Cr(VI) PADA ZEOLIT ALAM DARI KLATEN YANG TERAKTIVASI ASAM SULFAT

Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Adsorption of Cr (VI) on Sulfuric Acid Activated Klaten Natural Zeolite

Khoirul Wahyu Wahidatun, Didik Krisdiyanto, Khamidinal, Irwan Nugraha

Jurusan Kimia SAINTEK UIN Sunan Kalijaga Yogyakarta

Jl Marsda Adisucipto no 1 yogyakarta 55281

e-mail : didik_kris@yahoo.com

ABSTRAK

Telah dilakukan adsorpsi logam Cr(VI) pada zeolit alam dari klaten yang telah diaktivasi dengan asam sulfat. Dalam penelitian ini dipelajari pengaruh aktivasi asam sulfat terhadap karakteristik zeolit alam Klaten dan parameter adsorpsi meliputi kesetimbangan, kinetika dan termodinamikanya. Hasil penelitian menunjukkan zeolit alam memiliki tipe mineral klinoptinolit dengan luas permukaan 76,45 m²/g sedangkan setelah mengalami aktivasi menjadi 108,46 m²/g dengan tipe mineral mordenit. Kesetimbangan adsorpsi menunjukkan pola isoterm adsorpsi logam Cr(VI) oleh zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi asam sulfat mengikuti model isoterm Freundlich. Kinetika adsorpsi zeolit alam terhadap logam Cr(VI) mengikuti model kinetika adsorpsi Pseudo Orde 2 sedangkan model kinetika adsorpsi zeolit alam teraktivasi asam sulfat terhadap logam Cr(VI) mengikuti model kinetika adsorpsi Pseudo Orde 1. Termodinamika proses adsorpsi logam Cr oleh zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi merupakan proses fisisorpsi

Kata Kunci: logam Cr(VI), zeolit alam, adsorpsi

ABSTRACT

Adsorption of Cr(VI) by sulfuric acid activated klaten natural zeolite has been done. This research aims to study the activated influen onto natural zeolite characteristic and adsorption parameters (equilibrium kinetics and thermodynamics). The results showed that the natural zeolite was clinoptilolite type and natural zeolite activated while a type mordenite. Acid activation causes dealumination or reduction of Al in the zeolite framework and increase the surface area of zeolite from 76,45 m²/g to 108,46 m²/g . Adsorption experiment showed the natural zeolite adsorption isotherm followed Freundlich models, following the reaction kinetics model of Pseudo Order 1 and has a Gibbs energy is negative, whereas in activated natural zeolite adsorption isotherm followed Freundlich models, following the reaction kinetics model of Pseudo Order 2 and has a Gibbs energy is positive .

Keywords: Cr(VI), natural zeolite, adsorption

PENDAHULUAN

Meningkatnya perkembangan industri menimbulkan berbagai masalah lingkungan di sekitar kita seperti pencemaran udara, air maupun tanah yang bersumber dari limbah industri. Dari banyaknya masalah lingkungan tersebut, diperlukan adanya peraturan mengenai limbah industri dan penanganannya sebagai tuntutan untuk mewujudkan pembangunan berwawasan lingkungan. Oleh karena itu, teknologi

pengolahan limbah adalah cara yang tepat untuk mengatasi berbagai masalah lingkungan tersebut khususnya mengatasi limbah yang bersifat B3.

Salah satu limbah B3 yang berbahaya adalah yang mengandung logam berat Cr(VI), yang biasanya berasal dari industri tekstil, electroplating, cat/pigmen, cat/pigmen, penyamakan kulit, otomotif dan lain sebagainya. Terakumulasinya limbah industri yang mengandung logam Cr(VI), jika tidak

dilakukan pengolahan pada limbah tersebut akan membahayakan lingkungan, khususnya lingkungan perairan yang merupakan kebutuhan penting bagi kehidupan manusia.

Secara umum zeolit alam dapat diterapkan pada pengelolaan lingkungan seperti pengolahan limbah industri salah satunya sebagai adsorben logam berat. Menggunakan zeolit alam sebagai adsorben logam berat seperti Cr(VI) merupakan cara alternatif selain sebagai pemanfaatan sumber daya mineral yang terdapat di Indonesia juga bisa mengurangi tingkat toksisitas yang terdapat pada limbah dan mengurangi tingkat pencemaran logam khususnya di lingkungan perairan.

Kajian modifikasi zeolit alam untuk meningkatkan aktivitasnya dapat dilakukan baik secara fisika maupun secara kimia. Aktivasi secara fisika dilakukan melalui pengecilan ukuran butir, pengayakan, dan pemanasan pada suhu tinggi dengan tujuan untuk menghilangkan pengotor-pengotor organik, memperbesar pori, dan memperluas permukaan. Sedangkan aktivasi secara kimia dilakukan melalui pengasaman dengan tujuan untuk menghilangkan pengotor anorganik. Modifikasi zeolit alam lebih lanjut dilakukan untuk mendapatkan bentuk kation dan komposisi kerangka yang berbeda. Modifikasi ini biasanya dilakukan melalui pertukaran ion, dealuminasi, dan substitusi isomorfis (Lestari, 2010)

Zeolit alam dapat diaktivasi menggunakan asam seperti HCl, HNO₃, H₂SO₄, dan H₃PO₄ yang dapat menyebabkan dealuminasi dan dekarbonisasi pada kerangka

zeolit (Heraldi *et al.*, 2003). Proses dealuminasi pada zeolit mempengaruhi rasio Si/Al sehingga sifat fisiknya diharapkan juga mengalami perubahan. Pelarut yang digunakan dalam proses dealuminasi adalah air. Dimana dalam pelarut air Si berada dalam bentuk Si(OH)₄ yang dapat masuk untuk mengganti (*replacement*) atom-atom Al pada framework zeolit (Mutngimaturrohmah *et al.*, 2006).

Setelah zeolit mengalami modifikasi dapat digunakan sebagai adsorben logam dengan kemampuan yang berbeda dibandingkan sebelum dimodifikasi. Beberapa parameter adsorpsi seperti pengaruh pH, waktu kontak, berat adsorben, suhu dan konsentrasi ion logam yang dijerap dapat dilakukan. Dapat pula dilakukan pendekatan kinetika maupun kesetimbangan dengan model Langmuir dan Freundlich sebagai pendekatan untuk menggambarkan perilaku ion logam seperti Mn, Fe atau Cr pada zeolit alam termodifikasi (Agustiningtyas, 2012) (Kundari *et al.*, 2010)

Dalam penelitian ini dilakukan adsorpsi terhadap logam krom dimana pada limbah perairan terdapat berbagai macam bentuk. Misalnya logam krom yang terdapat dalam air bisa berbentuk sebagai trivalen (Cr³⁺) atau heksavalen (Cr⁶⁺). Kromium heksavalen dalam limbah perairan ditemukan dalam bentuk kromat (CrO₄²⁻) dan dikromat (Cr₂O₇²⁻). karena kromium banyak digunakan dalam sejumlah industri, kromium terkontaminasi air limbah dapat berasal dari banyak sumber, di samping industri *finishing metal*, kromium digunakan dalam pembuatan tinta, pewarna,

pigmen, kaca, keramik, dan perekat tertentu. Selain itu juga digunakan dalam penyamakan krom, industri tekstil, dan lain-lain (Nriagu, 1999).

Sebagai model akan diadsorpsi logam kromium heksavalen (Cr^{6+}) dengan zeolit yang alam dari Klaten Jawa tengah dan zeolit yang telah diaktivasi dengan asam sulfat. Karakterisasi adsorben meliputi perubahan kristalinitas zeolit menggunakan XRD (X-Ray Diffraction), perubahan gugus fungsional menggunakan FTIR (*Fourier Transformation Infra Red*) dan perubahan luas permukaan SAA (*Surface Area Analyzer*). Dilanjutkan dengan analisa kesetimbangan, kinetika dan termodinamika adsorpsi logam Cr(VI).

METODE PENELITIAN

Preparasi zeolit alam teraktivasi

Zeolit alam disaring dengan ukuran 150 mesh, kemudian dicuci dengan akuades (perbandingan 1:10 w/v) sambil diaduk dengan *magnetic stirer* selama dua jam pada suhu kamar, kemudian dikeringkan dengan oven 90°C sampai kering. Sampel ini disebut sebagai zeolit alam (ZA). Serbuk zeolit alam sebanyak 100 gram dimasukkan dalam gelas beker 1000 ml direndam dalam larutan H_2SO_4 0,5 M. Selanjutnya diaduk selama 120 menit. Kemudian dicuci dengan akuades sampai netral (pH 7) dan dikeringkan dalam oven 90°C . Sampel ini disebut Zeolit Alam Teraktivasi (ZAT). Baik sampel zeolit alam maupun zeolit alam teraktivasi dikarakterisasi menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*) SAA (*Surface Area Analyzer*) dan FTIR (*Fourier Transformation Infra Red*).

Kesetimbangan adsorpsi

Kedalam gelas beker 100 ml yang berisi larutan standar Cr (VI) : 1, 30, 50, 70, 90 ppm masing-masing sebanyak 25 ml, ditambahkan zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi masing-masing sebanyak 1 g. Campuran diaduk menggunakan *shaker* selama 6 jam. Hasil pengadukan disaring untuk memisahkan filtrat dan endapannya. Filtrat yang dihasilkan kemudian di destruksi menggunakan 2 ml HNO_3 dan dipanaskan di atas *hotplate* selama 2 jam. Larutan kemudian didinginkan dan disaring dengan kertas saring Whatman 42. Larutan kemudian diuji menggunakan AAS untuk menentukan kadar Cr(VI).

Kinetika adsorpsi

Kedalam gelas beker 100 ml yang berisi larutan standar Cr(VI) dengan konsentrasi 10 ppm sebanyak 25 ml, ditambahkan 1 gram zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi. Campuran diaduk menggunakan *shaker* masing-masing selama 2, 3, 4, 5 dan 6 jam. Hasil pengadukan disaring untuk memisahkan filtrat dan endapannya. Filtrat yang dihasilkan kemudian didestruksi menggunakan 2 ml HNO_3 dan dipanaskan di atas *hotplate* selama 2 jam. Larutan kemudian didinginkan dan disaring dengan kertas saring Whatman 42. Larutan kemudian diuji menggunakan AAS untuk menentukan kadar Cr (VI).

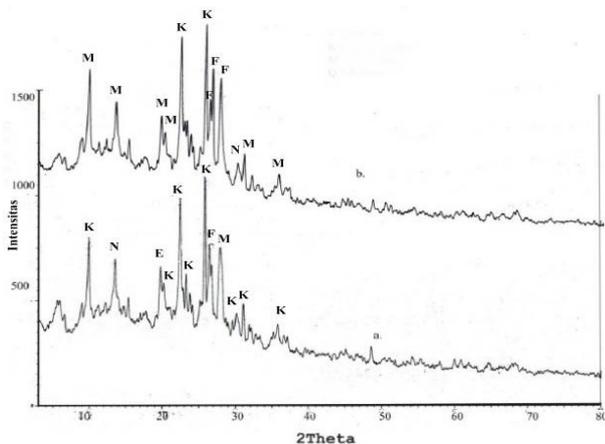
Termodinamika adsorpsi

Ke dalam gelas beker 100 ml yang berisi larutan standar Cr pada konsentrasi 10 ppm

sebanyak 25 ml, ditambahkan 1 gram zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi. Campuran diaduk menggunakan *shaker* inkubator masing-masing selama 6 jam dan dipanaskan pada suhu 30, 40, 50, dan 60° C. Campuran kemudian disaring untuk memisahkan filtrat dan endapannya. Filtrat yang dihasilkan kemudian didestruksi menggunakan 2 ml HNO₃ dan dipanaskan di atas *hotplate* selama 2 jam. Larutan kemudian didinginkan dan disaring dengan kertas saring Whatman 42. Larutan kemudian diuji menggunakan AAS untuk menentukan kadar Cr (VI)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi XRD Zeolit Alam dan Zeolit Alam Teraktivasi Asam Sulfat



Gambar 1. (a) Difraktogram sinar x zeolit alam, (b) difraktogram zeolit alam teraktivasi asam sulfat.

Difraktogram zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi asam sulfat ditunjukkan pada Gambar 1 dimana terdapat 13 difraksi utama. Puncak-puncak difraksi yang muncul teridentifikasi dan terdapat kesesuaian dengan data standar atlas zeolit yaitu klinoptilolit, epistilbit, natrolit, faujasit dan

mordenit. Pada difraktogram zeolit alam, terdapat 9 puncak terbanyak interpretasi zeolit karakter klinoptilolit yang menandakan bahwa zeolit alam cenderung mempunyai struktur zeolit klinoptilolit. Sedangkan pada difraktogram zeolit alam teraktivasi terdapat 5 puncak terbanyak interpretasi zeolit dengan struktur mordenit. Hal tersebut seperti ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Interpretasi puncak difraksi pada zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi asam sulfat

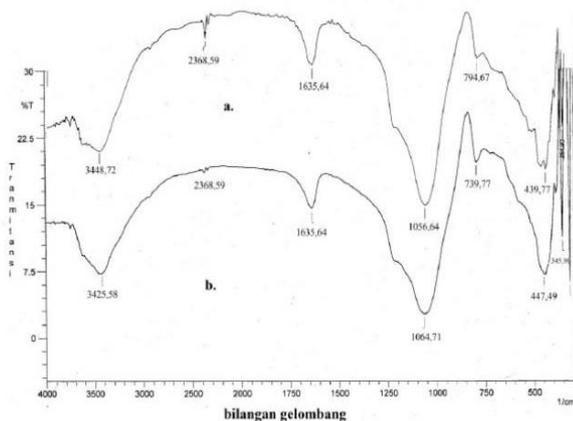
2θ JCPDS	2θ ZA	Interpretasi	2θ JCPDS	2θ ZAA	Interpretasi
9,88	9,86	Klinoptilolit	9,77	9,77	Mordenit
13,56	13,52	Natrolit	13,45	13,45	Mordenit
19,74	19,74	Epistilbit	19,61	19,68	Mordenit
20,40	20,36	Klinoptilolit	20,18	20,14	Mordenit
22,36	22,39	Klinoptilolit	22,36	22,35	Klinoptilolit
23,21	23,22	Klinoptilolit	23,16	23,18	Mordenit
25,72	25,74	Klinoptilolit	26,73	25,69	Klinoptilolit
26,32	26,38	Klinoptilolit	26,31	26,30	Faujasit
26,70	26,70	Faujasit	26,65	26,64	Faujasit
27,87	27,84	Mordenit	27,70	7,72	Faujasit
28,15	28,14	Klinoptilolit	27,93	27,94	Natrolit
30,05	30,02	Klinoptilolit	30,89	30,93	Mordenit
35,71	35,73	Klinoptilolit	35,61	35,67	Mordenit

Berdasarkan Tabel 1 pada difraktogram zeolit alam teridentifikasi difraksi karakteristik untuk mineral klinoptilolit yaitu pada sudut 2θ : 9.86°; 20.36°; 22.39°; 23.22°; 25.74°; 26.38°; 28.14°; 31.02°; 35.73° yang menjadikan jenis penyusun utama pada zeolit alam dengan struktur dasar klinoptilolit. Sedangkan pada difraktogram zeolit alam teraktivasi asam sulfat terdapat difraksi karakteristik untuk mineral mordenit yaitu pada 2θ: 9.77°; 13.45°; 19.68°; 20,14°, 23.18°, 30.93°, 35.

Penambahan H₂SO₄ pada zeolit alam merubah struktur zeolit dari klinoptilolit menjadi mordenit disebabkan berkurangnya komposisi Al-O pada penyusun mineral zeolit alam akibat proses dealuminasi. Dengan berkurangnya komposisi kation Al maka rasio

Si/Al pada zeolit berubah yang sebelumnya klinoptilolit dengan rumus molekul $[\text{Na}_{1,84}\text{K}_{1,76}\text{Mg}_{0,2}\text{Ca}_{1,24}(\text{H}_2\text{O})_{21,36}][\text{Si}_{29,84}\text{Al}_{6,16}\text{O}_{72}]$ menjadi mordenit dengan rumus molekul $[\text{Na}_8(\text{H}_2\text{O})_{24}][\text{Si}_{40}\text{Al}_8\text{O}_{96}]$ dimana rasio Si/Alnya meningkat. Selain itu terlihat perbedaan struktur pada zeolit alam dengan zeolit alam teraktivasi asam sulfat pada hilangnya kation K^+ pada stuktur mordenit atau zeolit alam teraktivasi yang sebelumnya ada pada stuktur klinoptilolit atau zeolit alam akibat dekationisasi.

Karakterisasi FTIR Zeolit Alam dan Zeolit Alam Teraktivasi Asam Sulfat



Gambar 2. (a) spektra IR zeolit alam, (b) spektra IR zeolit teraktivasi asam sulfat

Berdasarkan Gambar 2 secara umum tidak terdapat perbedaan serapan yang signifikan pada spektrum IR zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi. Pada spektrum dapat dilihat terdapat puncak yang melebar pada bilangan gelombang $3448,72 \text{ cm}^{-1}$ dan $3425,58 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan serapan OH. Serapan tajam melebar pada daerah $1635,64 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi tekuk OH yang menunjukkan ikatan hidrogen pada molekul H_2O . Daerah serapan 1100 cm^{-1}

sampai 700 cm^{-1} merupakan daerah *fingerprint* dari zeolit yang menunjukkan adanya vibrasi O-Si-O dan O-Al-O. Jalinan internal dan eksternal zeolit ditunjukkan pada serapan sekitar 1250 cm^{-1} 950 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetri O-Si-O dan O-Al-O dari kerangka aluminasilikat. Pada spektra ditunjukkan serapan vibrasi ulur asimetri O-Si-O dan O-Al-O pada daerah $1056,99 \text{ cm}^{-1}$ dan $1064,71 \text{ cm}^{-1}$ dan vibrasi ulur simetri O-Si-O dan O-Al-O pada daerah $794,67 \text{ cm}^{-1}$. Daerah vibrasi tekuk Si-O dan Al-O ditunjukkan pada daerah serapan $439,77 \text{ cm}^{-1}$ dan $447,49 \text{ cm}^{-1}$ (Kurniyasari,2012).

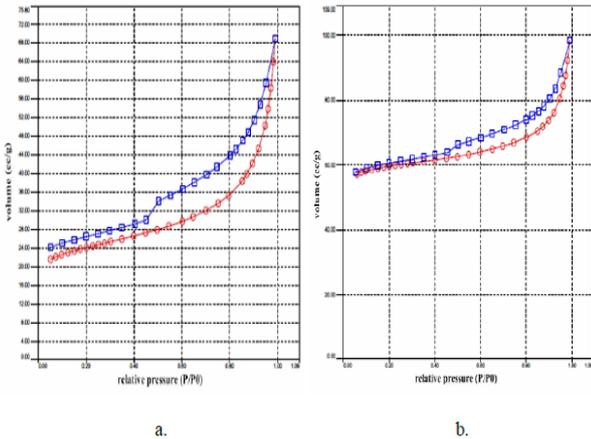
Tabel 2. Interpretasi spektra FTIR zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi asam

Interval spektra (cm^{-1})	Bilangan gelombang (cm^{-1})		Interpretasi gugus fungsi
	Zeolit alam	Zeolit alam teraktivasi	
3420 – 3620	3448,72	3425,58	Vibrasi ulur -OH
2363 – 2385	2368,59	2368,59	Vibrasi ulur Si-OH
1620 – 1660	1635,64	1635,64	Vibrasi tekuk H_2O
1000 – 1213	1056,99	1064,71	Vibrasi ulur asimetri O-Si-O dan O-Al-O
770 – 803	794,67	794,67	Vibrasi ulur simetri O-Si-O dan O-Al-O
436 - 465	439,77	447,49	Vibrasi tekuk Si-O dan Al-O
300 – 420	354,90	354,90	Pori terbuka

Berdasarkan Tabel 2 pergeseran bilangan gelombang pada gugus OH zeolit alam yaitu pada bilangan gelombang $3448,72 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $3425,58 \text{ cm}^{-1}$ setelah proses aktivasi menggunakan H_2SO_4 . Hal tersebut menunjukkan berkurangnya vibrasi ulur OH pada struktur zeolit (Mustofa, 2013). Pergeseran bilangan gelombang juga terjadi pada serapan vibrasi ulur asimetris Si-O dan Al-O ke arah yang lebih besar pada daerah $1056,99 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $1064,71 \text{ cm}^{-1}$. Hal ini menandakan terjadinya dealuminasi setelah

diaktivasi dengan H₂SO₄ yaitu pengurangan atau penghilangan komposisi Al dari vibrasi ulur asimetris.

Karakterisasi SAA Zeolit Alam dan Zeolit Alam Teraktivasi Asam Sulfat



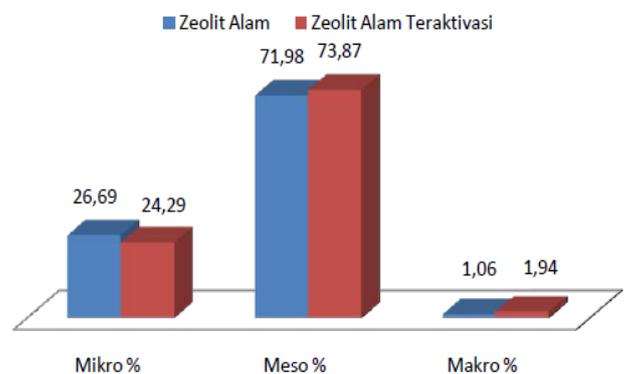
Gambar 3. Grafik isotermal BET untuk (a) Zeolit alam dan (b) zeolit alam teraktivasi asam sulfat

Teori BET digunakan untuk mengetahui salah satu dari lima tipe isoterm yaitu isoterm *Type I*, *Type II*, *Type III*, *Type IV* dan *Type V*. Berdasarkan Gambar 3 diperlihatkan pola adsorpsi zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi yang merupakan pola isoterm *Type III* ditunjukkan dari garis cembung pada sumbu P/P₀ yang tidak menunjukkan terjadinya tahapan adsorpsi monolayer-multilayer. Pola isoterm *Type III* mengindikasikan bahwa interaksi yang terjadi yaitu gaya tarik menarik antara adsorbat-adsorben relatif rendah dan bersifat reversibel (Lowel, 1984).

Tabel 3. Tabel hasil analisa porositas terhadap zeolit alam dan zeolit teraktivasi asam

Jenis zeolit	Total pori (cc/g)	Luas permukaan (m ² /g)	Rerata pori (Å)
Zeolit alam	1,06 x 10 ⁻¹	76,45	2,79 x 10 ¹
Zeolit alam teraktivasi	1,52 x 10 ⁻¹	180,46	1,69 x 10 ¹

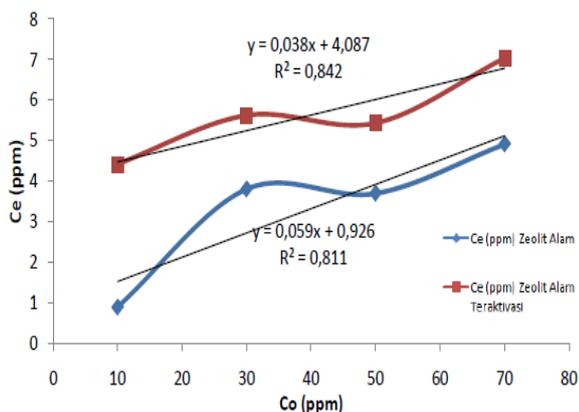
Tabel 3 menunjukkan terjadi peningkatan total pori dan luas permukaan dari zeolit alam ke zeolit alam teraktivasi. Hal ini menunjukkan aktivasi menggunakan H₂SO₄ menyebabkan hilangnya pengotor yang menutupi pori zeolit sehingga total pori dan luas permukaan semakin besar. Peningkatan luas permukaan mengindikasikan terbentuknya ukuran pori yang lebih besar serta masih terjaganya struktur zeolit. Tetapi pada rerata pori mengalami penurunan kemungkinan disebabkan adanya beberapa pori yang bergabung membentuk pori yang lebih besar sehingga terjadi pembentukan pori yang tidak sempurna pada zeolit dan menyebabkan rerata pori berkurang (Yusri, 2012). Ukuran pori semakin kecil setelah aktivasi karena adanya penyaluran atau distribusi pori ketika dilakukan proses aktivasi dengan asam sulfat (Munandar, 2014). Rerata pori zeolit alam lebih besar dibandingkan zeolit sesudah diaktivasi disebabkan oleh permukaan zeolit yang memiliki pori-pori yang kecil menjadi tertutup akibat dari luas permukaan yang bertambah (Rosdiana, 2006).



Gambar 4. Diagram distribusi ukuran pori zeolit alam dan zeolit teraktivasi asam sulfat

Gambar 4 menunjukkan diagram distribusi pori yang mengalami sedikit peningkatan pada mesopori dan makropori sedangkan pada mikropori mengalami penurunan setelah zeolit alam dilakukan aktivasi menggunakan H_2SO_4 . Hal ini terjadi karena setelah dilakukan aktivasi beberapa pori yang berukuran mikro bergabung membentuk mesopori dan makropori sehingga mesopori dan makropori mengalami peningkatan (Yusri, 2012). Berdasarkan Gambar 4 ditunjukkan distribusi pori terbesar terdapat pada pori yang berukuran meso yang menandakan bahwa zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi mengikuti pola adsorpsi *Type III* memiliki ukuran 20-500 Å dan kemungkinan adsorpsi yang terjadi adalah multilayer.

Kesetimbangan Adsorpsi Logam Cr (VI) pada Zeolit Alam dan Zeolit Alam Teraktivasi Asam Sulfat



Gambar 5. Grafik pengaruh konsentrasi awal Cr(VI) terhadap adsorpsi dengan zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi asam sulfat.

Pada Gambar 5 yaitu grafik variasi konsentrasi (konsentrasi awal (C_0) vs C_e) ditunjukkan pengaruh konsentrasi awal logam Cr(VI) pada zeolit alam dan zeolit alam

teraktivasi terhadap konsentrasi akhir setelah adsorpsi untuk masa adsorben yang sama. Semakin besar konsentrasi logam Cr(VI) semakin besar logam Cr(VI) yang teradsorpsi. menyebutkan penyerapan ion logam oleh adsorben meningkat dengan meningkatnya konsentrasi awal ion logam, kemudian konstan setelah tercapai kesetimbangan (Wahyuni & Widyastuti, 2010),

Perbedaan kemampuan adsorpsi yang terdapat pada zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi asam sulfat ditunjukkan pada kemampuan adsorpsi zeolit alam yang lebih baik pada konsentrasi logam Cr(VI) yang kecil sedangkan kemampuan adsorpsi zeolit alam teraktivasi lebih baik pada konsentrasi logam Cr(VI) yang besar. Pada adsorpsi zeolit alam teraktivasi dengan meningkatnya konsentrasi awal dari Cr(VI), efisiensi penghilangan menurun. Semakin tinggi konsentrasi larutan Cr(VI) maka lebih banyak Cr(VI) yang tertukar atau terserap oleh zeolit alam teraktivasi karena tingginya konsentrasi memberikan daya dorong Cr(VI) untuk teradsorpsi.

Meningkatnya konsentrasi awal logam akan memberikan daya dorong yang lebih besar terhadap ion logam untuk teradsorpsi. Hasilnya ion logam akan berpindah (migrasi) dari permukaan luar ke dalam pori-pori zeolit alam yang berukuran mikro. Ion logam mampu bertukar kation tidak hanya pada permukaan luar zeolit tapi juga pada permukaan dalam zeolit. Pada proses adsorpsi kesetimbangan tercapai ketika semua pertukaran ion Cr(VI) dan kation pada permukaan luar dan dalam zeolit alam telah

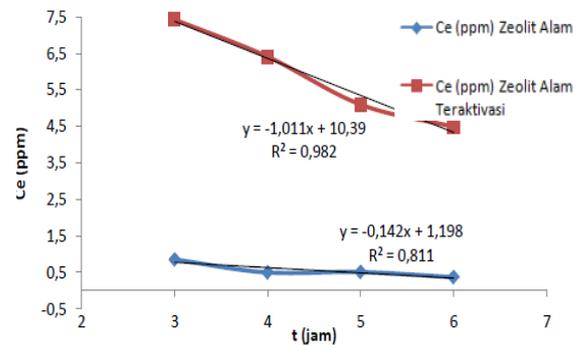
tercapai. Parameter konsentrasi digunakan mengetahui model isoterm adsorpsi zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi terhadap logam Cr (VI) yang dimodelkan menggunakan isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich.

Tabel 4. Model isoterm adsorpsi logam Cr(VI) pada zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi asam sulfat

Zeolit	Isoterm Langmuir			Isoterm Freundlich		
	R	Qm (mg/g)	K (mg/L)	R	Qm (mg/g)	K (mg/L)
Zeolit alam	0,517	1,132	1,076	0,828	2,571	0,625
Zeolit alam teraktivasi	0,622	-0,106	-0,144	0,802	0,199	$1,15 \times 10^{-4}$

Berdasarkan Tabel 4 pola isoterm adsorpsi logam Cr(VI) oleh zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi mengikuti model isoterm Freundlich yang ditunjukkan pada hasil regresi linier yang diperoleh lebih mendekati linier dibandingkan persamaan isoterm Langmuir. Hal ini menunjukkan bahwa pada proses adsorpsi terjadi pembentukan lapisan multilayer. Ion logam Cr(VI) yang terjerap ketika proses adsorpsi terjadi secara fisisorpsi dengan ikatan yang lemah yang disebabkan adanya gaya Van der Waals yang timbul akibat adanya interaksi dwikutub sesaat dan dwikutub terimbas pada sistem zeolit-logam Cr(VI) sehingga mudah melepaskan kembali ion logam yang telah terjerap dan melakukan migrasi dari permukaan luar ke dalam pori-pori zeolit.

Kinetika Adsorpsi Logam Cr (VI) pada Zeolit Alam dan Zeolit Alam Teraktivasi Asam Sulfat



Gambar 6. Grafik pengaruh waktu terhadap adsorpsi Cr(VI) dengan zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi asam sulfat.

Gambar 6 menunjukkan proses adsorpsi logam Cr pada variasi waktu dimana konsentrasi akhir logam Cr (C_e) menurun seiring dengan semakin lama waktu pengadukan yang dilakukan. Variasi waktu selanjutnya digunakan sebagai parameter kinetika adsorpsi untuk mengetahui model kinetika adsorpsi. Kinetika merupakan salah satu proses adsorpsi yang menunjukkan tingkat kecepatan penyerapan adsorben terhadap adsorbatnya. Model yang digunakan adalah model kinetika Pseudo Orde 1 dan Pseudo Orde 2 (Ma'rifat, 2014).

Kinetika reaksi menggambarkan laju pengikatan solut pada perubahan waktu kontak suatu reaksi. Kinetika adsorpsi merupakan salah satu faktor karakteristik penting untuk mendefinisikan efisiensi dari proses adsorpsi. Pada proses adsorpsi, kinetika dipengaruhi oleh faktor penyerapan yang terjadi dan tahapan transfer massa yang mengiringi perpindahan ion logam dalam larutan menuju situs aktif adsorpsi yang terdapat pada adsorben (Zaharah, et

al.,2013). Model kinetika adsorpsi dapat digunakan untuk menentukan variabel yang terlibat dalam adsorpsi dan mekanisme yang terjadi. Model kinetika reaksi juga diperlukan untuk memprediksikan kecepatan perpindahan adsorbat dari larutan ke adsorben yang dirancang (Kurniawati, *etal.*, 2013).

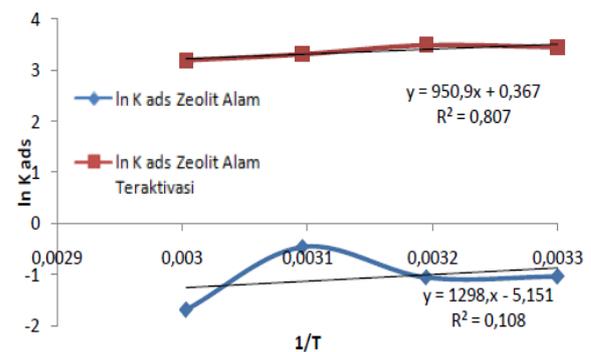
Tabel 5. Model kinetika adsorpsi logam Cr(VI) pada zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi asam sulfat

Zeolit	Isoterm Langmuir			Isoterm Freundlich		
	R ²	Q _e (mg/g)	K ₁ (jam ⁻¹)	R ²	Q _e (mg/g)	K ₂ (gr mg jam ⁻¹)
Zeolit alam	0,811	2,350	0,001	0,999	0,252	13,799
Zeolit alam teraktivasi	0,989	3,232	0,271	0,464	0,788	0,033

Model kinetika reaksi Pseudo Orde 1 (model Lagergren) merupakan model kinetika reaksi adsorpsi yang menjelaskan tentang penjerapan molekul dari fase cair ke fase padat dapat dianggap sebagai proses reversibel dimana kesetimbangan dibentuk dari fase larutan (cair) dan fase padat. Dengan menganggap bahwa penjerapan ion logam pada adsorben adalah penjerapan molekuler non-disosiasi, fenomena penjerapan dapat digambarkan sebagai kontrol difusi. Dimana sistem liquid-solid berbasis pada kapasitas solid untuk mendeskripsikan sorpsi suatu zat terlarut dari larutan (Munawar, 2012). Kinetika reaksi adsorpsi Pseudo Orde 2 yang mengasumsikan kapasitas mengadsorpsi proporsional terhadap jumlah situs aktif (active sites) zeolit dimana model kinetika Pseudo Orde 2 tergantung masing-masing kemampuan fase padat.

Model kinetika adsorpsi zeolit alam terhadap logam Cr(VI) mengikuti model kinetika adsorpsi Pseudo Orde 2 dengan jumlah ion logam Cr(VI) yang terjerap pada waktu kesetimbangan (Q_e) sebesar 2,52 mg g⁻¹, nilai konstanta laju 13,80 gr mg jam⁻¹. Sedangkan model kinetika adsorpsi zeolit alam teraktivasi asam sulfat terhadap logam Cr (VI) mengikuti model kinetika adsorpsi Pseudo Orde 1 dengan jumlah ion logam Cr(VI) yang terjerap pada waktu kesetimbangan (Q_e) sebesar 3,232 mg g⁻¹, dengan konstanta laju 0,271 gr mg jam⁻¹.

Termodinamika adsorpsi logam Cr (VI) pada zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi asam sulfat



Gambar 7. Grafik 1/T terhadap kesetimbangan adsorpsi Cr(VI) dengan zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi asam sulfat.

Pemanasan pada saat terjadinya proses adsorpsi dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi logam Cr pada zeolit dan zeolit alam teraktivasi yaitu meningkatkan pori zeolit sehingga lebih mudah ion logam Cr terjerap ke dalam pori zeolit. Pada parameter termodinamika terdapat hubungan antara konstanta kesetimbangan adsorpsi dengan suhu yang

dapat menentukan perubahan energi bebas Gibbs (ΔG°), entalpi (ΔH°) dan entropi (ΔS°)

Berdasarkan Gambar 7 ditunjukkan grafik $1/T$ terhadap $\ln K_{ads}$ sehingga diperoleh entalpi (ΔH°), entropi (ΔS°) dan energi bebas Gibbs (ΔG°) pada adsorpsi zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi terhadap logam Cr. Berdasarkan perhitungan, diperoleh nilai entropi (ΔS°) dan energi entalpi (ΔH°) pada zeolit alam masing-masing $-0,04276$ kJ.K/mol dan $-10,7749$ kJ/mol. Sedangkan nilai entropi (ΔS°) dan energi entalpi (ΔH°) pada zeolit alam teraktivasi masing-masing $0,0003093$ kJ.K/mol dan $-7,89414$ kJ/mol. Hal ini menandakan bahwa proses adsorpsi logam Cr oleh zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi merupakan proses fisisorpsi. Entalpi pada kisaran $40-120$ kJ/mol merupakan proses kemisorpsi sedangkan nilai energi entalpi yang kurang dibawahnya merupakan proses fisisorpsi. Interaksi fisisorpsi menandakan lemahnya ikatan yang terbentuk antara logam Cr(VI) dengan permukaan zeolit. Nilai entropi yang negatif pada zeolit alam merupakan adsorpsi dengan sifat eksotermis yang berarti reaksi spontan atau melepaskan energi dari sistem ke lingkungan. Sedangkan nilai entropi yang bernilai positif pada zeolit alam teraktivasi merupakan adsorpsi dengan sifat endotermis yaitu reaksi berjalan secara tidak spontan.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa zeolit alam yang digunakan merupakan material klinoptilolit

yang ketika diaktivasi dengan asam mengalami transformasi menjadi mordenit dengan perubahan luas permukaan dari $76,45$ m²/g menjadi $108,46$ m²/g. Kesetimbangan adsorpsi menunjukkan pola isoterm adsorpsi logam Cr(VI) oleh zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi asam sulfat mengikuti model isoterm Freundlich. Kinetika adsorpsi zeolit alam terhadap logam Cr(VI) mengikuti model kinetika adsorpsi Pseudo Orde 2 sedangkan model kinetika adsorpsi zeolit alam teraktivasi asam sulfat terhadap logam Cr (VI) mengikuti model kinetika adsorpsi Pseudo Orde 1. Termodinamika proses adsorpsi logam Cr oleh zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi merupakan proses fisisorpsi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Sunan Kalijaga Yogyakarta karena makalah ini merupakan bagian dari skripsi penulis untuk menyelesaikan studi disana.

DAFTAR PUSTAKA

- Agustingtyas, Z. 2012. Optimisasi Adsorpsi Ion Pb(II) menggunakan Zeolit Alam Termodifikasi Dition. *Skripsi*. Fakultas MIPA. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Herald, E., Hisyam SW, Sulistiyono 2003. Characterization and Activation of Natural Zeolit from Ponorogo. *Indonesian Journal of Chemistry*. 2. 3. 91-97.
- Kundari, N. A., Susanto. A., Prihatiningsih dan Maria. C, 2010. Adsorpsi Fe dan Mn dalam Limbah Cair dengan Zeolit Alam. *Seminar Nasional VI SDM Teknologi Nuklir*. Yogyakarta. 18 November 2010.

- Kuniawati, P., Widyantoko. B., Kurniawan. A., dan Purbaningtyas.T.E., 2013. Kinetic Study of Cr(VI) Adsorption on Hydrotalcite Mg/Al with Molar Ratio 2:1. *Eksakta*. 1-2. 13. 11-21.
- Kurniyasari, 2012. Sintesis dan Karakterisasi Membran Komposit Alumina Silika Berpori dan Aplikasinya untuk Pemisahan Gas Methanol-Ethanol. *Skripsi*. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Indonesia: Depok.
- Lestari, D. Y. 2010. Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam dari berbagai Negara. *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia 2010*. Yogyakarta. 30 Oktober 2010.
- Ma'rifat. 2014. Adsorpsi Merkuri (II) dengan Zeolit dari Abu Dasar Batubara. *Skripsi*. Fakultas Sains dan Teknologi. UIN Sunan Kalijaga: Yogyakarta.
- Munandar, A. 2014. Adsorpsi Logam Pb dan Fe dengan Zeolit Alam Teraktivasi Asam Sulfat. *Skripsi*. Fakultas Sains dan Teknologi. UIN Sunan Kalijaga: Yogyakarta.
- Munawar. 2012. Kinetika Sorpsi Ion Zink(II) pada Partikel Gambut. *Prosiding Seminar Nasional dan PKM: Sains, Teknologi dan Kesehatan*. Aceh.
- Mutngimaturrohmah, Gunawan dan Khabibi., 2005 *Aplikasi Zeolit Alam Terdealuminasi dan Termodifikasi HDTMA sebagai Adsorben Fenol*. Semarang. Universitas Diponegoro.
- Nriagu, J.O. 1999. Vanadium in the Environments. *Journal of Applied Toxicology*. 4. 19. 295.
- Rosdiana, T. 2006. Pencirian dan Uji Aktivitas Katalitik Zeolit Alam Teraktivasi. *Skripsi*. FMIPA. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Wahyuni, S dan Widyastuti, N. 2009. Adsorpsi Ion Logam Zn(II) pada Zeolit A yang disintesis dari Abu Dasar Batubara PT Ipmomi Paiton dengan Metode Batch. *Prosiding Kimia FMIPA-ITS*. Surabaya.
- Yusri, Sylvia. 2012. Sintesis dan Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Secondary Template dan Studi Awal Katalisis Oksidasi Metana. *Skripsi*. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Univesitas Indonesia: Depok.
- Zaharah, T.A., Sofiani. A., Sayekti. T.,2013. Kinetika Adsorpsi Ion Cr(III) pada Biomassa-Kitosan Imprinted Ionik. *Prosiding Semirata 2013 Unila* : Lampung. Alpdogan G, Karabina K, Sungur S. 2000. Derivative Spectrophotometric Determination of Caffeine in Some Beverages. *Turk J Chem* 26: 295-302.

