

STUDI KINETIKA DAN ISOTERM ADSORPSI BESI(III) PADA ZEOLIT ALAM DENGAN BANTUAN GELOMBANG SONIKASI

Rokiy Alfanaar¹, Yuyun Yuniati¹, Zuri Rismiarti¹

¹Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Ma Chung, Malang Jawa Timur - Indonesia

E-mail: rokiy.alfanaar@machung.ac.id

Abstract: Fe³⁺ ion is one type of heavy metal waste that is often encountered from the rest of the industrial processes and laboratory education. Adsorption using natural zeolite is one way of reducing the content of Fe³⁺ ions. Sonication waves can influence the adsorption process that happens. Adsorption of Fe³⁺ by sonication assisted natural zeolite follows 1st order kinetics base on Santosa equation with R² value =0.928. Isothermal adsorption of this study follow Freundlich equation with R² value = 0.948, n= 1.789 and K_F = 1.832.

Keywords: Natural zeolite; Fe³⁺; sonication; kinetics; isothermal adsorption

Abstrak: Ion Fe³⁺ adalah salah satu jenis limbah logam berat yang sering dijumpai dari sisa proses industri dan laboratorium pendidikan. Adsorpsi menggunakan zeolit alam adalah salah satu cara mengurangi kandungan ion Fe³⁺. Gelombang sonikasi dapat mempengaruhi proses adsorpsi yang terjadi. Adsorpsi Fe³⁺ zeolit alam dengan bantuan gelombang sonikasi mengikuti kinetika orde 1 berdasarkan persamaan Santosa dengan nilai R² = 0.928. Isoterm adsorpsi pada penelitian ini mengikuti isoterm Freundlich dengan nilai R² = 0.948, n = 1.789, dan K_F = 1.832.

Kata kunci: Zeolit alam; Fe³⁺; sonikasi, kinetika; isoterm adsorpsi

PENDAHULUAN

Proses industri dan pembelajaran kimia saat ini tak lepas dari peran laboratorium. Penggunaan laboratorium kimia akan menghasilkan limbah yang salah satu jenisnya adalah limbah logam berat. Logam berat berpotensi mencemari air tanah sehingga berdampak pada

lingkungan dan kesehatan makhluk hidup. Salah satu ion logam berat yang umum dijumpai adalah Fe³⁺. Ion Fe³⁺ termasuk logam berat yang dapat merubah sifat fisik dan kimia air (Cho, 2005).

Beberapa metode pengolahan limbah Fe³⁺ telah dilakukan antara lain dengan metode elektrolisis (Ghosh *et al.*, 2008),

ekstraksi superkritis, dan adsorpsi. Metode adsorpsi digunakan banyak peneliti karena metode ini termasuk metode yang ramah lingkungan dan memenuhi kaidah *green chemistry* (Lancaster, 2010). Adsorpsi adalah proses permukaan dimana adsorbat akan terikat secara kimia atau fisika pada adsorben. Pemilihan jenis adsorbat dapat mempengaruhi jumlah dan kecepatan proses adsorpsi. Beberapa jenis adsorben antara lain adalah zeolit, bentonit dan mormolilonit.

Zeolit merupakan polimer anorganik yang merupakan senyawa aluminosilikat dengan kerangka tiga dimensi, berpori, dan memiliki permukaan bagian dalam yang luas (Wang *et al.*, 2010). Zeolit yang digunakan dapat berupa zeolit sintesis atau zeolit alam. Zeolit alam merupakan salah satu jenis adsorben alam yang telah digunakan untuk adsorpsi antara lain fenol (Swantomo *et al.*, 2009), metilen biru (Hor *et al.*, 2016), Ni^{2+} dan Cd^{2+} (Rad *et al.*, 2014). Penggunaan zeolit alam sebagai adsorben perlu melalui proses preparasi yang meliputi preparasi fisik dan aktivasi. Preparasi fisik berupa menyamakan ukuran zeolit dalam satuan mesh tertentu yang bertujuan menyamakan luas permukaan. Aktivasi zeolit alam melalui dua tahap yaitu melalui aktivasi asam

yang bertujuan menghilangkan alumina dan kation lain yang bisa menutupi sisi aktif pada permukaan zeolit. Proses aktivasi selanjutnya adalah aktivasi fisika dengan cara kalsinasi menggunakan suhu 450°C yang bertujuan untuk menguapkan air pada pori-pori zeolit sehingga luar permukaan zeolit meningkat.

Penelitian adsorpsi ion Fe^{3+} dengan zeolite telah dilakukan. Pada penelitian Munandar *et al.* (2014), metode yang digunakan untuk proses adsorpsi adalah bath sederhana dalam waktu adsorpsi divariasikan dari 15 menit hingga 105 menit. Salah satu modifikasi yang diharapkan dapat meningkatkan kinerja zeolit adalah dengan menggunakan metode sonikasi. Sonikasi adalah metode yang memanfaatkan gelombang suara. Dengan memanfaatkan gelombang suara maka akan terjadi tumbukan secara molekular yang mampu mempercepat reaksi (Ravazian *et al.*, 2014). Perubahan metode adsorpsi dapat mempengaruhi kecepatan reaksi sehingga dapat mempengaruhi kinetika kimia. Penelitian ini akan menentukan kinetika kimia, model kesetimbangan ion Fe^{3+} dengan zeolit dan memprediksi mekanisme adsorpsi Fe^{3+} pada permukaan zeolit alam.

METODE

Jenis rancangan penelitian ini adalah penelitian eksperimental. Penelitian ini menggunakan zeolit alam yang berasal dari Sumbermanjing Wetan kabupaten Malang yang diharapkan bertindak sebagai adsorben. Penelitian dilakukan dengan 4 (empat) tahap yaitu preparasi zeolit sebagai adsorben, penentuan kinetika adsorpsi, penentuan isoterm adsorpsi, dan karakterisasi zeolit alam menggunakan XRD dan FTIR.

Zeolit alam Sumbermanjing Wetan yang telah dihaluskan dengan ukuran 120 mesh direndam dalam akuades sambil diaduk dengan magnetit stirer selama 1 jam pada suhu kamar. Hasil dari pengadukan disaring dan dikeringkan dengan oven pada suhu 120°C selama 24 jam. Zeolit alam yang telah kering dianalisis menggunakan XRD dan FTIR.

Serbut zeolit alam sebanyak 50 gram dimasukkan ke dalam gelas beker 500 mL kemudian ditambahkan 200 mL larutan HF 1% dan diaduk selama 120 menit. Setelah disaring kemudian diaktivasi dengan $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ 6 M sebanyak 100 mL dan diaduk dengan magnetic stirer selama 120 menit. Zeolit disaring dengan kertas Whatman No.40 dan ditambahkan NH_4Cl 1 M dan diaduk selama 120 menit. Hasil pengadukan disaring dan

diaktivasi pada suhu 450 °C selama 4 jam.

Data kinetika yang diperoleh dengan cara membuat larutan Fe^{3+} dengan konsentrasi awal 100 ppm. Pada setiap larutan ditambahkan 1 g zeolit dan dilakukan adsorpsi pada waktu 0,5; 1; 3; 5; 10; 15; 20; dan 30 menit. Hasil adsorpsi dianalisis dengan persamaan Ho, Santosa dan Lengergren. Data adsorpsi kemudian dianalisis jenis isoterm dengan persamaan Langmuir dan Freundlich.

Zeolit yang telah mengadsorpsi ion Fe^{3+} dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui struktur kristal dan FT-IR untuk mengetahui pola adsorpsi. Setelah mengetahui struktur zeolit dan pola adsorpsi maka dapat digunakan untuk memprediksi mekanisme adsorpsi ion Fe^{3+} pada zeolit alam teraktivasi asam.

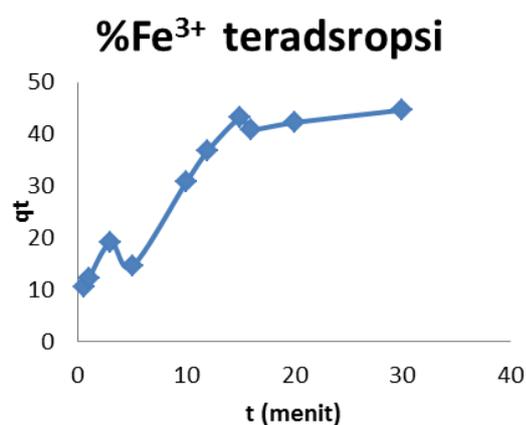
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil adsorpsi ion Fe(III) dengan zeolit alam sumber manjing wetan disajikan pada Tabel 1, dan jumlah Fe(III) yang teradsorpsi tiap waktu disajikan pada Gambar 1. Penentuan jumlah ion Fe(III) teradsorpsi menggunakan metode spektrofotometri UV-Vis dimana Fe(III) terlebih dahulu dikomplekskan dengan ligan tiosianat (SCN^-). Hasil dari Tabel 1 digunakan

untuk menentukan isoterm dan kinetika adsorpsi ion Fe(III) dengan zeolit alam.

Tabel 1. Hasil Adsorpsi Fe(III) pada Permukaan Zeolit Alam

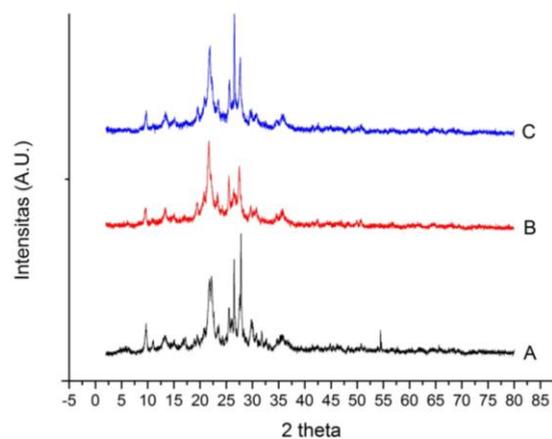
Waktu	Konsentrasi (ppm)	
	Awal	Akhir
0.5	100	79.180
1	100	75.511
3	100	61.900
5	100	70.933
10	100	38.511
15	100	13.676
16	100	18.126
20	100	15.522
30	100	10.649



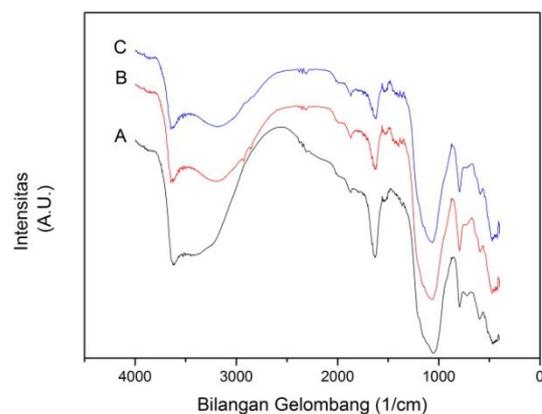
Gambar 1. Jumlah Fe(III) Teradsorpsi tiap Waktu

Hasil instrumentasi XRD dan FTIR digunakan untuk mempelajari struktur kristal dari zeolit. Data hasil instrumentasi ini digunakan untuk menentukan jenis mineral dan gugus yang terdapat zeolit alam, zeolit alam teraktivasi asam, dan zeolit alam yang telah mengadsorpsi ion Fe(III). Hasil dari XRD dan FTIR juga digunakan selanjutnya untuk memprediksi mekanisme adsorpsi zeolit

alam dengan bantuan gelombang sonikasi. Data hasil XRD zeolit alam disajikan pada Gambar 2 dan data hasil FTIR disajikan pada Gambar 3.



Gambar 2. Hasil XRD (a) zeolit alam (b) zeolit alam teraktivasi dan (c) zeolit alam setelah mengadsorpsi Fe(III)



Gambar 3. Spektra FTIR (a) zeolit alam (b) zeolit alam teraktivasi dan (c) zeolit alam setelah mengadsorpsi Fe(III)

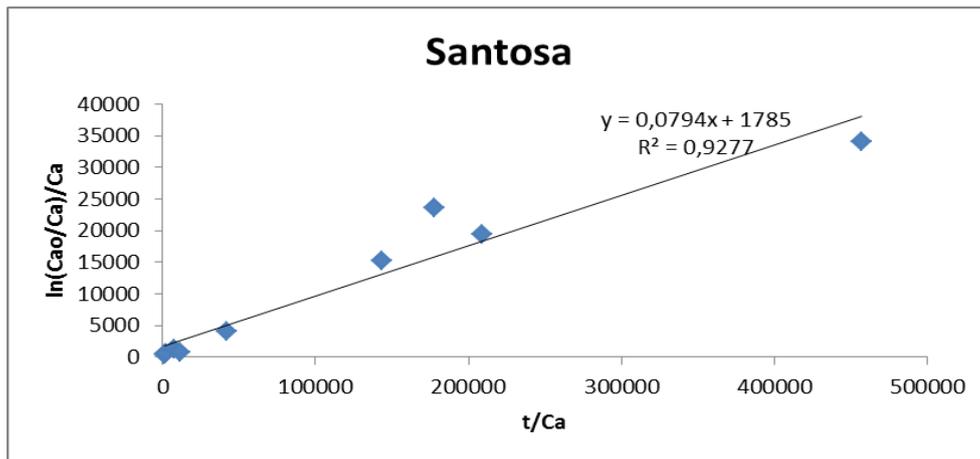
Penelitian diawali dengan menghaluskan dan mengayak zeolit alam yang akan digunakan sebagai adsorben dengan ukuran 120 mesh. Proses ini

bertujuan untuk menghomogenkan luas permukaan zeolit menjadi sejenis. Setelah itu zeolit alam diaktivasi menggunakan HF dan HCl. Aktivasi dengan asam dapat menyebabkan terjadinya proses dealuminasi dan dekarbonasi.

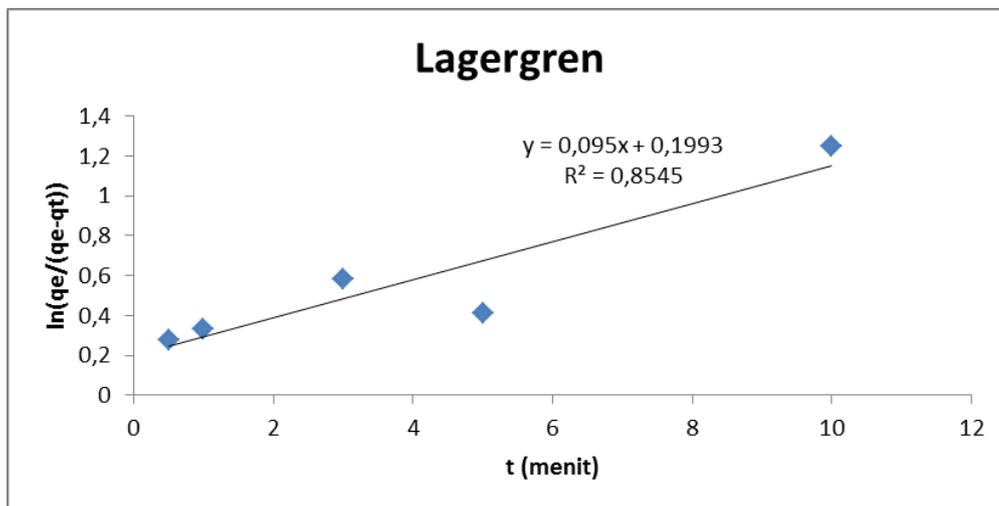
Hasil XRD dari zeolit alam sesuai gambar 2 menunjukkan struktur mineral penyusun utama adalah modernit. Tiga puncak tertinggi dari zeolit alam Sumbermanjing Wetan terdapat pada 2 theta 27,83; 26,53; dan 22,19. Setelah proses aktivasi asam tiga puncak tertinggi terdapat pada 27,49; 25,53; dan 21,67. Nampak pada spektra XRD tidak terjadi perubahan yang signifikan sehingga disimpulkan tidak terjadi perubahan struktur kristal zeolit. Hasil ini juga diperkuat dengan data FT-IR dimana terdapat puncak pada $457,13\text{ cm}^{-1}$ untuk M-O (M=Si, Al), $693,30\text{ cm}^{-1}$ untuk vibrasi O-M-O, $1053,45\text{ cm}^{-1}$ untuk vibrasi Al-O, 1620 cm^{-1} untuk vibrasi Si-O, dan $3614,60\text{ cm}^{-1}$ untuk vibrasi O-H. Zeolit alam yang telah melalui aktivasi asam mengalami beberapa pergeseran bilangan gelombang dimana M-O pada $447,49\text{ cm}^{-1}$, O-M-O pada $719,45\text{ cm}^{-1}$, Al-O pada $1060,85\text{ cm}^{-1}$, Si-O pada $1638,85\text{ cm}^{-1}$ dan vibrasi O-H tetap pada $3614,60\text{ cm}^{-1}$

Setelah mengadsorpsi ion Fe(III), zeolit alam kembali diuji menggunakan instrumentasi XRD dan FTIR. Pada spektra XRD terlihat bentuk mineral masih didominasi struktur kristal modernit. Hasil dengan FT-IR menunjukkan tidak terbentuk vibrasi baru sehingga disimpulkan adsorpsi yang terjadi adalah adsorpsi fisika. Ion Fe(III) akan membentuk gaya antar molekul dengan permukaan zeolit dimana oksigen yang lebih bersifat negatif pada zeolit akan menarik ion Fe(III) yang lebih bersifat positif dengan gaya elektrostatis.

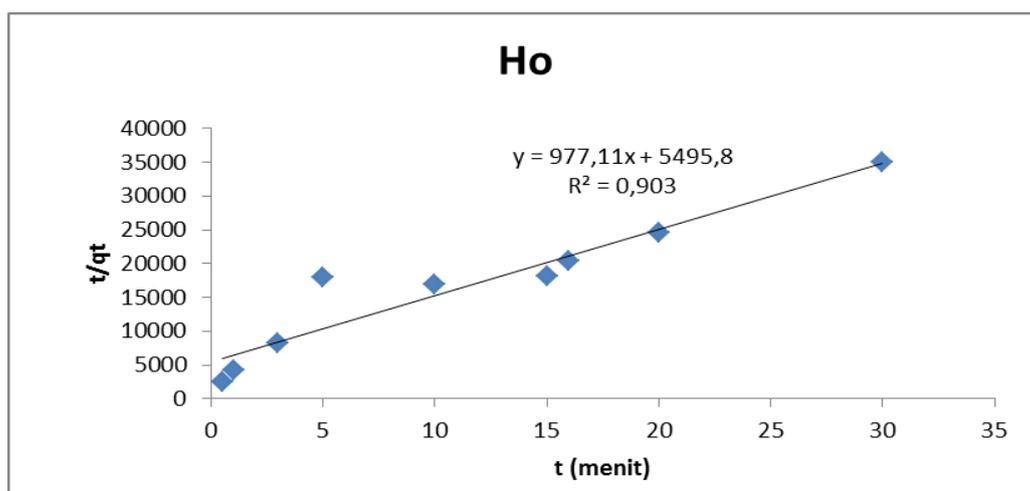
Adanya gelombang suara dapat mempengaruhi laju adsorpsi yang terjadi sehingga perlu dilakukan studi yang lebih lanjut. Studi kinetika dilakukan untuk mengetahui model kinetika adsorpsi yang terbentuk. Terdapat tiga model yang digunakan untuk proses adsorpsi yaitu orde 1, orde 1 semu, dan orde 2 semu. Orde 1 menggunakan persamaan Santosa, orde 1 semu menggunakan persamaan Lagergren, dan orde 2 semu menggunakan persamaan Ho. Grafik hasil analisis kinetika adsorpsi untuk ketiga model yang digunakan disajikan pada Gambar 4.



(a)



(b)



(c)

Gambar 4. Grafik hasil analisis kinetika adsorpsi (a). Santosa, (b). Lagergren, dan (c) Ho

Berdasarkan hasil analisis yang ditampilkan pada Gambar 4 menunjukkan bahwa adsorpsi ion Fe(III) pada permukaan zeolit alam mengikuti orde 1 sesuai persamaan Santosa. Hasil R² dari ketiga persamaan tersebut disajikan dalam Tabel 2.

Tabel 2. Parameter R² pada Kinetika Adsorpsi

Parameter	Kinetika		
	Santosa	Lagergren	Ho
R ²	0.928	0.859	0.903

Isoterm adsorpsi adalah hubungan distribusi adsorben antara fasa teradsorpsi pada permukaan adsorben dengan fasa ruah saat kesetimbangan pada temperatur tertentu. Terdapat dua model isoterm yang digunakan pada penelitian ini yaitu model Freundlich dan Langmuir.

$$\ln q_e = \log K_F + \frac{1}{n_F} \ln c_e$$

(a) Persamaan Freundlich

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m c_e}$$

(b) Persamaan Langmuir

Gambar 4. Persamaan (a) Freundlich, dan (b) Langmuir

Keterangan

- q_e = konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan (mol/g)
- C_e = konsentrasi adsorbat pada fasa aquos (mol/L)
- q_m = kapasitas maksimum adsorpsi (mol/g)
- K_F = konstanta kesetimbangan Freundlich

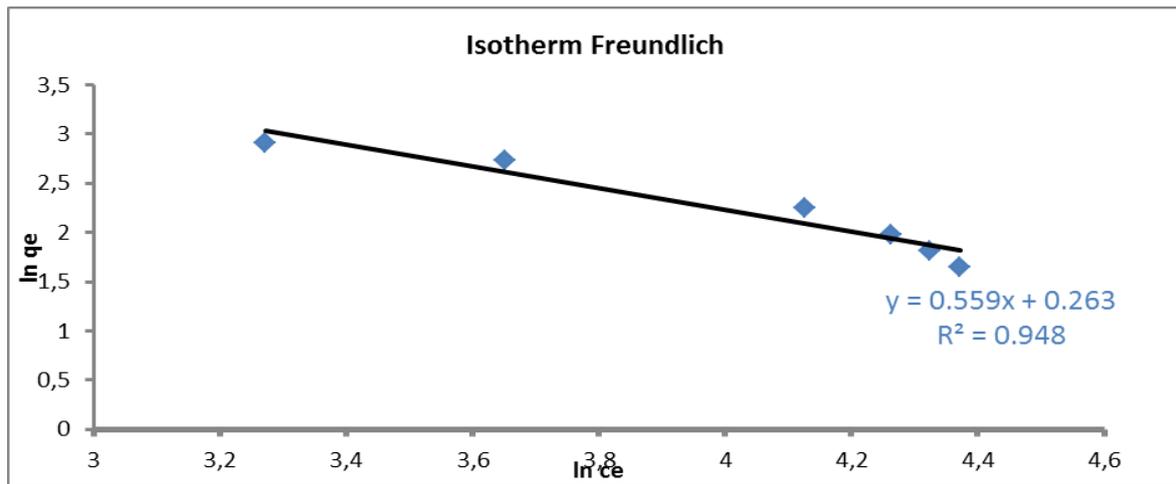
Gambar hasil analisis isoterm disajikan pada Gambar 5, sedangkan parameter isotherm adsorpsi berdasarkan Langmuir dan Freundlich disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Parameter Isoterm Adsorpsi berdasarkan Langmuir dan Freundlich

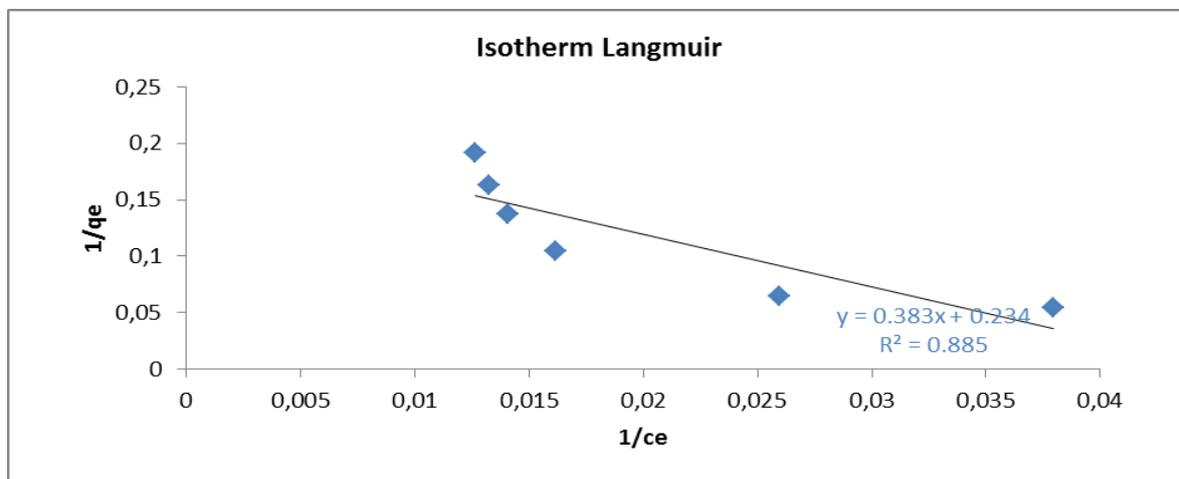
Langmuir			Freundlich		
R ²	Q _m	K	R ²	n _F	K
0.885	4.274	0.620	0.948	1.789	1.832

Berdasarkan Tabel 3 maka disimpulkan adsorpsi mengikuti kinetika Freundlich dengan nilai R² sama dengan 0.948. Berdasarkan isoterm Freundlich maka disimpulkan adsorben memiliki permukaan yang tidak homogen dan tiap molekul mempunyai kemampuan daya adsorpsi yang berbeda.

Hasil isoterm adsorpsi yang diperoleh menunjukan perbedaan jenis isoterm dengan penelitian Munandar *et al*, 2014. Pada penggunaan metode bath, isoterm adsorpsi Fe³⁺ mengikuti Langmuir dengan nilai R² 0,947 yang menindikasikan permukaan homogen. Perbedaan hasil isoterm ini diprediksi akibat pola tumbukan material yang berbeda dengan adanya gelombang sonikasi. Gelombang sonikasi menyebabkan tidak meratanya tumbukan pada permukaan adsorben sehingga kemampuan daya adsorpsi berbeda pada tiap molekul dan isoterm berubah menjadi Freundlich.



(a)



(b)

Gambar 5. Grafik hasil analisis isoterm adsorpsi menurut (a). Freundlich dan (b) Langmuir

Karakterisasi dengan instrumentasi XRD setelah proses adsorpsi menunjukkan bahwa struktur kristal zeolit masih berupa modernit. Tiga puncak tertinggi dari zeolit alam setelah proses adsorpsi terdapat pada 2 theta 27,69; 26,63; dan 21,89. Pada hasil FT-IR terdapat beberapa pergeseran bilangan gelombang dimana M-O berada pada bilangan

gelombang $472,06 \text{ cm}^{-1}$, O-M-O pada $718,53 \text{ cm}^{-1}$, Al-O pada $1062,78 \text{ cm}^{-1}$, Si-O pada $1624,89 \text{ cm}^{-1}$, dan vibrasi O-H pada $3618,48 \text{ cm}^{-1}$.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian disimpulkan zeolit alam Sumbermanjing Wetan dapat digunakan sebagai adsorben

dengan kinetika adsorpsi mengikuti kinetika Santosa dan isoterm Freundlich dengan nilai R^2 0.948. Zeolit alam Sumbermanjing Wetan diharapkan mampu diaplikasikan dalam proses pemurnian larutan khususnya limbah logam berat. Penggunaan zeolit dengan

bantuan gelombang suara cukup potensial dalam bidang lingkungan sehingga diharapkan mampu diaplikasikan beberapa pihak terkait dalam bidang pengolahan limbah logam berat khususnya ion besi(III).

DAFTAR RUJUKAN

- Bong-Yeon, Cho. 2005, Iron removal using an aerated granular filter. *Process Biochemistry*, 40:3314-20.
- Ghosh, D., Solanki H, Purkait MK. 2008. Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique. *J Hazard Mater*, 155:135-43.
- Hor, Kan Yan., Chee JMC, Chong MN, Jin B, Saint. C. 2016, Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater, *Journal of Cleaner Production*.
- Lancaster, M. 2010, *Green chemistry: an introductory text*, oyal society of chemistry.
- Munandar A, Krisdiyanto D, Khamidinal, Artsanti P. 2014, Adsorpsi Logam Pb dan Fe dengan Zeolit Alam Teraktivasi Asam Sulfat. *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia*, vol.VI:138-46.
- Rad, L.R., Momeni A, Ghazani BF, Irani M, Mahmoudi M, Noghreh B. 2014, Removal of Ni²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions using electrospun PVA/zeolite nanofibrous adsorbent, *Chemical Engineering Journal* 256:119-27.
- Razavian, M., Fatemi S, Masoudi-Nejad M. 2014, A Comparative Study of CO₂ and CH₄ Adsorption on Silicalite-1 Fabricated by Sonication and Conventional Method, *Adsorption Science & Technology*, vol.32, hh.73-87.
- Swantomomo D, Kundari NA, Pambudi SL. 2009. Adsorpsi Fenol dalam Limbah dengan Zeolit Alam Terkalsinasi. *Proc. Seminar Nasional V SDM Teknologi Nuklir*, Yogyakarta, V:705-13: BATAN.

Wang S, Peng Y. 2010, Natural zeolites as effective adsorbents in water and

wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal* 156:11-24.