

**STUDI MULTI ADSORPSI KERANGKA MIKROPORI-  
MESOPORI: SINTESIS KOMPOSIT *CORE-SHELL* ZEOLIT  
ANA/MCM-48 SEBAGAI ADSORBEN ION LOGAM BERAT  
DALAM LIMBAH PERAIRAN**

***MULTI ADSORPTION STUDY OF MICROPORY-MESOPORY  
FRAMEWORK: SYNTHESIS OF ANA/MCM-48 CORE-SHELL  
COMPOSITES AS ADSORBENT OF HEAVY METAL IONS IN  
AQUATIC WASTE***

**IDA IFDALIAH AMIN**



**SEKOLAH PASCA SARJANA  
UNIVERSITAS HASANUDDIN  
MAKASSAR  
2023**

**DISERTASI**

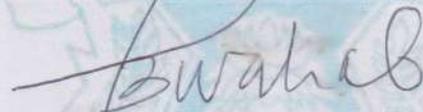
**STUDI MULTI ADSORPSI KERANGKA MIKROPORI-MESOPORI:  
SINTESIS KOMPOSIT CORE-SHELL ZEOLIT ANA/MC-48 SEBAGAI  
ADSORBEN ION LOGAM BERAT DALAM LIMBAH PERAIRAN**

Disusun dan diajukan oleh:

**IDA IFDALIAH AMIN**  
**NIM: H013191001**

Telah dipertahankan di hadapan Panitia Ujian Disertasi  
pada tanggal 15 Agustus 2023  
dan dinyatakan telah memenuhi syarat kelulusan

Menyetujui,  
Komisi Penasehat



**Prof. Dr. Abd Wahid Wahab, M.Sc.**  
Promotor

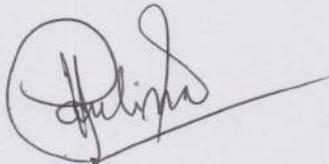


**Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil.**  
Co-Promotor



**Dr. rer. nat. Rino R. Mukti, S.Si., M.Si**  
Co-Promotor

Ketua Program Studi  
Ilmu Kimia,



**Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil.**

Dekan Fakultas MIPA  
Universitas Hasanuddin,



**Dr. Eng. Amiruddin, M.Si.**

## PERNYATAAN KEASLIAN DISERTASI

Yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Ida Ildaliah Amin  
Nomor Induk Mahasiswa : H013191001  
Program Studi : S3-Ilmu Kimia

Menyatakan dengan sebenarnya bahwa disertasi yang saya tulis berjudul:

**STUDI MULTI ADSORPSI KERANGKA MIKROPORI-MESOPORI:  
SINTESIS KOMPOSIT *CORE-SHELL* ZEOLIT ANA/MCM-48 SEBAGAI  
ADSORBEN ION LOGAM BERAT DALAM LIMBAH PERAIRAN.**

Benar-benar merupakan hasil karya saya sendiri, bukan merupakan pengambilan tulisan atau pemikiran orang lain. Apabila dikemudian hari terbukti atau dapat dibuktikan bahwa sebahagian atau keseluruhan disertasi ini hasil karya orang lain, saya bersedia menerima sanksi atas perbuatan tersebut.

Makassar, 07 Agustus 2023

Yang menyatakan,

Ida Ildaliah Amin

## **PRAKATA**

*Assalamu 'Alaikum Warahmatullahi Wabarakatuh,*

Alhamdulillah Rabbil 'Alamin penulis panjatkan kehadiran Allah SWT atas segala rahmat, karunia, dan ridho-Nya, sehingga penelitian dan penulisan disertasi ini dapat penulis rampungkan sebagai salah satu persyaratan untuk meraih gelar Doktor Ilmu Kimia pada Sekolah Pascasarjana Universitas Hasanuddin, Makassar.

Penulis banyak menghadapi hambatan dan kendala selama proses penelitian, mulai dari awal penelitian hingga penyelesaian disertasi ini. Namun, berkat Rahmat Allah SWT, dengan semangat, kesabaran dan usaha yang keras semuanya dapat teratasi. Penulis sangat menyadari bahwa semua ini dapat terwujud berkat doa, motivasi dan bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis dengan tulus dan Ikhlas menyampaikan penghargaan dan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Bapak Prof. Dr. Abd Wahid Wahab, M.Sc. selaku promotor, Ibu Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil. dan Bapak Dr. rer.nat. Rino Rakhmata Mukti, S.Si., M.Si., masing-masing selaku ko-promotor yang penuh kesabaran dan ketulusan untuk meluangkan waktu memberikan bimbingan, motivasi, nasihat, dan saran mulai dari perencanaan penelitian, pelaksanaan penelitian, hingga penulisan disertasi ini. Penulis juga mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Tim penguji Bapak Dr. Firdaus M.Si. (alm), Bapak Prof. Dr. H. Muhammad Nurdin, M.Sc., Bapak Dr. Yusafir

Hala, M.Si., Bapak Dr. Abdul Karim, M.Si., dan Ibu Dr. St. Fauziah, S.Si., M.Si.

Pada kesempatan ini, penulis juga mengucapkan terima kasih kepada:

1. Rektor Universitas Teknologi Sulawesi, Bapak Drs. H. Ridwan Borahima, SH., M.Si., atas rekomendasi untuk memperoleh beasiswa BPP-DN dari Kemenristekbudristek dan Pendidikan Tinggi.
2. Kementrian Pendidikan dan Kebudayaan melalui Direktorat Sumber Daya Ditjen Pendidikan Tinggi atas kesempatan yang diberikan untuk menjadi bagian dari keluarga besar karyasiswa BPP-DN tahun 2019.
3. Rektor Universitas Hasanuddin dan Direktur Sekolah Pascasarjana Universitas Hasanuddin yang telah memberikan kesempatan untuk mengikuti Pendidikan Program Doktor.
4. Dekan Fakultas MIPA Unhas, Bapak Dr. Eng Amiruddin, M.Si., beserta wakil-wakilnya yang telah memberikan fasilitas dan kemudahan dalam pelayanan administrasi selama mengikuti pendidikan.
5. Ibu Prof. Dr. Paulina Taba, M.Phil., dan Ibu Dr. St. Fauziah, S.Si., M.Si., selaku Ketua Program Studi Doktor Ilmu Kimia dan Kepala Departemen Kimia beserta Dosen dan Staf Departemen Kimia yang telah memberikan motivasi, bantuan dan kerjasaman dalam penyelesaian studi.

6. Kepala Laboratorium Kimia Fisika, Laboratorium Kimia Analitik, Laboratorium Kimia Terpadu beserta staf yang telah memberikan fasilitas dan kemudahan dalam melakukan penelitian.
7. Bapak Dr. rer. nat. Rino Rakhmata Mukti, S.Si., M.Si., yang telah memberikan fasilitasi dan kemudahan dalam melakukan penelitian pada Laboratorium Kimia Anorganik dan Laboratorium Mikroskop Elektron Pusat Penelitian Nanosains dan Nanoteknologi ITB.
8. Bapak Dr. Eng. Purwanto, ST., MT., dan Bapak Dr. Sufriadin ST., MT. beserta staf yang telah memberikan fasilitas dan kemudahan dalam melakukan penelitian pada Laboratorium Analisis dan Pengolahan Bahan Galian Teknik Pertambangan Unhas.
9. Ibu Dra. Damasiah, M.Si., Hadijah Enriyani Ismail, ST., M.Si., dan A. Sitti Mulyani beserta staf yang telah memberikan fasilitas dan kemudahan dalam melakukan penelitian pada Laboratorium Quality Control SMTI Makassar.
10. Rekan-rekan mahasiswa S3 Ilmu Kimia Unhas Angkatan 2019 (La kolo, Sernita, Khadijah, dan Sarni) yang telah berbagi suka dan duka, dukungan dan semangat, serta kebersamaannya selama menjalani studi.
11. Rekan-rekan mahasiswa S1, S2 dan S3 Kimia Unhas (Khususnya Tim Peneliti Kimia Fisika, Safira, Tenri, Ridha, Andin, Iin, Sam, Elva, Nunu, Putut, Triana, Bahrun, Eput, Dian, Arini) serta rekan mahasiswa S1, S2

dan S3 Kimia ITB terkhusus tim Zeolit (Alvin, Kania, Tomi, Yoni, dan Dian) atas segala bantuannya.

12. Semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu persatu, semoga Allah SWT membalasnya dengan pahala yang berlipat ganda.

Secara khusus, Penulis menghaturkan penghargaan setinggi-tingginya dan terima kasih yang tak terhingga kepada Ayahanda Drs. A. Muh. Amin Rum, M.Pd. (Alm) dan Ibunda tercinta Dra. A. Sutriany atas didikan, doa restu dan segala pengorbanannya selama ini. Demikian pula kepada Ananda tersayang Muh. Alif Yafii Aisira, Kakanda A. Muh. Yakin Amin, ST., MT., A. Fitrah Adriaty Amin, ST., MT., adinda Diah Mahfudiah Amin, ST., dan Ana Asfianah, ST., serta seluruh keluarga terima kasih atas bantuan, motivasi dan doanya selama ini.

Penulis menyadari bahwa disertasi ini masih jauh dari sempurna sehingga masih perlu saran dan kritikan yang membangun untuk melengkapi kekurangan tersebut. Akhir kata Penulis berharap disertasi ini dapat memberikan manfaat bagi umat manusia dan kontribusi pada perkembangan ilmu pengetahuan.

Wabillahi Taufiq wal Hidayah, Wassalamu Alaikum Warahmatullahi Wabarakatuh.

Penulis

Ida Ifdaliah Amin

## ABSTRAK

**Ida Ildaliah Amin.** Studi Multi Adsorpsi Kerangka Mikropori-Mesopori: Sintesis Komposit Core-Shell Zeolit ANA/MCM-48 Sebagai Adsorben Ion Logam Berat Dalam Limbah Perairan (dibimbing oleh **Abd Wahid Wahab, Paulina Taba, dan Rino Rakhmata Mukti**)

Penerapan bahan nano untuk menghilangkan logam berat telah mendapat banyak perhatian karena efisiensinya yang tinggi di lingkungan. Tetapi sulit untuk menghilangkan beberapa logam berat secara bersamaan dengan efisiensi dan stabilitas yang tinggi. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis komposit core-shell zeolite/MCM-48 sebagai adsorben baru. Zeolit analsim yang digunakan dihasilkan dari proses rekristalisasi mineral alam Mesawa. Komposit ANA/MCM-48 berstruktur cangkang-inti disiapkan untuk penghilangan logam berat  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Cu}^{2+}$  secara efisien dalam perairan. Sintesis ANA/MCM-48 dilakukan dengan metode hidrotermal dan dikarakterisasi dengan X-ray diffraction (XRD), adsorpsi-desorpsi nitrogen, Fourier Transform Infrared (FTIR), Transmission electron microscopy (TEM) dan Spektrofotometer Serapan Atom (AAS). Parameter uji kemampuan Adsorpsi Logam oleh ANA/MCM-48 adalah pH, waktu, konsentrasi. Optimalisasi adsorben ANA/MCM-48 melalui uji selektifitas dan uji adsorpsi-desorpsi. Hasil penelitian menunjukkan luas permukaan komposit ANA/MCM-48 adalah  $870 \text{ m}^2/\text{g}$ . efek pH pada adsorpsi menunjukkan bahwa adsorben memiliki kinerja adsorpsi lebih baik pada kondisi asam mendekati netral. Kapasitas adsorpsi maksimum ion  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Cu}^{2+}$  berturut turut adalah 1.07; 1.78; 2.12; 0.61; dan 1.88 mmol/g. Model isoterm yang sesuai untuk semua ion logam yang diteliti adalah model isoterm Langmuir. Adsorpsi kinetika dijelaskan dengan baik oleh persamaan orde dua semu. Komposit ANA/MCM-48 memperlihatkan urutan selektivitas adsorpsi pada system tunggal dan multi logam adalah  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ . ANA/MCM-48 dapat digunakan kembali dalam 3 kali siklus adsorpsi-desorpsi. Oleh karena itu penelitian ini menunjukkan bahwa ANA/MCM-48 dapat diaplikasikan pada perairan sungai Tallo dengan efektifitas adsorpsi untuk ion logam  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Cu}^{2+}$  berturut turut adalah 97,37%, 95,27%, 97,37%, 99,11%, dan 92,88%.

Kata kunci: Zeolit analsim, MCM-48, Karakterisasi, Adsorpsi ganda, Logam berat,

## ABSTRACT

**Ida Ildaliah Amin.** Multi Adsorption Study of Microporous-Mesoporous Framework: Synthesis of Core-Shell Zeolite ANA/MCM-48 Composites as Adsorbents of Heavy Metal Ions in Aquatic Wastes (Supervised by **Abd Wahid Wahab, Paulina Taba, and Rino Rakhmata Mukti**).

The application of nanomaterials for heavy metal removal has received much attention due to their high efficiency in the environment. But removing multiple heavy metals simultaneously with high efficiency and stability is difficult. This study aims to synthesize core-shell zeolite/MCM-48 composite as a new adsorbent. The analcime zeolite used was produced from the recrystallization process of Mesawa natural mineral. Composites core-shell ANA/MCM-48 were prepared to efficiently remove heavy metals  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Cu}^{2+}$  in aquatic wastes. Synthesis of ANA/MCM-48 was carried out by hydrothermal method and characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption-desorption, Fourier Transform Infrared (FTIR) analysis, Transmission electron microscopy (TEM), and Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). The parameters of Metal Adsorption ability by ANA/MCM-48 are pH, time, and concentration. Optimization of ANA/MCM-48 adsorbent through selectivity test and adsorption-desorption test. The results showed that the surface area of the ANA/MCM-48 composite was  $870 \text{ m}^2/\text{g}$ . The effect of pH on adsorption shows that the adsorbent has good adsorption performance under acidic conditions close to neutral. The maximum adsorption capacities of  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Cu}^{2+}$  ions were 1.07; 1.78; 2.12; 0.61; and 1.88 mmol/g, respectively. The suitable isotherm model for all the metal ions studied is the Langmuir isotherm model. A pseudo-second-order equation well described adsorption kinetics. The ANA/MCM-48 composite showed that the order of adsorption selectivity in single and multi-metal systems was  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ . ANA/MCM-48 can be reused in 3 adsorption-desorption cycles. Therefore, this study shows that ANA/MCM-48 can be applied to Tallo river waters with adsorption effectiveness for metal ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , and  $\text{Cu}^{2+}$  are 97.37%, 95.27%, 97.37%, 99.11%, and 92.88%, respectively.

Keywords: Zeolite Analcime, MCM-48, Characterization, multiple adsorption, heavy metals.

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	<b>i</b>
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	<b>ii</b>
<b>PERNYATAAN KEASLIAN DISERTASI</b> .....	<b>iii</b>
<b>PRAKATA</b> .....	<b>iv</b>
<b>ABSTRAK</b> .....	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ix</b>
<b>DAFTAR ISI</b> .....	<b>x</b>
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	<b>xiii</b>
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	<b>xviii</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN</b> .....	<b>xix</b>
<b>DAFTAR SINGKATAN</b> .....	<b>xxii</b>
<b>BAB I. PENDAHULUAN</b> .....	<b>1</b>
A. Latar Belakang.....	1
B. Rumusan Masalah.....	8
C. Tujuan Penelitian .....	9
D. Manfaat Penelitian.....	10
<b>BAB II. TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	<b>11</b>
A. Logam Berat .....	11
B. Zeolit .....	19
C. Silika Mesopori MCM-48 .....	27
D. Komposit Mikro-Mesopori Inti-Cangkang ( <i>Core-Shell</i> ) ...	34

E. Adsorpsi.....	39
F. Isotermal Adsorpsi.....	42
G. Kinetika Adsorpsi.....	47
H. Desorpsi.....	49
I. Karakterisasi.....	50
J. Kerangka Pikir .....	56
K. Hipotesis.....	58
<b>BAB III. METODE PENELITIAN.....</b>	<b>60</b>
A. Bahan Penelitian .....	60
B. Alat Penelitian.....	60
C. Waktu dan Tempat Penelitian .....	61
D. Prosedur Penelitian .....	61
1. Mineral Alam Mesawa.....	61
2. Rekristalisasi Mineral Alam.....	62
3. Sintesis.....	62
3.1. MCM-48 .....	62
3.2. Komposit zeolit ANA/MCM-48 .....	63
4. Pembuatan Larutan Baku .....	64
5. Penentuan Waktu Adsorpsi Optimum.....	66
6. Penentuan pH Adsorpsi Optimum .....	66
7. Penentuan Kapasitas Adsorpsi.....	67
8. Selektivitas Adsorpsi ion logam Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , dan Cu <sup>2+</sup> dalam sistem multilogam.....	68
9. Desorpsi dan Regenerasi Adsorben Zeolit/MCM-48..	68

10. Aplikasi pada Limbah Perairan .....	69
11. Karakterisasi .....	69
<b>BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN</b> .....	<b>72</b>
A. Karakterisasi Mineral Alam Mesawa .....	72
B. Rekristalisasi Mineral Alam Mesawa .....	76
C. Karakterisasi MCM-48 dan komposit ANA/MCM-48 ... ..	89
D. Kinerja Adsorpsi Komposit ANA/MCM-48 sebagai Adsorben ion Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , dan Mn <sup>2+</sup> .....	98
1. Pengaruh Waktu Kontak dan Kinetika Adsorpsi ... ..	99
2. Penentuan pH Adsorpsi Optimum .....	106
3. Penentuan Kapasitas Adsorpsi .....	110
E. Selektivitas Adsorpsi Ion Logam .....	120
F. Kinerja Desorpsi dan Regenerasi.....	127
G. Aplikasi Pada Limbah Perairan .....	131
<b>BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN</b> .....	<b>134</b>
A. Kesimpulan .....	134
B. Saran .....	135
<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	<b>136</b>
<b>LAMPIRAN</b> .....	<b>160</b>

## DAFTAR GAMBAR

Gambar	Halaman
1. Satuan dasar penyusun zeolite yang tersusun dari tetrahedral $\text{SiO}_4$ dan $\text{AlO}_4$ dengan atom oksigen sebagai penghubung	21
2. Struktur kerangka zeolite pada dua dimensi dan tiga dimensi	21
3. Struktur Unit bangun sekunder	23
4. Struktur (a) MCM-41, (b) MCM-48, dan (c) MCM-50	29
5. Skema Reaksi sintesis DA-S-T riazine dengan MCM-48	33
6. Model isothermal adsorpsi <i>monolayer</i> dan <i>multilayer</i> .	43
7. Tipe grafik isothermal adsorpsi desorpsi gas	56
8. Kerangka pikir penelitian	59
9. Pola difraksi XRD mineral alam Mesawa dan difraktogram standar untuk fase albit (file JCPDS 84-0982/RRFT ID: R100169)	73
10. Pola difraksi XRD mineral alam Mesawa menggunakan aplikasi <i>Match</i>	73
11. Foto SEM mineral alam Mesawa	74
12. Spektrum FTIR mineral alam Mesawa	75
13. a. <i>Secondary building units</i> (SBU) untuk kristal ANA dan CAN, b. struktur kristal untuk ANA, c. Struktur kristal untuk CAN.	78
14. Difraktogram XRD dari plagioklas feldspar (a) spektrum XRD untuk sampel yang disintesis dengan 1,7 M NaOH (b), 3M NaOH (c), and 4,5 M NaOH (d).	79
15. Spektra FTIR pada Panjang gelombang 4000-1500 $\text{cm}^{-1}$ (A) dan Panjang gelombang 1400-350 $\text{cm}^{-1}$ (B) Untuk, a.	

plagioklas feldspar, b. ANA (F1), c. CAN (F2), dan d. CAN (F3).	81
16. Gambar SEM pada pembesaran berbeda dari plagioklas feldspar alami diperoleh zeolit: a. ANA (F1), b. CAN (F2), dan c. CAN (F3).	84
17. Adsorpsi – desorpsi isothermal N <sub>2</sub> untuk sampel ANA dan CAN; Distribusi ukuran pori (sebagai gambar inset)	85
18. Hasil pemeriksaan sampel dengan menggunakan metode BET.	86
19. Spektrum EDS dan analisis unsur kimia zeolit yang diperoleh dari feldspar plagioklas: ANA (F1), CAN (F2), dan CAN (F3).	88
20. Difraktogram XRD untuk sampel MCM-48, Zeolit ANA, Komposit ANA/MCM-48.	90
21. Spektrum FTIR untuk sampel MCM-48, Zeolit ANA, Komposit ANA/MCM-48.	92
22. Hasil analisis SEM-EDS komposit ANA/MCM-48 dengan pembesaran 2000 kali	93
23. Foto TEM komposit ANA/MCM-48.	94
24. Foto <i>mapping</i> EDS komposit ANA/MCM-48.	95
25. Foto TEM (a) dan <i>mapping</i> EDS (b) untuk komposit ANA/MCM-4 Foto SEM dan TEM komposit zeolit Y/MCM-48 yang dilakukan oleh Enteria	95
26. Hasil karakteristik isotherm adsorpsi desorpsi N <sub>2</sub> untuk ANA, MCM-48 dan ANA/MCM-48.	96
27. Distribusi ukuran pori dengan menggunakan metode DFT untuk komposit ANA/MCM-48.	97
28. Hubungan antara waktu adsorpsi dan jumlah ion logam Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , dan Cu <sup>2+</sup> yang diadsorpsi oleh ANA/MCM-48	100
29. Persen efektivitas adsorpsi ion Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , dan Cu <sup>2+</sup> oleh komposit ANA/MCM 48 sebagai fungsi waktu.	102

30. (a) kurva kinetika orde satu semu dan (b) kurva kinetika orde dua semu untuk adsorpsi ion $\text{Cd}^{2+}$ oleh ANA/MCM-48.	103
31. (a) kurva kinetika orde satu semu dan (b) kurva kinetika orde dua semu untuk adsorpsi ion $\text{Mn}^{2+}$ oleh ANA/MCM-48.	103
32. (a) kurva kinetika orde satu semu dan (b) kurva kinetika orde dua semu untuk adsorpsi ion $\text{Fe}^{2+}$ oleh ANA/MCM-48.	104
33. (a) kurva kinetika orde satu semu dan (b) kurva kinetika orde dua semu untuk adsorpsi ion $\text{Pb}^{2+}$ oleh ANA/MCM-48	104
34. (a) kurva kinetika orde satu semu dan (b) kurva kinetika orde dua semu untuk adsorpsi ion $\text{Cu}^{2+}$ oleh ANA/MCM-48	104
35. Pengaruh pH terhadap adsorpsi ion $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , dan $\text{Cu}^{2+}$ oleh ANA/MCM-48	107
36. Persentase efektivitas adsorpsi ion logam $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , dan $\text{Cu}^{2+}$ pada variasi pH.	108
37. Kapasitas adsorpsi ion $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , dan $\text{Cu}^{2+}$ yang diadsorpsi oleh ANA/MCM-48 sebagai fungsi konsentrasi.	111
38. Persentase efektivitas adsorpsi terhadap konsentrasi ion logam $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , dan $\text{Cu}^{2+}$ .	111
39. (a) Kurva Isotermal Langmuir, (b) Kurva Isotermal Freundlich dan (c) Kurva Isotermal Sips untuk adsorpsi ion $\text{Cd}^{2+}$ oleh ANA/MCM-48.	113
40. (a) Kurva Isotermal Langmuir, (b) Kurva Isotermal Freundlich dan (c) Kurva Isotermal Sips untuk adsorpsi ion $\text{Mn}^{2+}$ oleh ANA/MCM-48.	114
41. (a) Kurva Isotermal Langmuir, (b) Kurva Isotermal Freundlich dan (c) Kurva Isotermal Sips untuk adsorpsi ion $\text{Fe}^{2+}$ oleh ANA/MCM-48	114

42. (a) Kurva Isotermal Langmuir, (b) Kurva Isotermal Freundlich dan (c) Kurva Isotermal Sips untuk adsorpsi ion $Pb^{2+}$ oleh ANA/MCM-48.	115
43. (a) Kurva Isotermal Langmuir, (b) Kurva Isotermal Freundlich dan (c) Kurva Isotermal Sips untuk adsorpsi ion $Cu^{2+}$ oleh ANA/MCM-48.	115
44. Pemodelan isotermal Langmuir, Freundlich, dan Sips dari persamaan non-linear untuk adsorpsi ion logam $Cd^{2+}$ oleh ANA/MCM-48.	117
45. Pemodelan isotermal Langmuir, Freundlich, dan Sips dari persamaan non-linear untuk adsorpsi ion logam $Mn^{2+}$ oleh ANA/MCM-48.	117
46. Pemodelan isotermal Langmuir, Freundlich, dan Sips dari persamaan non-linear untuk adsorpsi ion logam $Fe^{2+}$ oleh ANA/MCM-48.	117
47. Pemodelan isotermal Langmuir, Freundlich, dan Sips dari persamaan non-linear untuk adsorpsi ion logam $Pb^{2+}$ oleh ANA/MCM-48.	118
48. Pemodelan isotermal Langmuir, Freundlich, dan Sips dari persamaan non-linear untuk adsorpsi ion logam $Cu^{2+}$ oleh ANA/MCM-48.	118
49. Selektivitas adsorpsi ( $K_d$ ) masing masing ion logam pada sistem logam tunggal.	121
50. Selektivitas adsorpsi ( $K_d$ ) masing masing ion logam untuk sistem multi logam.	122
51. Persen penyisihan adsorpsi ion logam oleh komposit ANA/MCM-48 untuk sistem tunggal (a), untuk sistem multi logam (b).	123
52. Spektra FTIR (a) ANA/MCM-48 + ion $Cd^{2+}$ (b) ANA/MCM-48 + ion $Fe^{2+}$ (c) ANA/MCM-48 + ion $Pb^{2+}$ (d) ANA/MCM-48 + ion $Cu^{2+}$ , dan (e) ANA/MCM-48 + ion $Mn^{2+}$	126
53. Perbandingan persentase perolehan kembali ion logam $Cd^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , dan $Cu^{2+}$ selama tiga siklus adsorpsi-desorpsi dengan agen pendesorpsi EDTA 0,1M dan $HNO_3$ 0,1 M.	128

54. Desorpsi ion logam dengan EDTA membentuk senyawa kompleks.	129
55. Pola difraksi XRD komposit ANA/MCM-48 (A) setelah adsorpsi siklus 1 dan (B) setelah desorpsi siklus ke-3 dengan menggunakan pendesorpsi EDTA untuk (a) Komposit ANA/MCM-48 sebelum adsorpsi, (b) ion logam $\text{Cu}^{2+}$ , (c) ion logam $\text{Pb}^{2+}$ , (d) ion logam $\text{Cd}^{2+}$ , (e) ion logam $\text{Fe}^{2+}$ , (f) ion logam $\text{Mn}^{2+}$ .	130
56. Efektivitas adsorpsi (%) ion logam dari sampel air sungai Tallo pada beberapa kondisi perlakuan	132

## DAFTAR TABEL

Tabel	Halaman
1. Standar baku mutu air laut menurut Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 51 tahun 2004.	13
2. Klasifikasi zeolit berdasarkan rasio Si/Al	25
3. Adsorpsi ion logam berat pada berbagai zeolit alam Indonesia	26
4. Klasifikasi Material Mesopori	28
5. Peneliti sintesis komposit zeolit/MCM-48	38
6. Hasil spektrum EDS mineral alam Mesawa	74
7. Kondisi eksperimen untuk sintesis ANA dan CAN menggunakan mineral feldspar	76
8. Pita spektrum FTIR untuk MCM-48, ANA, dan Komposit ANA/MCM-48, dan gugus fungsional yang sesuai.	92
9. Data karakteristik pori dari sampel ANA, MCM-48 dan ANA/MCM-48	98
10. Data parameter kinetika adsorpsi ion logam berdasarkan persamaan kinetika orde satu semu dan orde dua semu ( $k_1$ , $k_2$ , $R^2$ ).	105
11. Parameter Model isothermal Adsorpsi ion logam $Cd^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , dan $Cu^{2+}$ oleh ANA/MCM-48 dari Persamaan Linear.	116
12. Parameter Model isothermal Adsorpsi ion logam $Cd^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , dan $Cu^{2+}$ oleh ANA/MCM-48 dari Persamaan Non Linear.	119
13. Jarak Ikatan M-O rata rata, jari jari ionik dari ion logam terhidrasi yang diserap.	126
14. Konsentrasi sampel air Sungai Tallo sebelum dan sesudah diadsorpsi oleh ANA/MCM-48 menggunakan instrumen ICP-OES	132

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	halaman
1a.Preparasi zeolit alam	160
1.b. Skema Rekristalisasi	161
2. Skema sintesis silika mesopori MCM-48	162
3. Sintesis komposit <i>core-shell</i> zeolit/MCM-48	164
4. Skema Penentuan Waktu Optimum Adsorpsi Ion $Pb^{2+}$	165
5. Skema Penentuan Waktu Optimum Adsorpsi Ion $Cd^{2+}$	166
6. Skema Penentuan Waktu Optimum Adsorpsi Ion $Cu^{2+}$	167
7. Skema Penentuan Waktu Optimum Adsorpsi Ion $Fe^{2+}$	168
8. Skema Penentuan Waktu Optimum Adsorpsi Ion $Mn^{2+}$	169
9. Skema Penentuan pH Optimum Adsorpsi	170
10. Skema Penentuan Kapasitas Adsorpsi	171
11. Selektivitas adsorpsi ion logam dalam sistem multi logam	172
12a. Skema Desorpsi	173
12b. Skema Uji Regenerasi Adsorpsi-Desorpsi	174
13. Aplikasi pada Limbah Perairan	175
14. Perhitungan Pembuatan Larutan Ion $Cd^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Pb^{2+}$ dan $Fe^{2+}$ 1000 ppm	176
15. Data Penentuan Waktu Optimum Adsorpsi ion logam $Cd^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , dan $Cu^{2+}$ oleh ANA/MCM-48.	178

16. Data Studi Kinetika Adsorpsi Ion logam Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , dan Cu <sup>2+</sup> oleh ANA/MCM-48.	180
17. Data Penentuan pH Optimum Adsorpsi Ion logam Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , dan Cu <sup>2+</sup> oleh ANA/MCM-48.	183
18. Data Penentuan Kapasitas Adsorpsi Ion logam Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , dan Cu <sup>2+</sup> oleh ANA/MCM-48.	185
19. Data Penentuan Kapasitas Adsorpsi Ion logam Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , dan Cu <sup>2+</sup> oleh ANA/MCM-48 untuk pemodelan persamaan isothermal adsorpsi bentuk linear.	187
20. Data Penentuan Kapasitas Adsorpsi Ion logam Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , dan Cu <sup>2+</sup> oleh ANA/MCM-48 untuk pemodelan persamaan isothermal adsorpsi bentuk non-linear.	191
21. Data perhitungan % perolehan kembali kemampuan adsorpsi desorpsi komposit ANA/MCM-48 terhadap ion logam Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , dan Cu <sup>2+</sup> .	194
22. Parameter adsorpsi ion Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , dan Cu <sup>2+</sup> oleh ANA/MCM-48 yang diperoleh dari kurva isotherm Langmuir dan Freundlich (Q <sub>o</sub> , b, R <sup>2</sup> , k, n, R <sup>2</sup> ).	195
23. Persentase efektivitas adsorpsi terhadap konsentrasi ion logam Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , dan Cu <sup>2+</sup>	196
24. Data proses adsorpsi-desorpsi 3 kali siklus	197
25. XRF Mineral alam Mesawa	198
26. FTIR Mineral alam Mesawa	199
27. FTIR Analsim	200
28. FTIR Kankrinit ( Kosentrasi NaOH 3M)	201
29. FTIR Kankrinit ( Kosentrasi NaOH 4,5M)	202

30. BET Analsim	203
31. BET kankrinit	204
32. EDS ANA, CAN (3M) dan CAN (4,5M)	205
33. FTIR Komposit ANA/MCM-48	206
34. FTIR MCM-48	207
35. EDS Komposit ANA/MCM-48	208
36. Mapping Komposit ANA/MCM-48	209
37. BET Komposit ANA/MCM-48	210
38. FTIR Hasil adsorpsi ion logam oleh ANA/MCM-48	211
39. Hasil analisis ICP Sungai Tallo sebelum dan sesudah adsorpsi menggunakan ANA/MCM-48	212
40. Foto Lokasi Pengambilan Sampel Mineral Alam Mesawa	213
41. Foto Preparasi Sampel Mineral Alam Mesawa	214
42. Foto Sintesis ANA, CAN, MCM-48, ANA/MCM-48	215
43. Foto Proses Adsorpsi	217
44. Foto Lokasi Pengambilan Sampel Air Sungai Tallo	219
45. Foto karakterisasi	220
46. Standar Baku Mutu Air Sungai	221

## DAFTAR SINGKATAN

Singkatan

AAS	= <i>Atomic Absorption Spectrometry</i>
AEAPTMSN	= 3-trimethoxysilylpropylethylenediamine
ANA	= Analsim
APTMS	= Aminopropiltrimetoksisilan
BET	= Brunauer-Emmet and Teller
CAN	= Kanrinit
CTAB	= Setil trimetil ammonium bromida
DRS	= Diffuse Reflectance Spectroscopy
EDTA	= Etilen diamin tetra asetat
FTIR	= <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>
MCM-48	= <i>Mobile composition of material number 48</i>
SEM-EDX	= <i>Scanning Elektron Microscopy with Energy Dispersive X-ray</i>
TEM	= <i>Transmission Elctron Microscope</i>
XRD	= <i>X-Ray Diffraction</i>
SBU	= <i>Secondary Building Unit</i>

## BAB I

### PENDAHULUAN

#### A. Latar Belakang

Laju perkembangan industri yang cepat memberikan pengaruh bagi lingkungan karena banyaknya polutan yang dihasilkan selama kegiatan produksi. Industri pelapisan logam (*electroplating*), cat, penyamakan kulit maupun perminyakan memberikan dampak negatif seperti adanya sisa limbah cair yang telah tercemar logam berat. Pada konsentrasi rendah, logam berat umumnya sudah beracun bagi makhluk hidup termasuk manusia (Palar, 2004). Logam berat dapat bersifat toksik tinggi seperti logam merkuri (Hg), tembaga (Cu), timbal (Pb), kadmium (Cd), seng (Zn); toksik sedang seperti kromium (Cr), nikel (Ni), dan kobalt (Co), atau toksik rendah seperti (Fe) dan mangan (Mn). Keberadaannya dalam perairan yang melebihi ambang batas dan dalam konsentrasi tinggi akan mengakibatkan masalah yang serius bagi makhluk hidup karena akumulasinya pada rantai makanan serta kelanjutan persistensinya dalam ekosistem (Cholico-Gonzales dkk., 2020).

Pencemaran logam berat Cd jangka panjang telah terbukti memiliki pengaruh yang merugikan pada jantung, paru-paru, tulang, dan terutama ginjal (*Guidelines for Drinking-Water Quality Recommendations*, 2017).

Toksisitas Pb dapat menyebabkan hilangnya nafsu makan, sakit kepala, hipertensi, gangguan fungsi ginjal, halusinasi dan vertigo. Dampak kronis timbal dapat menyebabkan keterbelakangan mental, cacat lahir, autisme, alergi, disleksia, penurunan berat badan, hiperaktif, kerusakan otak dan ginjal bahkan dapat menyebabkan kematian (Adhani dan Husaini, 2017). Kandungan logam Fe yang tinggi akan menyebabkan keracunan, kerusakan usus, penuaan dini hingga kematian mendadak, radang sendi, cacat lahir, kanker (Supriyantini dan Endrawati, 2015). Berdasarkan pada efek samping yang ditimbulkan oleh logam berat, pemisahan dan pemurnian limbah cair perlu dilakukan agar produk samping dari industri tersebut aman bagi lingkungan.

Metode pemisahan logam seperti, pemisahan membran (Song dkk., 2011; Basir, 2015), presipitasi kimia (Fu dkk., 2012), pertukaran ion (Sharma dkk., 2016; Pathania dkk., 2016; Sharma dkk., 2017), elektroflotasi (Aydin dkk., 2010), koagulasi (Ferhat, 2016; Marisi dkk., 2018), elektrokoagulasi (Mulyani, 2017) dan pelarut ekstraksi (Anggraini, 2016; Truong, dkk., 2017) telah banyak dilakukan. Akan tetapi, sebagian besar metode ini memiliki kekurangan, seperti dari segi ekonomi dan teknis yang terkait dengan selektivitas rendah, efisiensi rendah, penggunaan energi yang tinggi, dan sejumlah besar bahan beracun yang digunakan. Namun demikian, kelemahan dari beberapa metode ini dapat diatasi dengan menggunakan metode adsorpsi (Alqadami dkk., 2016).

Adsorpsi adalah salah satu metode yang paling efektif karena selektivitasnya yang tinggi, kemudahan operasi, dan ramah lingkungan (Naushad, 2016; Albadarin dkk., 2016). Pemilihan adsorben yang sesuai untuk menghilangkan ion logam berbahaya dari lingkungan berair sangat penting. Beberapa sifat seperti kapasitas adsorpsi yang tinggi dan kemampuan regenerasi yang tinggi harus dipertimbangkan untuk pemilihan adsorben yang sesuai (Abbaszadeh dkk., 2013; Yang dkk., 2017; Alqadami dkk., 2017). Beberapa adsorben telah dijelaskan untuk menghilangkan ion logam berat dalam perairan seperti polimer/logam oksida (Wu dkk., 2010), nano-oksida (Engates dkk., 2011), karbon aktif (Al-Othaman dkk., 2012; Veerakumar dkk., 2016), lignin (Albadarin dkk., 2016), lempung (Bentahar dkk., 2016), dan polimer/biopolimer (Venkateswarlu, dkk., 2015 dan Liu dkk., 2010). Namun hal ini belum bisa memenuhi peningkatan permintaan dari industri untuk sintesis bahan yang murah, efektif, dan efisien.

Zeolit alam merupakan salah satu adsorben alternatif yang dapat digunakan karena kelimpahannya di alam dan mudah didapat. Zeolit memiliki struktur kerangka tiga dimensi dengan rongga di dalamnya yang terbentuk dari tetrahedral silika  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  dan alumina  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  yang terikat melalui atom oksigen yang terbentuk secara alami yang menyebabkan zeolit bermuatan negatif sehingga dapat dimanfaatkan sebagai penukar ion dengan logam berat serta dapat dimodifikasi sesuai dengan tujuan aplikasinya (Darmayanti dkk., 2019). Zeolit memiliki ukuran pori yang lebih

kecil dari 2 nm, luas permukaan yang besar, porositas yang tinggi dan dapat berperan sebagai adsorben ion logam berat (Didi, 2017). Zeolit dapat mewakili bahan alam yang tepat untuk menghilangkan logam berat dari limbah industri karena harganya yang relatif murah, ketahanannya terhadap media yang baik sehingga memungkinkan untuk digunakan dalam berbagai pH, ditambah dengan kemampuan penukar ionnya yang relatif tidak berbahaya (Belova dkk., 2019).

Zeolit telah digunakan sebagai adsorben logam berat oleh beberapa peneliti seperti yang menggunakan zeolit alam dari Rusia untuk mengadsorpsi ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  bahwa zeolit alam mampu mengadsorpsi ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  hingga 0,023 mg/L dengan energi bebas Gibbs sebesar 25,6 kJ/mol (Belova dkk., 2019). Obaid dkk. (2018) menggunakan zeolit mordenit dari India untuk mengadsorpsi ion logam  $\text{Co}^{2+}$  50 mg/L, namun kurang aktif dalam mengadsorpsi ion logam  $\text{Mn}^{2+}$  dari limbah industri. Renni dkk. (2018) membandingkan adsorpsi ion logam Fe(III) dan Cr(VI) dalam larutan bilogam dengan menggunakan zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi dari Gunung Kidul. Hasil menunjukkan bahwa penggunaan zeolit alam teraktivasi lebih efektif dalam mengadsorpsi ion logam Cr(VI) dengan persen efektivitas adsorpsi sebesar 68,05 %, sedangkan ion Fe(III) sebesar 36,90 %.

Meskipun penelitian tersebut telah menunjukkan adsorpsi yang selektif terhadap logam-logam dalam larutan yang sama, namun dapat disimpulkan bahwa adsorben yang menyerap satu adsorbat tidak dapat

mengadsorpsi adsorbat lainnya secara efektif. Hal ini kemungkinan disebabkan karena adanya fenomena penyumbatan pori oleh senyawa voluminous dalam mikropori (Christensen dkk., 2003; Wakihara dkk., 2010). Selain alasan di atas, jari-jari ion logam juga dapat berpengaruh pada proses adsorpsi, sehingga adsorben dengan ukuran pori yang kecil tidak mampu mengadsorpsi ion logam yang berukuran besar (Renni dkk., 2018). Untuk mengatasi hal ini, suatu material mesopori yang mirip dengan zeolit diperlukan. Kombinasi dari dua sistem pori dengan struktur mikro-mesopori akan berpotensi dalam pengembangan sistem adsorpsi bertingkat (*multiple adsorption*) yang dapat meningkatkan efektivitas adsorben dalam air limbah yang mengandung multi logam.

Salah satu kelompok material dengan ukuran pori meso yang banyak digunakan sebagai adsorben adalah dari kelompok M41S yang terdiri atas MCM-48, MCM-41, dan MCM-50. Material MCM-48 memiliki keistimewaan dibandingkan dengan MCM-41 dan MCM-50 karena material ini memiliki struktur kubik dengan saluran pori tiga dimensi. Silika mesopori MCM-48 memperlihatkan sebaran pori yang luas, susunan seragam dan teratur dengan luas permukaan spesifik (lebih dari 1000 m<sup>2</sup>/g) dan ukuran pori mencapai 2-5 nm (Taba dkk., 2010), sehingga memiliki potensi lebih besar untuk berbagai aplikasi khususnya di bidang adsorpsi. Selain itu, saluran tiga dimensinya memungkinkan difusi adsorbat yang lebih mudah dan pemblokiran pori oleh adsorbat yang lebih kecil (Singh dan Patel, 2014).

Kelemahan silika MCM-48 sebagai adsorben ion logam dalam perairan adalah lemahnya kekuatan silika MCM-48 terhadap kondisi asam dan kestabilan termal yang rendah. Hal ini disebabkan oleh dinding MCM-48 yang bersifat amorf (Zhang dkk., 2008). Oleh karena itu diperlukan modifikasi dengan senyawa organik maupun anorganik untuk dapat berikatan dengan ion logam secara maksimal (Buhani dkk, 2013). Modifikasi MCM-48 dengan senyawa organik sebagai adsorben logam berat telah dilakukan, seperti dilakukan oleh Taheri dkk, (2017) yang memodifikasi MCM-48 dengan DA-S-triazine untuk mengadsorpsi logam Ag(I), diperoleh kapasitas adsorpsi Ag(I) untuk MCM-48-DAS-triazine adalah 169,49 mg/g dan untuk MCM-48-HAD-S-triazine adalah 125 mg/g dalam kisaran pH 3-8. Modifikasi MCM-48 dengan senyawa AEAPTMS mampu mengadsorpsi ion logam Cr(VI) sebesar 166,67 mg/g pada pH 2,5 dengan waktu kontak 60 menit dengan konsentrasi 200 mg/L (Dutta dkk., 2017). Modifikasi MCM-48 dengan senyawa anorganik juga telah dilakukan. Sintesis komposit zeolit telah dilakukan oleh Mahmodi dkk. (2020) dengan menggabungkan zeolit dengan kitosan sebagai komposit zeolit berbasis bio; serta Kumar dkk. (2019) menggunakan komposit zeolit/kitosan sebagai katalis dalam proses fiksasi pada CO<sub>2</sub>. Selain itu, sintesis zeolit yang difungsionalisasikan dengan MCM-48 telah dilakukan oleh Zhang dkk. (2008) dan Enterria dkk. (2014) dengan menggunakan silika zeolit-Y/MCM-48 menghasilkan dinding pori yang lebih tebal, stabilitas hidrotermal yang lebih tinggi, dan keasaman yang lebih kuat.

Pengembangan material mesopori MCM-48 dan zeolit, khususnya di bidang adsorpsi dilakukan dengan menggabungkan dua struktur pori mikro-mesopori. Menurut Enteria dkk. (2014), penggabungan material mesopori ke dalam zeolit secara *in situ* akan menghasilkan komposit hirarki yang memiliki inti mikropori dengan cangkang mesopori (*hierarchical core-shell*). Penggabungan bahan mesopori berstruktur cangkang-inti ini menarik karena beberapa komponen dapat diintegrasikan ke dalam satu unit fungsional, dan menunjukkan peningkatan sifat fisik dan sifat kimia baru yang tidak dapat diperoleh pada elemen tunggal (Dong dkk., 2018; Gao dkk., 2019). Cangkang mesopori diharapkan dapat berperan sebagai membran yang dapat mengontrol pengangkutan adsorbat “ke” dan “dari” inti zeolit (Pirngruber dkk., 2013).

Pengembangan kerangka zeolit mesopori sebagai adsorben dengan struktur *core-shell* ini juga memungkinkan untuk peningkatan kekuatan keasaman dari MCM-48 yang disebabkan karakter dinding amorf dari MCM-48. Sifat zeolit yang memiliki keasaman yang kuat dan stabilitas hidrotermal yang tinggi dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi dan ketahanan kimia yang lebih baik (Luo dkk., 2020), sehingga dapat mengatasi masalah penyumbatan pori pada zeolit khususnya pada sampel limbah yang mengandung multi logam.

Penelitian-penelitian yang terdahulu belum ada yang melaporkan hubungan antara komposit zeolit/MCM-48 untuk aplikasi dalam adsorpsi multi logam. Penelitian terdahulu sebagian besar menggunakan zeolit

sintesis di mana proses sintesisnya memerlukan biaya yang besar. Oleh karena itu, penggunaan zeolit alam dapat dijadikan solusi untuk mengurangi biaya sintesis karena zeolit alam banyak di Indonesia. Sebaran zeolit di Indonesia tersebar di Propinsi Jawa Barat, Lampung, Nusa Tenggara Timur, Sulawesi Selatan, dan Sumatera Utara (Kusdarto, 2008). Sebaran zeolit di Sulawesi Selatan terdapat di daerah Sangkaropi, Tanah Toraja dan di daerah Seppong, Majene (Kartawa dkk., 2009 dan Efendy dkk., 2016). Salah satu upaya untuk memanfaatkan sumber daya alam yang tersedia di wilayah Sulawesi Barat sebagai adsorben, maka dalam penelitian ini akan menggunakan zeolit alam Mesawa.

Berdasarkan uraian di atas, penelitian sintesis komposit *core-shell* zeolit/MCM-48 akan dilakukan. Komposit zeolit/MCM-48 digunakan sebagai adsorben dalam larutan yang mengandung multi logam dengan kajian tentang: 1) karakteristik kerangka kerja mikro-mesopori komposit zeolit alam/MCM-48 yang memiliki inti mikropori dengan cangkang mesopori (*core-shell*); 2) sintesis komposit zeolit/MCM-48; 3) aplikasinya untuk merancang komposit baru dengan karakteristik yang lebih baik dalam adsorpsi multi logam ini dipelajari sebagai fungsi waktu kontak, pH, dan konsentrasi; 4) selektivitas adsorben; dan 5) proses desorpsi dan regenerasi.

## **B. Rumusan Masalah**

Permasalahan dalam penelitian ini adalah :

1. bagaimana sintesis dan karakteristik komposit zeolit/MCM-48?

2. berapa waktu kontak dan pH optimum untuk adsorpsi ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Mn}^{2+}$  oleh komposit zeolit/MCM-48?
3. bagaimana kinetika adsorpsi ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Mn}^{2+}$  oleh komposit zeolit/MCM-48?
4. berapa kapasitas adsorpsi dan model isotermal adsorpsi apakah yang sesuai untuk adsorpsi ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Mn}^{2+}$  oleh komposit zeolit/MCM-48?
5. bagaimana selektifitas komposit zeolit/MCM-48 terhadap adsorpsi ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Mn}^{2+}$ ?
6. agen pendesorpsi apa yang efektif untuk menarik kembali ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Mn}^{2+}$  dari komposit zeolit/MCM-48, serta berapa jumlah siklus regenerasi yang dapat dilakukan pada komposit zeolit /MCM-48?
7. apakah komposit zeolit/MCM-48 dapat diaplikasikan pada limbah perairan?

### **C. Tujuan Penelitian**

Tujuan dilakukan penelitian ini adalah:

1. mensintesis dan menentukan karakteristik komposit zeolit/MCM-48,
2. menentukan waktu kontak dan pH optimum pada adsorpsi ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Mn}^{2+}$  oleh komposit zeolit/MCM-48,
3. menentukan model kinetika adsorpsi ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Mn}^{2+}$  oleh komposit zeolit/MCM-48,

4. menentukan kapasitas adsorpsi dan model isoterma adsorpsi yang sesuai untuk adsorpsi ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Mn}^{2+}$  oleh komposit zeolit/MCM-48,
5. menentukan selektivitas komposit zeolit/MCM-48 terhadap adsorpsi ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Mn}^{2+}$ ,
6. menentukan agen pendesorpsi yang efektif untuk menarik kembali ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ , dan  $\text{Mn}^{2+}$  dari komposit serta menentukan berapa jumlah siklus regenerasi yang dapat dilakukan pada komposit zeolit /MCM-48,
7. mengaplikasikan komposit zeolit/MCM-48 pada limbah perairan.

#### **D. Manfaat Penelitian**

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan manfaat, antara lain:

1. menghasilkan metode sintesis komposit zeolit/MCM-48 dan uji adsorpsivitasnya terhadap logam berat,
2. memberikan informasi tentang karakteristik struktural, kapasitas adsorpsi, dan selektivitas komposit zeolit/MCM-48,
3. menghasilkan suatu material cerdas berupa komposit zeolit/MCM-48 yang dapat dijadikan sebagai dasar pertimbangan dalam pengolahan limbah logam berat yang ada di lingkungan.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### A. Logam Berat

Logam berat adalah unsur-unsur kimia dengan berat jenis lebih besar dari  $5 \text{ g/cm}^3$ , dalam sistem periodik terletak pada periode 4 sampai 7, memiliki nomor atom antara 22 sampai 29. Ion logam berat dapat ditemukan diperairan dalam bentuk terlarut maupun tidak terlarut. Ion logam berat yang terlarut biasanya membentuk senyawa kompleks dengan senyawa organik maupun anorganik, sedangkan untuk ion logam yang tidak terlarut merupakan partikel-partikel yang berbentuk koloid dan senyawa kelompok logam yang teradsorpsi pada partikel-partikel yang tersuspensi (Utama, 2015). Logam berat merupakan golongan yang umumnya sama dengan kriteria-kriteria logam-logam lain. Perbedaannya terletak pada dampak yang ditimbulkan jika logam berat berikatan dan masuk ke dalam tubuh organisme hidup dalam kadar diatas batas aman. Logam berat dibagi dalam 2 jenis, yaitu (1). Logam berat esensial, yakni logam dalam kadar tertentu yang diperlukan oleh organisme seperti seng (Zn), tembaga (Cu), besi (Fe), dan mangan (Mn). Dalam jumlah berlebihan, logam-logam ini akan menghasilkan efek negatif dari sifat ketoksikannya; (2). Logam berat non esensial, yakni logam yang keberadaannya dalam tubuh organisme

belum dapat diketahui peran dan manfaatnya seperti merkuri (Hg), kadmium (Cd), timbal (Pb), dan kromium (Cr) (Palar, 2004).

Logam berat merupakan salah satu jenis polutan lingkungan yang paling umum dijumpai dalam perairan. Keberadaan logam berat dalam organisme mengindikasikan adanya sumber logam berat yang berasal dari alam atau aktivitas manusia (Mohiuddin dkk., 2011). Keberadaan logam-logam lain dalam perairan dapat menyebabkan logam-logam tertentu menjadi sinergis atau sebaliknya. Interaksi antar logam-logam berat yang bersifat sinergis, apabila bertemu dengan pasangannya dan membentuk suatu senyawa dapat berubah fungsi menjadi racun yang sangat berbahaya atau mempunyai daya racun yang berlipat ganda. Sebaliknya, untuk logam-logam yang bersifat toksik, apabila terjadi persenyawaan dengan pasangannya maka daya racun yang ada pada logam akan berkurang atau semakin kecil (Palar, 2004). Standar baku mutu air laut berdasarkan Keputusan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 51 tahun 2004 tentang baku mutu air laut dapat dilihat pada Tabel 1.

Logam berat dapat membahayakan makhluk hidup terutama manusia apabila masuk ke dalam sistem metabolisme dengan jumlah yang melebihi ambang batas. Migrasi logam ke dalam sistem metabolisme manusia dan hewan dapat terjadi secara langsung dan tidak langsung. Pemasukan secara langsung terjadi bersama dengan air minum, melalui udara yang dihirup, dan melalui sentuhan dengan kulit. Pemasukan secara tidak langsung terjadi bersama bahan yang dimakan dengan perantara

tumbuhan yang menyerap logam berat dari sumber-sumber tersebut yang selanjutnya dimakan oleh manusia dan hewan (Notohadiprawiro, 2006).

Tabel 1. Standar baku mutu air sungai menurut Peraturan pemerintah (PP) No. 22 Tahun 2021.Lampiran 46.

Jenis logam berat	Satuan	Parameter			
		Kelas 1	Kelas 2	Kelas 3	Kelas 4
Pb	ppm	0,03	0,03	0,03	0,5
Cu		0,02	0,02	0,02	0,2
Cd		0,01	0,01	0,01	0,01
Hg		0,001	0,002	0,002	0,05
Zn		0,05	0,05	0,05	2,0
Mn		0,4	0,4	0,5	1,0
Fe		0,03	-	-	-
Ni		0,05	0,05	0,05	0,1

Sumber: Salinan PP- No.22 Tahun 2021

## 1. Logam Kadmium

Logam Kadmium (Cd) merupakan logam lunak berwarna putih perak, mengkilap, lunak, mudah bereaksi, menghasilkan kadmium oksida bila dipanaskan dan tidak larut dalam basa. Logam Cd mudah teroksidasi oleh udara bebas dan amonia (NH<sub>3</sub>), logam Cd umumnya terdapat sebagai senyawa klorida (CdCl) atau sulfida (CdS). Logam Cd memiliki nomor atom 48, berat atom 112,40 g/mol, titik didih 765 °C, titik lebur 320 °C, jari-jari ion 109 pm dan massa jenis 8,65 g/mL (Widowati, 2008).

Logam Cd di lingkungan terkait dengan produk samping dari pengecoran seng, timah atau tembaga yang banyak digunakan diberbagai industri, terutama plating logam, pelapisan listrik, baterai nikel-kadmium, fosfor, pestisida, dan banyak cabang industri lainnya (Gawin dkk., 2010). Karena keadaan ini, logam Cd dapat dengan mudah dipindahkan ke hewan

dan manusia melalui asap di udara, air, makanan dan selanjutnya terakumulasi dalam tubuh (Zhang dan Hu, 2012). Paparan logam Cd jangka panjang telah terbukti memiliki pengaruh yang merugikan pada jantung, paru-paru, tulang, dan terutama ginjal. Organisasi Kesehatan Dunia, WHO telah merekomendasikan batas maksimum yang diizinkan untuk kadmium dalam darah normal adalah  $5\mu\text{g/L}$  (Guidelines for Drinking-Water Quality Recommendations, 2017).

Logam Cd yang bervalensi dua ( $\text{Cd}^{2+}$ ) stabil dalam lingkungan perairan laut pada pH kurang dari 8. Kadar ion  $\text{Cd}^{2+}$  di perairan alami berkisar antara 0,29-0,55 ppb. Dalam lingkungan alami yang bersifat basa, logam Cd mengalami hidrolisis, teradsorpsi oleh padatan tersuspensi, dan membentuk ikatan kompleks dengan bahan organik. Di perairan, logam Cd membentuk ikatan baik dengan ligan organik maupun anorganik seperti  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdSO}_4$ , dan  $\text{CdCO}_3$  (Hasrianti, 2012).

## **2. Logam Timbal**

Timbal (Pb) merupakan salah satu jenis dari logam berat yang biasa disebut sebagai timah hitam. Logam Pb memiliki nomor atom 82, massa atom 207 g/mol, titik didih  $1749\text{ }^\circ\text{C}$ , titik lebur  $327,5\text{ }^\circ\text{C}$ , jari-jari ion 133 pm, massa jenis 11,34 g/mL, memiliki bilangan oksidasi +2, dan berwarna biru keabu-abuan dengan kilau logam yang khas setelah dipotong. Logam Pb dapat membentuk logam campuran (*alloy*) dengan logam lainnya, dan logam yang terbentuk akan mempunyai sifat yang berbeda dengan logam Pb murni (Vogel, 1990). Logam Pb mempunyai sifat

khusus seperti lunak, tahan terhadap peristiwa korosi, titik lebur rendah dan penghantar listrik yang baik. Logam Pb banyak digunakan sebagai elektroda pada alat elektrolisis, agen pendingin pada fase cair, industri PVC, agen pewarna dalam pembuatan keramik terutama pada warna merah dan kuning (Palar, 2004).

Logam Pb dalam perairan ditemukan dalam bentuk terlarut dan tersuspensi. Logam Pb dapat larut dalam air dengan pH dibawah 5, dimana air yang tercemar dengan Pb dalam suatu periode waktu dapat mengandung lebih dari 1  $\mu\text{g}$  Pb/L, sedangkan batas kandungan Pb dalam air minum adalah 50  $\mu\text{g}$  Pb/L. Lebih dari 95% logam Pb merupakan senyawa anorganik dan umumnya dalam bentuk garam timbal anorganik, kurang larut dalam air dan selebihnya berbentuk timbal organik (Zhou dkk., 2020). Logam Pb dapat terakumulasi langsung dari air dan dari sedimen oleh organisme laut. Logam Pb sangat beracun, mempunyai sifat bioakumulatif dalam tubuh organisme air, dan terus terakumulasi hingga organisme tersebut tidak mampu lagi mentolerir kandungan logam Pb dalam tubuhnya. Sifat bioakumulatif ini menyebabkan konsentrasi logam Pb banyak ditemukan juga pada sedimen (Adhani dan Husaini, 2017).

Logam Pb termasuk dalam mineral mikroelemen. Masuknya logam timbal ke dalam tubuh makhluk hidup dapat melalui sistem pencernaan, saluran pernafasan, dan penetrasi melalui kulit. Logam Pb juga merupakan salah satu logam berat yang mempunyai daya toksisitas tinggi terhadap manusia karena dapat merusak perkembangan otak pada anak-anak, menyebabkan penyumbatan sel darah merah dan mempengaruhi anggota

tubuh lainnya (Syamsuddin, 2014). Logam Pb juga dapat mengakibatkan penghambatan sistem pembentukan hemoglobin sehingga menyebabkan anemia, kerusakan ginjal, merusak sistem syaraf dan bisa menyebabkan kematian. Walaupun jumlah logam Pb hanya sedikit diserap oleh tubuh, logam ini sangat berbahaya karena dapat memberikan efek racun terhadap organ yang terdapat dalam tubuh (Naria, 2015).

### 3. Logam Tembaga

Tembaga (Cu) adalah logam coklat kemerahan yang mudah ditempa, memiliki nomor atom 29, massa atom 63,55 g/mol, titik didih 2567 °C, titik lebur 1083,40 °C, jari-jari ion 87 pm, dan memiliki massa jenis 8,96 g/mL. Logam Cu di alam dapat ditemukan dalam bentuk logam bebas, akan tetapi lebih banyak ditemukan dalam bentuk persenyawaan dalam bentuk mineral. Logam Cu mempunyai bilangan valensi +1 dan +2 yang dapat membentuk kompleks ion yang sangat stabil seperti  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ . Logam Cu dan beberapa bentuk persenyawaan seperti  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuCO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  dan  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  tidak dapat larut dalam air dingin, air panas, asam sulfat dan asam klorida encer, tetapi dapat larut dalam asam sulfat pekat (Vogel, 1990).

Logam Cu ditemukan di alam dalam bentuk senyawa sulfida ( $\text{CuS}$ ), logam ini sering ditemukan pada pabrik yang memproduksi peralatan listrik, gelas dan *alloy*. Logam Cu merupakan logam berat esensial yang sangat diperlukan oleh tubuh meskipun dalam jumlah sangat sedikit, sifat racunnya akan muncul pada konsentrasi yang tinggi. Logam Cu dapat membentuk kompleks stabil dengan ligan organik yang ada dalam air. Interaksi Cu dengan permukaan sedimen dan biota juga dimediasi oleh keberadaan

molekul-molekul organik (Palar, 2004). Logam Cu merupakan logam berat esensial yang sangat diperlukan tubuh meskipun dalam jumlah sedikit. Toksisitas logam Cu bekerja dan berbahaya bagi tubuh jika melebihi ambang batas. Konsumsi yang baik bagi manusia adalah 2,5 mg/Kg berat tubuh/hari bagi orang dewasa dan 0,05 mg/Kg berat tubuh/hari bagi anak-anak dan bayi (Guidelines for Drinking-Water Quality Recommendations, 2017).

Efek keracunan utama pada manusia yang ditimbulkan oleh logam Cu adalah gangguan pernafasan, selain itu keracunan secara kronis dapat menyebabkan penyakit Wilson dan Kinsky. Gejala dari penyakit Wilson adalah terjadi kerusakan otak serta penurunan fungsi ginjal, dan pengendapan logam Cu dalam kornea mata. Gejala penyakit Kinsky dapat diketahui dengan terbentuknya rambut yang kaku dan warna kemerahan pada penderita (Palar, 2004).

#### **4. Logam Besi**

Besi (Fe) mempunyai nomor atom 26, massa atom 55,84 g/mol, titik didih 1861 °C, titik leleh 1538 °C, jari-jari ion 75 pm, massa jenis 7,86 g/L, dan bersifat padatan keras berwarna abu-abu (Darmono, 2001). Sifat kimia logam Fe dalam lingkungan, dapat menyebabkan bekas karat pada pakaian, porselin, dan alat rumah tangga serta pada konsentrasi sekitar 0,31 mg/L dapat menimbulkan rasa yang tidak enak pada air minum dan akan memberikan warna kuning pada air tanah jika terdapat jumlah besi pada tanah sangat banyak. Selain hal ini masih ada sifat

redoks, pembentukan kompleks, dan metabolisme oleh mikroorganisme (Rukaesih, 2004). Zat besi yang terakumulasi dalam tubuh dapat menyebabkan diabetes, penyumbatan pembuluh jantung, kerusakan hati dan lain-lain. Kebutuhan zat besi bagi wanita hamil ataupun menyusui dengan umur 11-50 tahun adalah 15 mg/hari, sementara untuk laki-laki dewasa dan wanita berumur diatas 50 tahun adalah 10 mg/hari (*Guidelines for Drinking-Water Quality Recommendations*, 2017).

## 5. Logam Mangan

Logam Mangan (Mn) merupakan logam berwarna abu-abu keputihan, mudah teroksidasi, dan merupakan logam yang sifatnya keras tapi rapuh. Logam Mn termasuk unsur reaktif yang mudah menggabungkan dengan ion dalam air dan udara. Logam Mn memiliki nomor atom 25, massa atom 54,94, jari-jari ion 81 pm, titik didih 1962 °C, titik leleh 1244 °C, dan memiliki massa jenis 7,21 g/mL. Di bumi, Mn ditemukan dalam sejumlah mineral kimia yang berbeda dengan sifat fisiknya, tetapi tidak pernah ditemukan sebagai logam bebas di alam. Mineral yang paling penting adalah *pyrolusite* karena merupakan mineral bijih utama untuk Mn. Logam Mn dalam air berbentuk bikarbonat ( $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ ), mangan klorida ( $\text{MnCl}_2$ ), dan mangan sulfat ( $\text{MnSO}_4$ ).

Logam Mn banyak dimanfaatkan pada berbagai alloy sebagai bahan campuran logam karena mudah dibentuk, meningkatkan kualitas kekuatan logam, kekerasan, dan ketahanan. Sekitar 90% Mn digunakan dalam metalurgi, yaitu untuk produksi besi baja. Selain itu, Mn digunakan untuk

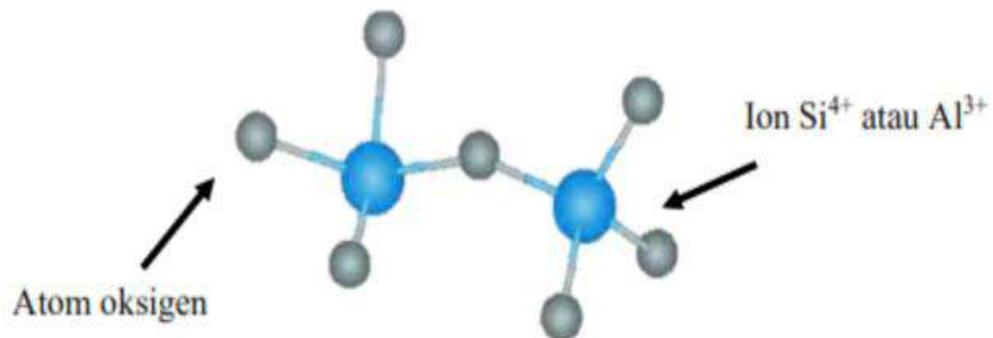
membuat baterai kering, gelas, keramik, serta bahan kimia (Widowati dkk., 2008).

Logam Mn termasuk logam berat yang dapat menimbulkan keracunan kronis pada manusia. Efek logam Mn terjadi terutama di saluran pernapasan dan otak. Gejala keracunan mangan adalah halusinasi, pelupa, dan kerusakan saraf. Gangguan kerongkongan, gangguan tulang, gangguan kardiovaskuler, hati, osteoporosis, hipertensi, hepatitis, dan epilepsi juga merupakan gejala keracunan mangan (Palar, 2004).

## **B. Zeolit**

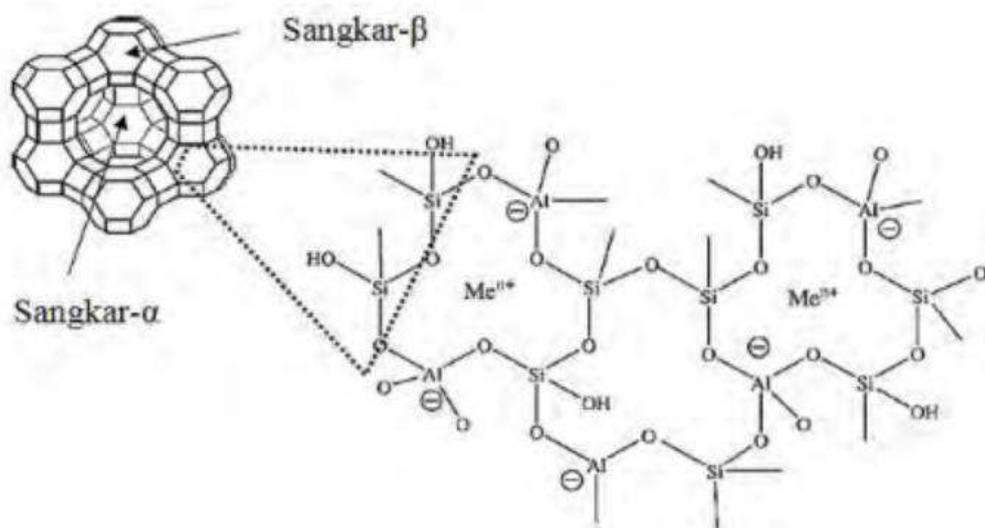
Zeolit merupakan material kristalin berbasis aluminosilikat yang mempunyai pori dan kerangka dalam dimensi molekular. Kristal alumina silikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah berbentuk kerangka tiga dimensi, bersifat asam, mempunyai rongga dan saluran, dan mengandung ion Na, K, Ca, dan Fe serta molekul air (Mukti dkk, 2007, 2010, 2011). Rumus molekul empiris zeolit adalah  $M_{2n}(Al_2O_3 \cdot ySiO_2)wH_2O$  dimana M adalah kation alkali tanah atau alkali, n adalah valensi logam alkali dan x, y adalah bilangan tertentu. Zeolit terdiri dari 3 komponen yaitu kation yang dapat dipertukarkan, kerangka alumina silikat dan kandungan air. Kandungan air berubah ubah tergantung dari sifat kation-kation yang ditukar dan kondisi kristalisasi. Air dan kation yang ada didalam rongga zeolit dapat disubstitusikan dengan molekul lain (Saviano dan Lourenco, 2013).

Zeolit merupakan mineral berpori yang memiliki sifat yang sama dengan mineral silika lainnya. Mekanisme interaksi molekul yang terjadi bisa secara penyerapan fisika (gaya Van der Waals), penyerapan kimia (gaya elektrostatik), ikatan hidrogen dan pembentukan kompleks koordinasi. Efektifitas penyerapan tergantung pada sifat spesies yang diserap, kemampuan pertukaran ion, keasaman padatan zeolit dan kelembaban sistem (Suminta, 2005). Zeolit dengan rongga molekulnya mempunyai gugus aktif didalam saluran antar Kristal sehingga dapat berlaku sebagai pengemban katalis. Kegunaan zeolit didasarkan atas kemampuannya melakukan pertukaran kation adsorpsi dan katalisator. Zeolit memiliki bentuk Kristal yang sangat teratur dengan rongga yang saling terhubung ke segala arah yang menyebabkan luas permukaan zeolit sangat besar sehingga sangat baik digunakan sebagai adsorben (Millar dkk., 2016). Zeolit dengan struktur berbentuk tetrahedral unit ( $TO_4$ ) dimana T adalah ion  $Si^{4+}$  atau  $Al^{3+}$  yang dihubungkan dengan atom O (Gambar 1). Struktur ini memungkinkan zeolit digunakan sebagai adsorben karena mampu mengadsorpsi sejumlah besar molekul yang berukuran lebih kecil atau sesuai dengan ukuran porinya (Barlokova, 2008). Atom silikon pada kerangka tiga dimensi yang memiliki muatan 4+ dan aluminium dengan muatan 3+, menghasilkan struktur bermuatan negatif yang berasal dari perbedaan muatan tetrahedral  $(SiO_4)^{4-}$  dan  $(AlO_4)^{5-}$ . Muatan negatif inilah yang menyebabkan zeolit mampu mengikat kation.



Gambar 1. Satuan dasar penyusun zeolit yang tersusun dari tetrahedral SiO<sub>4</sub> dan AlO<sub>4</sub> dengan atom oksigen sebagai penghubung (Smart and Moore, 2005).

Kation yang diikat oleh zeolit biasanya kation alkali dan alkali tanah, atau dapat digantikan dengan kation lain melalui pertukaran ion (Valdes dkk., 2006). Adapun kation berfungsi sebagai pusat penyeimbang muatan untuk menjaga kenetralan muatan zeolit. Kerangka tiga dimensi ini juga menghasilkan rongga rongga yang saling berhubungan ke segala arah (Gambar 2).



Gambar 2. Struktur kerangka zeolit pada dua dimensi dan tiga dimensi (Foo, 2011)

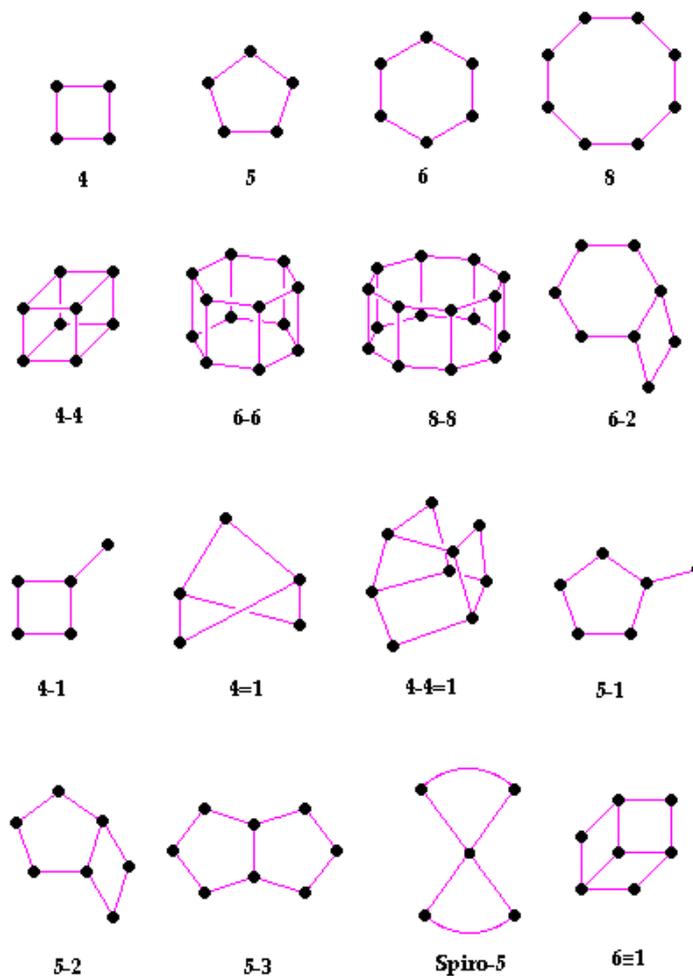
Morfologi dan struktur kristal yang terdiri dari rongga rongga yang terhubung ke segala arah menyebabkan permukaan zeolit menjadi luas. Sebagai contoh, struktur kerangka yang terbuka memungkinkan zeolit untuk melakukan adsorpsi satu kation  $\text{Ca}^{2+}$  bertukar dengan dua kation  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  atau gabungan dari keduanya (Foo, 2011). Zeolit berdasarkan proses terbentuknya terdiri atas zeolit alam dan zeolit sintesis. Zeolit secara alami terbentuk melalui proses perubahan alam terhadap batuan vulkanik, yang terdiri atas siliko oksida dan sejumlah kecil alumina. Komposisi kimia zeolit tergantung pada kondisi hidrotermal, seperti suhu, tekanan uap air, dan komposisi air tanah di lokasi pembentukannya. Hal ini menyebabkan zeolit alam dari suatu lokasi, meskipun memiliki warna dan tekstur yang sama tetapi mungkin berbeda beda dalam komposisi kimianya (Wustoni dkk., 2013; Hardjatmo dan Husaini, 1996). Sedangkan zeolit sintesis merupakan zeolit hasil rekayasa manusia melalui proses kimia, sehingga diperoleh karakter yang serupa dengan mineral zeolit alam. Zeolit sintesis meskipun tidak sama persis dengan zeolit alam, namun umumnya mempunyai sifat fisis yang jauh lebih baik daripada zeolit alam (Chen dkk., 2020).

Berdasarkan struktur pembentuknya, kerangka zeolit terbagi menjadi tiga bagian, yaitu :

1. Unit bangun primer (*Primary Building Unit* atau PBU), merupakan struktur tetrahedral Si dan Al yang menghubungkan keempat atom O untuk

membentuk kerangka tiga dimensi, dimana setiap oksigen membatasi dua tetrahedral, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.

2. Unit bangun sekunder (*Secondary Building Unit* atau SBU), merupakan gabungan antara dua atau lebih bangun primer yang saling terhubung sehingga membentuk lapisan tunggal atau rantai cincin (Gambar 3).



Gambar 3. Struktur Unit bangun sekunder.

3. Bangun Polihedral, merupakan gabungan dari unit bangun sekunder sehingga dapat membangun struktur baru yang akan menghasilkan berbagai kerangka zeolit. Setiap bangun baru mempunyai ukuran pori

berbeda, bergantung pada unit bangun sekunder yang bergabung (Baerlocher dkk., 2007 dan Hirscher 2009).

Zeolit memiliki kerangka yang bervariasi mulai unit bangun primer, unit bangun sekunder hingga membentuk bangun polyhedral, hal ini menjadikan ukuran pori yang dihasilkan juga bervariasi. Zeolit merupakan adsorben yang unik karena memiliki ukuran pori yang sangat kecil (lebih kecil dari 2 nm) dan seragam jika dibandingkan dengan adsorben lain seperti karbon aktif dan silika gel. Sehingga zeolit hanya mampu menyerap molekul molekul yang berukuran sama atau lebih kecil dari diameter celah rongga, sedangkan molekul yang diameternya lebih besar dari pori zeolit akan tertahan dan hanya melintasi antar partikel. Dalam keadaan normal ruang hampa dalam kristal zeolit terisi oleh molekul air yang berada disekitar kation. Bila zeolit dipanaskan maka air tersebut akan keluar. Zeolit yang sudah dipanaskan dapat berfungsi sebagai penyerap gas atau cairan (Emelda dkk., 2013).

Zeolit alam di Indonesia pada umumnya termasuk jenis *mordenite* dan *clinoptilolite* (Wustoni dkk., 2013). Mengingat struktur zeolit alam yang bervariasi serta besarnya kemungkinan pengotor yang ada, maka sebelum digunakan zeolit alam membutuhkan suatu perlakuan awal yang biasa disebut proses aktivasi. Proses aktivasi diperlukan untuk meningkatkan sifat khusus zeolit sebagai adsorben dan menghilangkan unsur pengotor (Elysabeth dkk, 2015). Proses aktivasi akan merubah rasio Si/Al sehingga dapat meningkatkan terjadinya rongga kosong sehingga kemampuan zeolit

sebagai adsorben dapat optimal. Aktivasi dapat dilakukan secara fisika dan kimia. Aktivasi secara fisis dilakukan dengan pemanasan untuk menguapkan molekul air yang terperangkap dalam pori-pori kristal zeolit sehingga luas permukaan pori-pori bertambah. Aktivasi dengan pemanasan biasa juga disebut kalsinasi. Aktivasi secara kimiawi dapat dilakukan dengan menggunakan larutan asam klorida atau basa untuk membuang senyawa pengotor, membersihkan permukaan pori dan mengatur kembali letak atom yang dipertukarkan (Ngapa, 2017).

Kemampuan zeolit mengadsorpsi sangat bergantung pada rasio Si/Al. Rasio Si/Al rendah, zeolit bersifat *hydrophilic* mempunyai afinitas tinggi terhadap air dan senyawa polar lainnya. Sebaliknya jika rasio Si/Al tinggi, maka zeolit bersifat *hydrophobic* dan mengadsorpsi senyawa non polar. Perbandingan antara atom Si dan Al yang bervariasi akan menghasilkan banyak jenis zeolit di alam. Klasifikasi zeolit berdasarkan rasio Si/Al dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Klasifikasi zeolit berdasarkan rasio Si/Al

Rasio Si/Al	Zeolit
Rendah (1-1,5)	Zeolit alam: Erionit, Khabasit, Klinoptilolit, Mordenit
Sedang (2-5)	Zeolit sintesis: mordenit dengan pori yang besar
Tinggi (> 10)	ZSM-5 (sintesis langsung)

Sumber: Mukaromah dkk., 2014

Kekuatan zeolit sebagai adsorben, katalis, dan penukar ion sangat tergantung dari perbandingan Si dan Al, sehingga dikelompokkan menjadi 3 (Khaleque dkk., 2020):

### 1. *Zeolit dengan kadar Si rendah*

Zeolit jenis ini banyak mengandung Al, berpori, mempunyai nilai ekonomis tinggi karena efektif untuk pemisahan atau pemurnian dengan kapasitas besar. Kadar maksimum Al di capai jika perbandingan Si/Al mendekati 1 dan keadaan ini mengakibatkan daya penukar ion maksimum.

### 2. *Zeolit dengan kadar Si sedang*

Kerangka tetrahedral Al dari zeolit tidak stabil terhadap pengaruh asam dan panas, dengan perbandingan Si/Al sama dengan 5.

### 3. *Zeolit dengan kadar Si tinggi*

Jenis ini mempunyai perbandingan Si/Al = 10 -100 sehingga sifat permukaannya tidak dapat diperkirakan sejak awal. Sangat higroskopis dan dapat menyerap molekul non polar sehingga dapat digunakan sebagai katalisator asam untuk hidrokarbon.

Penelitian terbaru yang melaporkan penggunaan zeolit alam Indonesia sebagai adsorben logam berat dan memberikan peluang penelitian lebih lanjut dapat dilihat pada Tabel 3. Zeolit alam secara umum terdapat di Sulawesi Selatan yang tersebar di daerah Kabupaten Tana Toraja, Kabupaten Jeneponto dan Sulawesi Barat yang tersebar di daerah Messawa Kabupaten Mamasa (Kertawa dkk., 2006). Zeolit alam Toraja dengan sumber daya sekitar 168.480.000 ton pada daerah seluas 360.000 m<sup>2</sup>. Zeolit alam Toraja didominasi oleh SiO<sub>2</sub> (62,69%-81,03%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9,90%-19,82%), dan NaO (0,12%-4,32%) sisanya disusun oleh unsur utama lainnya. Persentase Na<sub>2</sub>O yang relatif lebih besar dari kandungan

CaO menggambarkan bahwa zeolit di daerah Toraja didominasi oleh jenis mordenit (Kartawa dkk., 2009).

Tabel 3. Adsorpsi ion logam berat pada berbagai zeolit alam Indonesia

Zeolit alam	Modifikasi/ perlakuan	Logam	Kapasitas adsorpsi	Referensi
Gunung Kidul	-	Cd <sup>2+</sup> , Cr <sup>6+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup> >Cu <sup>2+</sup> > Cr <sup>6+</sup> >Zn <sup>2+</sup>	Pich dkk., 2010
Pidie, Aceh	-	Cu <sup>2+</sup>	99,86% dan 7,789 mg/g	Yulianus dkk, 2017
-	Aktivasi H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Cd <sup>2+</sup>	2,39 mg/g	Pratomo dkk., 2017
Gunung Kidul	HNO <sub>3</sub>	Fe <sup>3+</sup> Cr <sub>6+</sub>	36,9 % 68,05 %	Renni dkk., 2018
Sumber manjing Wetan	Aktivasi dengan HF dan HCL	Fe <sub>3+</sub>	-	Alfanaar dkk., 2017
Toraja	-	Ni <sub>2+</sub>	-	Antaria dkk., 2018
Lampung Selatan	Modifikasi poliakrilonitril	Pb <sub>2+</sub>	72 mg/g	Puspitasari dkk., 2018
Wonosari	Dilapisi dengan Dithizone		2,5 mg/g	Mudasir dkk., 2016
Ende-Flores	poli tercetak (4-VP-co- MMA)	Cr <sub>6+</sub>	4,365 mg/g	Neolaka dkk., 2018
Lampung Selatan, Bayah, Nanggung	-	Pb <sub>2+</sub>	52 mg/g	Puspasari dkk., 2019

Sumber: Kadja, 2019

### C. Silika Mesopori MCM-48

Silika mesopori merupakan material anorganik yang tersusun dari atom silicon yang berikatan dengan atom oksigen dengan ikatan kovalen. Material silika mesopori sudah ada sejak lebih dari 10 tahun yang lalu

(Prawingwong, 2011). Pada tahun 1980, tim peneliti Exxon Mobil menemukan kelompok material mesopori yang berstruktur nano dan dikenal istilah M41S (Kresge dkk., 1992). M41S memiliki karakteristik yang berbeda beda, kelompok MCM-41 (heksagonal,  $p6mm$ ) memiliki susunan yang heksagonal dari pori unidimensional; MCM-48 (kubik,  $la3d$ ) menunjukkan struktur kubik; MCM-50 memiliki susunan *lamellar* (Samiey dkk., 2014; Ridhawati dkk., 2018).

Klasifikasi kelompok material mesopori menurut bentuknya dapat dilihat pada Tabel 3. Pori-pori tunggal MCM-41 diperoleh dari kondensasi silikat dari pemisahan misel silinder, sedangkan bentuk struktur heksagonal terbentuk dari susunan misel yang terbungkus silika. Material ini memiliki sistem satu dimensi, menyerupai sarang lebah (Kresge dan Roth, 2013). Struktur MCM-48 lebih kompleks dibandingkan dengan struktur MCM-41.

Tabel 4. Klasifikasi Material Mesopori

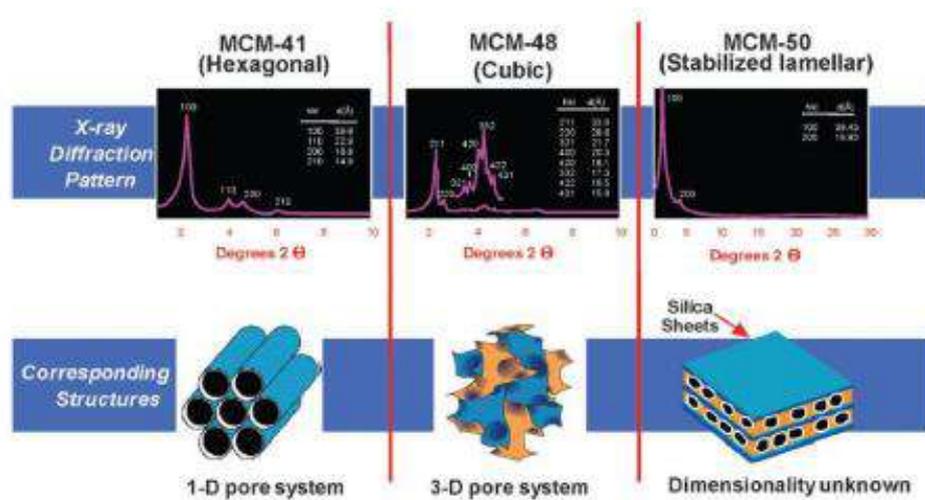
Bentuk Kristal	Contoh	Bentuk Pori	Kelompok Ruang
Heksagonal	MCM-41	1-Dimensi	$p6mm$
Kubik	MCM-48	3-Dimensi	$la3d$
Lamellar	MCM-50	1-Dimensi	-
Kubik	SBA-1	-	$Pm3n$
Heksagonal	SBA-3	2-Dimensi	$p6mm$

Sumber: (Bandyopadhyay, 2004)

Struktur yang dimiliki mirip dengan kristal cair seperti material dengan model simetri  $la3d$  kubik. Ada beberapa anggapan tentang mekanisme tahap pembentukan kristal cair kubik seperti independen, pengaturan surfaktan menjadi kompleks, dan energi minimal periodik permukaan struktur (Bandyopadhyay, 2004). Bentuk strukturnya adalah simetri kubik dan terdiri atas dua perpotongan sistem saluran tiga dimensi

yang unik. Struktur MCM-50 yang berbentuk lamellar, memiliki struktur yang sama dengan bentuk kristal cair. Bentuknya ini dapat digambarkan sebagai susunan lembaran atau dua lapisan molekul surfaktan dengan ujung hidrofilik, mengarah ke permukaan silikat-air dan ujung hidrofobik dari bagian molekul surfaktan lainnya.

Sintesis MCM-48 pada dasarnya sama dengan MCM-41. Silika mesopori MCM-48 adalah material yang menarik yang telah banyak dimanfaatkan dalam bidang adsorpsi, sebagai membran untuk pemisahan gas, dan katalis heterogen karena struktur kubik tiga dimensi yang dimiliki (Elias dkk., 2010; Ortiz dkk., 2014). MCM-48 (Gambar 4.b) lebih baik dibandingkan dengan MCM-41 (Gambar 4.a), karena MCM-48 mengandung saluran tiga dimensi yang memungkinkan difusi reaktan dengan tepat untuk membentuk produk (Bandypadhyay dkk., 2017), dan tidak terjadinya pemblokiran pori sehingga MCM-48 lebih baik dari saluran satu dimensi MCM-41 (Singh dan Patel, 2014).



Gambar 4. Struktur (a) MCM-41, (b) MCM-48, dan (c) MCM-50. Sumber: (Kresge dan Roth, 2013)

Karakteristik ini memungkinkan MCM-48 dikembangkan sebagai adsorben dengan memodifikasinya dengan senyawa lain untuk meningkatkan daya adsorbennya terhadap logam-logam.

Sintesis MCM-48 dengan teknik pemanasan hidrotermal dapat dilakukan dengan perbandingan komposisi campuran yaitu: 1,0 TEOS: 0,70 CTACl: 0,5 NaOH: 64,0 H<sub>2</sub>O. Bahan disintesis pada tekanan yang rendah dalam botol polipropilen. Sintesis dilakukan dalam penangas air pada suhu 40-50 °C, kemudian dipanaskan dalam botol tertutup pada suhu 90 °C selama 4 hari. Setelah itu, botol dikeluarkan dari oven dan hasil yang diperoleh dicuci dengan akuades dan dikeringkan dalam suhu ruangan selama 12 jam. Sampel kering dicuci kembali dengan campuran air, etanol, dan asam klorida lalu dikeringkan pada suhu kamar. Kristal diperoleh dari proses kalsinasi pada suhu 540 °C selama 5 hari untuk mengurai dan menghilangkan surfaktan organik (Bandyopadhyay, 2004).

Sintesis MCM-48 juga dapat dilakukan dengan menggunakan setil trimetil ammonium bromida (CTAB) sebagai surfaktan (Doyle dan Hodnett, 2003; Liu dkk., 2010; Venkatachalam, 2012; Kim dkk., 2013). Prosedur dan kondisi sintesis sama seperti perlakuan sebelumnya. Selama proses sintesis, dilakukan penambahan bubuk CTAB setelah penambahan larutan NaOH. Ryoo dkk, (1999) dan Taba (2008) menggunakan campuran surfaktan kationik (CTAB) dan surfaktan netral (Triton X-100) sebagai template untuk mensintesis MCM-48 dan menggunakan Ludox HS40 sebagai sumber silika.

Sintesis langsung MCM-48 dengan senyawa amina yang berbeda telah dilakukan dengan komposisi molar yang sama. Ada empat tipe jenis amina yang digunakan yaitu okta desil trimetil amonium (ODTMA), heksa desil trimetil amonium (HDTMA), tetra desil trimetil amonium (TDTMA), dan dodesil trimetil amonium (DDTMA). Pada sintesis dengan C<sub>14</sub> amina dan C<sub>12</sub> amina, etanol digunakan sebagai kontrol pada tahap mesofase. Sintesis dengan menggunakan n-alkiltrimetilamonium bromida dan klorida juga telah dilakukan. Eksperimen ini bertujuan untuk memperkecil ukuran pori-pori dari MCM-48. Sintesis MCM-48 juga telah dilakukan dengan menggunakan C<sub>18</sub> amina sebagai surfaktan (Bandyopadhyay, 2004).

Modifikasi silika mesopori MCM-48 dapat dilakukan dengan penambahan senyawa organik maupun senyawa anorganik. Modifikasi silika mesopori MCM-48 dengan benzoiltiourea untuk adsorpsi ion Hg(II) dari larutan telah dilakukan oleh Olkhovyk dkk (2004). Permukaan mesopori MCM-48 dipadukan dengan ligan multifungsi yaitu 1-benzoil-3-propiltiourea melalui modifikasi *post-synthesis* dua tahap. Metode *grafting* anorganik pada mesopori MCM-48 menghasilkan material dengan luas permukaan sebesar 505 m<sup>2</sup>/g, ukuran pori 2,8 nm, dan cakupan ligan 1,55 mmol/g. Struktur tiga dimensi MCM-48 dan pemilihan ligan yang cukup tepat memberikan nilai kapasitas adsorpsi yang cukup tinggi yaitu 6,7 mmol ion Hg<sup>2+</sup> per gram adsorben.

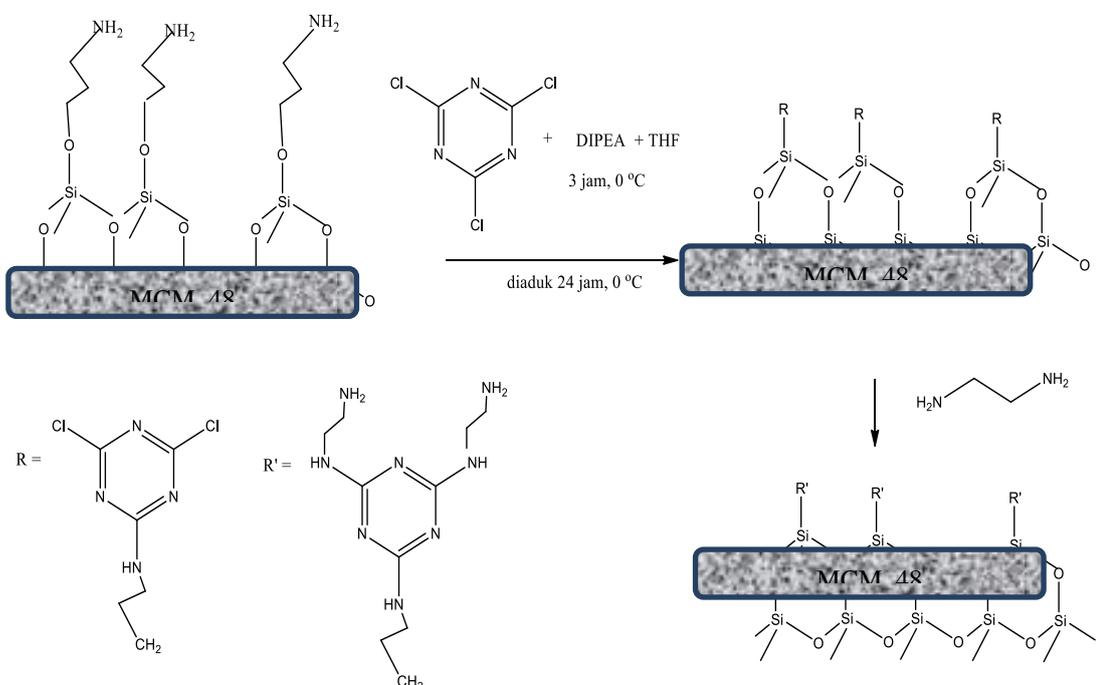
Sintesis kitosan-mesopori silika MCM-48 dan aplikasinya sebagai adsorben ion Cd<sup>2+</sup> telah dilakukan oleh Taba dkk. (2010). Adsorpsi ion Cd<sup>2+</sup>

oleh kitosan-MCM 48 dipelajari sebagai fungsi waktu kontak dan konsentrasi ion  $\text{Cd}^{2+}$  pada pH 5. Konsentrasi ion  $\text{Cd}^{2+}$  sebelum dan setelah adsorpsi ditentukan dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom (AAS). Nilai kapasitas adsorpsi yang diperoleh yaitu 0,03 mg/g yang mengikuti isoterm Freundlich. Modifikasi silika mesopori MCM-48 dengan gugus tiol untuk adsorpsi ion  $\text{Ag}^+$  juga telah dilakukan oleh Pongsendana (2014). Nilai kapasitas adsorpsi ion  $\text{Ag}^+$  setelah modifikasi adalah 2,73 mmol/g menurut isoterm Langmuir dan 0,45 mmol/g menurut isoterm Freundlich. Penelitian lain menggunakan gugus tiol untuk pengujian pengaruh struktur dan porositas pada adsorpsi ion  $\text{Cd}^{2+}$  (Ruru dkk., 2014), ion  $\text{Pb}^{2+}$  (Mustafa dkk., 2016) telah dilakukan. Proses *grafting* dianalisis dengan menggunakan FTIR dan bahan yang telah dimodifikasi digunakan untuk adsorpsi  $\text{CO}_2$ . Taba dkk. (2017) telah mempelajari struktur pori dari silika MCM-48 yang dimodifikasi dengan senyawa 3-APTMS yang mengandung gugus amino untuk mengadsorpsi ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Mn}^{2+}$ . Beberapa peneliti telah melakukan modifikasi silika mesopori MCM-48 dengan senyawa 3-APTMS untuk pengujian pengaruh struktur dan porositas pada adsorpsi ion  $\text{Pb}^{2+}$  (Gau dkk., 2015), adsorpsi ion  $\text{Ni}^{2+}$  (Pratiwi dkk., 2016).

Adsorpsi/desorpsi  $\text{N}_2$  ditunjukkan melalui penurunan ukuran pori dan luas permukaan dari modifikasi senyawa mesopori. Tatamailau dkk. (2016) dan Paembonan dkk. (2016) telah melakukan pula modifikasi senyawa mesopori dengan ligan 1,5-difeniltiokarbazon kemudian dilakukan

pengujian pengaruh struktur dan porositas pada adsorpsi ion  $Zn^{2+}$  dan  $Ni^{2+}$ . Hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan kedua jenis gugus fungsi ini mampu meningkatkan efektivitas adsorpsi.

Modifikasi MCM-48-NH<sub>2</sub> dengan DA-S-triazine dengan metode sol gel telah dilakukan oleh Taheri dkk. (2017) dengan menggunakan parameter pH, waktu kontak, konsentrasi sorben serta kapasitas adsorpsi dengan menggunakan model Freundlich, Temkin dan Langmuir. Dari hasil penelitian di peroleh pH dengan range 3 – 8, kapasitas penyerapan meningkat dengan meningkatnya jumlah ligan DA-S-triazine yang dicangkokkan pada silika MCM-48. Sedangkan untuk kapasitas adsorpsi lebih sesuai dipasangkan dengan model Freundlich. Skema Reaksi sintesis DA-S-Triazine dengan MCM-48-NH dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Skema Reaksi sintesis DA-S-T riazine dengan MCM-48

#### **D. Komposit Mikro-Mesopori Inti-Cangkang (*Core-Shell*)**

Material komposit mikro-mesopori dengan struktur pori core-shell hirarkikal saat ini sedang dipelajari dan dikembangkan secara ekstensif karena sifat dua bahan dapat diintegrasikan menjadi satu bahan yang menjanjikan untuk berbagai aplikasi. Material berpori yang tersusun secara hirarkikal dengan berbagai ukuran pori, struktur pori yang dapat disesuaikan dan aksesibilitas tinggi telah menarik banyak perhatian karena ketersediaan multi-fungsinya dibandingkan dengan material berpori sederhana (Stein dkk., 2014; Yang dkk., 2017; Na dkk., 2014). Misalnya dalam bidang katalisis dan pemisahan, bahan komposit dengan cangkang mikropori yang dapat mengontrol akses ke inti mesopori/mikropori akan memberikan keuntungan besar (Liu dkk., 2012), sebagai katalisis heterogen (Musselwhite dkk., 2015; Miao dkk., 2019), adsorpsi molekul (Deliere dkk., 2016), energi baru dan teknik biologi (Feng dkk., 2016; Feng dkk., 2018).

Masalah pembatasan difusi ataupun penyumbatan pori yang biasa ditemukan pada zeolit dapat diatasi dengan mengkombinasikan dua struktur pori, mikro-mesopori hirarki (Miao dkk. 2012; Vasiliev dkk., 2010; Liu dkk., 2013). Koneksi langsung dari silika mesopori ke permukaan eksternal dapat mewakili peningkatan signifikan dalam difusi dibandingkan dengan kristal zeolit murni dengan ukuran partikel yang sebanding. Dengan demikian, mesopori eksternal dapat menangkap molekul dari beberapa arah dan berkonsentrasi menuju mikropori zeolit, setiap mesopori bertindak

seperti corong dan secara efektif memfasilitasi penetrasi molekul ke dalam celah, dan disebagian besar kasus, sistem mikropori satu dimensi (Berenguer, 2013).

Molekul mesopori MCM-41 memiliki struktur heksagonal satu dimensi, mudah digabungkan dengan Y-zeolit mikropori karena daerah sintesisnya yang luas antara MCM-41 dan Y-zeolit. Karena itu, banyak penelitian dilakukan tentang pendekatan sintesis dan aktivitas katalitik Y-MCM-41 atau komposit bahan MCM-41 dan jenis lain dari bahan mikro (Liu dkk., 2013; Zhou dkk., 2010; Ji dkk., 2016). Komposit saringan molekuler mesopori MCM-48, yang merupakan anggota keluarga M41S lainnya, memiliki spesial struktur kubik tiga dimensi yang dapat mengurangi difusi pemblokiran dan meningkatkan kecepatan difusi reaktan di pori-pori lebih baik dari MCM-41. Dari sudut pandang katalisis, reaksi adsorpsi dan pemisahan molekul besar, struktur kubik dan saluran tiga dimensi MCM-48 lebih unggul daripada saluran satu dimensi heksagonal MCM-41. Terlepas dari keunggulan MCM-48 di atas, bahan MCM-48 dengan mudah kehilangan struktur kubiknya dalam air mendidih untuk waktu yang singkat. Kurangnya stabilitas hidrotermal ini adalah kelemahan yang cukup besar dan menghambat aplikasi praktis MCM-48 (Zhang dkk., 2008). Oleh karena itu berbagai teknik sintesis komposit zeolit inti-cangkang dilakukan untuk meningkatkan stabilitasnya. Lima pendekatan yang berbeda untuk mensintesis komposit mikro-mesopori hierarki dapat ditemukan dalam literatur:

- a) rekristalisasi silika mesopori yang dibuat dengan menggunakan silika mesoporous pra-sintesis sebagai bahan awal. Di metode ini, dinding amorf dilapisi oleh template zeolitik (misalnya tetrapropylammonium hydroxide) dan dikonversi ke dalam dinding kristal dengan perlakuan hidrotermal. Masalah utama dalam prosedur ini adalah bahan mesopori tidak stabil hidrotermal dan, akibatnya, komposit yang dihasilkan tidak tahan dengan perlakuan hidrotermal yang diperlukan (Wang dkk., 2004).
- b) pendekatan Zeolit-*seeding*, yang terletak pada perolehan prekursor zeolit tanpa mencapai pembentukan kristalisasi. Kemudian, “*soft templating*” konvensional dari silika mesopori dibentuk secara *in situ* menggunakan unit sekunder untuk membangun sebagai sumber silika. Meskipun demikian kehadiran fase mesoporous dan zeolitic dapat ditunjukkan, tetapi pendekatan ini tidak dapat memberikan bukti apakah struktur mesoporous dengan dinding zeolit atau campuran fisik diperoleh (Liu dkk., 2002)
- c) templat karbon mesopori selama kristalisasi. Sintesis zeolit dilakukan dengan adanya 10–50 nm partikel karbon. Pasca kalsinasi, partikel karbon akan dihilangkan dan mengarah ke mesopori dalam zeolit. Kelemahan utama dari metode ini adalah perlunya pra-sintesis dari partikel karbon nanometrik yang bertindak sebagai template (Schmidt dkk., 2001)
- d) ekstraksi basa zeolit (Groen dkk., 2008), dimana intrakristalin mesopori dibuat dengan menghilangkan kerangka atom. Perawatan alkali yang

kuat menyebabkan ekstraksi selektif atom silikon dari zeolit yang menghasilkan mesopori. Ini pendekatan yang menarik, tetapi sifatnya yang merusak menyebabkan hilangnya selektivitas bentuk zeolit. Untuk menghindarinya, beberapa penelitian mengusulkan perawatan alkali dari partikel zeolit setelah digiling. Sehingga zeolit berukuran nano dengan kristalinitas dan selektivitas tinggi dapat diperoleh (Wakihara dkk., 2011).

e) menggabungkan agen pengarah struktur mesostruktur dan struktur mikro merupakan pendekatan lain. Namun, sintesis yang terkontrol sangat membutuhkan waktu yang lama dan pada sebagian besar kasus, surfaktan yang tidak biasa harus digunakan (Liu dkk., 2013; Vernimmen dkk., 2011).

Pengembangan strategi yang berbeda untuk sintesis bahan berpori hierarkikal telah banyak dilakukan, termasuk sintesis templat ganda (Hou dkk., 2010; Ashati dkk., 2016), zeolitisasi dinding mesopori (Moller dkk., 2011; Fu dkk., 2011; Lee dkk., 2019), perakitan antarmuka (Li dkk., 2013; Tran dkk., 2020) atau pasca-desilikasi dan dealuminasi (Ivanova dkk., 2013; Dai dkk., 2016; Lou dkk., 2018). Proses perakitan antarmuka dari lapisan mesopori di permukaan zeolit melalui interaksi supramolekul menginduksi pembentukan spesifik struktur kelas, seperti cangkang-inti, berongga dan *yolk-shell*, dianggap sebagai teknologi terbaru dibandingkan dengan metode lain. Proses penting dalam perakitan antarmuka adalah kontrol orientasi mesopori pada permukaan zeolit murni untuk memastikan aksesibilitas pori-pori hierarki (Luo dkk., 2020). Beberapa peneliti yang telah

mensintesis komposit dengan menggunakan zeolit/MCM-48 untuk berbagai aplikasi disajikan pada Tabel 5.

Tabel 5. Peneliti sintesis komposit zeolit/MCM-48.

No	Judul	Penulis
1	Synthesis, characterization and influence parameters on the overgrowth of micro/mesoporous Y-zeolite-MCM-41 composite material under acidic conditions	Yi Wang, dkk., 2011
2	ZSM-5@MCM-41 composite porous materials with a core-shell structure: Adjustment of mesoporous orientation basing on interfacial electrostatic interactions and their application in selective aromatics transport	Xiaolin Luo dkk., 2020
3	Core-shell composite of mordenite zeolite@MCM41 mesoporous: characterization and application in photocatalytic activity	Sohrabnezhad dkk., 2017
4	Synthesis of Micro-mesoporous Composites MCM-41/13X and their Application on CO <sub>2</sub> Adsorption: Experiment and Modeling	Ji dkk., 2016
5	Synthesis and characteristics of Y-zeolit/MCM-48 biporous molecular sieve	Zhang dkk., 2008
6	Preparation of hierarchical micro-mesoporous alluminosilicate composite by simple Y zeolitMCM-48 silica assembly	Enterria dkk., 2014.
7	Hydrodesulfurization of benzothiophene catalyzed by Pd supported on overgrowth-type MCM-41/HY composite	Zhou dkk., 2010.

## E. Adsorpsi

Salah satu sifat penting dari permukaan zat adalah adsorpsi. Adsorpsi merupakan fenomena dimana molekul-molekul fluida (gas, uap, cairan) secara selektif mengalami proses perpindahan massa menuju permukaan padatan penyerap. Adsorpsi merupakan terjerapnya suatu zat

(molekul atau ion) pada permukaan adsorben. Adsorpsi terjadi karena adanya perbedaan potensial antara molekul-molekul adsorbat dengan permukaan aktif pada pori-pori adsorben. Gaya tersebut yang menyebabkan molekul-molekul adsorbat secara difusional terjepit ke dalam pori-pori adsorben dan terikat untuk waktu tertentu (Tangio, 2012).

Ada dua metode adsorpsi yaitu adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia. Perbedaan dasar antara adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia adalah sifat dari gaya-gaya yang menyebabkan ikatan adsorpsi tersebut (Mufrodi dkk., 2008). Adsorpsi fisika adalah adsorpsi yang melibatkan gaya intermolekuler (gaya Van der Waals). Adsorbat pada adsorpsi ini tidak terikat kuat pada permukaan adsorben sehingga dapat bergerak dari satu bagian adsorben ke bagian yang lain. Sifat adsorpsinya adalah reversibel yaitu dapat balik atau dilepaskan kembali dengan adanya penurunan konsentrasi. Adsorpsi kimia adalah adsorpsi yang melibatkan ikatan valensi sebagai hasil pemakaian bersama elektron oleh adsorben dan adsorbat. Adsorpsi kimia berhubungan dengan pembentukan senyawa kimia yang melibatkan adsorben dan permukaan zat yang diserap. Adsorpsi ini biasanya tidak reversibel. Adsorben harus dipanaskan pada temperatur tinggi untuk memisahkan adsorbat (Oscik, 1991).

Faktor-faktor yang mempengaruhi adsorpsi adalah konsentrasi adsorbat, sifat adsorben, suhu, waktu kontak dan pengadukan, dan pH larutan (Tangio, 2012):

### 1. Konsentrasi adsorbat

Adsorpsi pada umumnya meningkat dengan kenaikan konsentrasi adsorbat tetapi tidak berbanding langsung. Adsorpsi akan konstan jika terjadi kesetimbangan antara konsentrasi adsorbat yang terserap dengan konsentrasi yang tersisa dalam larutan (Pan dkk., 2016; Yang dkk., 2017 dan Tran dkk., 2016).

### 2. Sifat adsorben

Adsorpsi secara umum terjadi pada semua permukaan, namun besarnya ditentukan oleh luas permukaan adsorben yang kontak dengan adsorbat. Luas permukaan adsorben akan sangat berpengaruh terutama untuk tersedianya tempat adsorpsi. Adsorpsi merupakan suatu kejadian permukaan sehingga besarnya adsorpsi sebanding dengan luas permukaan spesifik. Makin banyak permukaan yang kontak dengan adsorbat maka akan semakin besar pula adsorpsi yang terjadi (Taheri dkk., 2016 dan Aghayan dkk., 2017). Kemurnian adsorben juga memiliki peran dalam proses adsorpsi, adsorben yang lebih murni memiliki daya serap yang lebih baik. Sifat adsorben juga dapat ditinjau dari suhu dan tekanan, reaksi yang terjadi pada adsorpsi biasanya eksotermis sehingga jumlah adsorbat akan bertambah dengan berkurangnya suhu. Adsorpsi fisika yang substansial biasa terjadi pada suhu dibawah titik didih adsorbat, terutama dibawah 50 °C (Hao dkk., 2012; Wu dkk., 2014).

### 3. Waktu kontak dan pengadukan.

Waktu kontak merupakan suatu hal yang sangat menentukan dalam

proses adsorpsi. Waktu kontak yang lebih lama memungkinkan proses difusi dan penempelan molekul adsorbat berlangsung lebih baik (Anbia dkk., 2014). Waktu kontak yang cukup diperlukan untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi. Jika fasa cair yang berisi adsorben diam, maka difusi adsorbat melalui permukaan adsorben akan lambat. Waktu kontak untuk mencapai keadaan setimbang pada proses serapan logam oleh adsorben berkisar antara beberapa menit hingga beberapa jam (Tran dkk., 2016).

#### 4. pH larutan

Senyawa yang terdisosiasi lebih mudah diserap daripada senyawa terionisasi. pH makin asam, maka proses pengionan makin besar pula sedangkan makin bersifat basa, maka pengendapannya makin besar. Melihat kecenderungan ini, maka seharusnya terjadi adsorpsi yang baik yaitu pada kisaran pH asam. Akan tetapi, tidak demikian karena pada umumnya adsorpsi bertambah pada kisaran pH dimana suatu senyawa organik bermuatan netral dan pada kisaran ini senyawa terdisosiasi (Cao dkk., 2014; Hao dkk., 2012; Wu dkk., 2014). Penentuan jumlah logam yang teradsorpsi dan persen efektifitas adsorpsi pada proses adsorpsi ion logam dapat dihitung dengan menggunakan persamaan berikut:

$$Q = \frac{(C_o - C_e)}{W} \times V \quad (1)$$

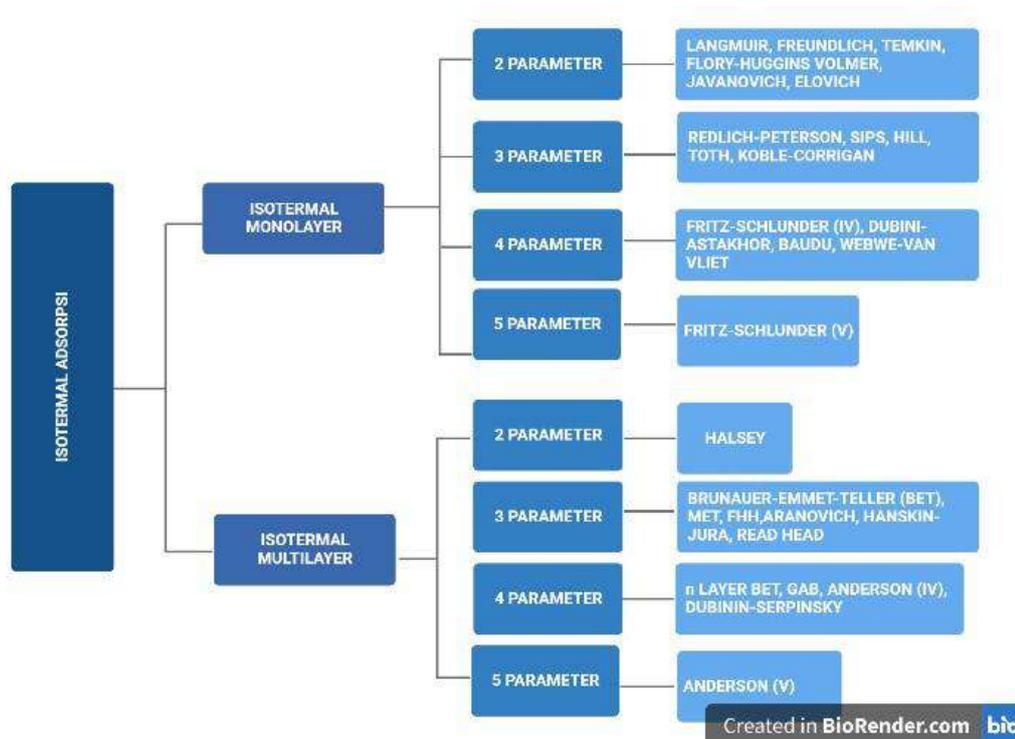
$$\% \text{ Efektivitas adsorpsi} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Dimana Q menyatakan jumlah ion logam yang teradsorpsi ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_o$  dan  $C_e$  menyatakan konsentrasi awal dan konsentrasi kesetimbangan dari ion

logam ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $W$  adalah massa adsorben (g), dan  $V$  adalah volume larutan (L).

## F. Isoterm Adsorpsi

Model isoterm adsorpsi yang berbeda dapat diturunkan dengan mengasumsikan hubungan kesetimbangan termodinamika antara jumlah molekul yang teradsorpsi oleh satuan massa adsorben dan jumlah adsorbat yang tersisa dalam fase cairan pada suhu dan pH konstan. Hal ini memberikan informasi tentang distribusi zat terlarut yang dapat diserap antara fase cair dan padat pada konsentrasi kesetimbangan yang berbeda. Parameter yang diperoleh dari model isoterm adsorpsi bersifat spesifik untuk setiap sistem (Saadi dkk., 2015). Dua, tiga, empat dan lima parameter model isoterm adsorpsi kesetimbangan terkait dengan adsorpsi *monolayer* dan *multilayer* ditampilkan pada Gambar 6. Kapasitas adsorpsi ion logam dapat ditentukan dengan mempelajari jumlah ion yang diadsorpsi sebagai fungsi konsentrasi pada suhu tetap. Kurva jumlah ion yang diadsorpsi terhadap konsentrasi pada suhu tetap disebut isoterm adsorpsi. Isoterm adsorpsi terkarakterisasi oleh nilai konstanta tertentu yang menggambarkan karakteristik permukaan, afinitas, dan kapasitas adsorpsi dari adsorben. Jika adsorbat yang digunakan berupa gas, maka banyaknya molekul yang teradsorpsi merupakan fungsi dari tekanan, sedangkan fungsi konsentrasi dan suhu jika adsorbatnya berupa larutan.



Gambar 6. Model isoterm adsorpsi *monolayer* dan *multilayer*.

Beberapa model isoterm adsorpsi yang biasa digunakan antara lain model isoterm Langmuir, isoterm Freundlich (Yang dkk., 2017; Alqadami dkk., 2017 dan Pan dkk., 2016), dan isoterm Sips (Wang dkk., 2020 dan Saadi dkk., 2015). Kesetimbangan adsorpsi menunjukkan distribusi teradsorpsinya molekul antara fase adsorben cair dan padat pada keadaan kesetimbangan selama proses penyerapan (Singh dkk., 2015; Selim dkk., 2018). Jumlah molekul yang teradsorpsi per satuan massa adsorben, yaitu kapasitas adsorpsi kesetimbangan dari adsorpsi dihitung sebagai Persamaan. (3) [36]:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{W} \quad (3)$$

Dimana  $C_0$  dan  $C_e$  adalah konsentrasi awal dan kesetimbangan adsorbat (mg/L),  $q_e$  kapasitas adsorpsi (mg/g),  $W$  adalah massa adsorben (g), dan  $V$  adalah volume larutan (L).

### 1. Isoterm Adsorpsi Langmuir

Isoterm adsorpsi Langmuir didasarkan atas beberapa asumsi yaitu adsorpsi hanya terjadi pada lapisan tunggal, adsorpsi tidak bergantung pada penutupan permukaan, dan semua situs dan permukaannya bersifat homogen. Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat diturunkan secara teoritis dengan menganggap terjadinya kesetimbangan antara molekul-molekul zat yang diadsorpsi pada permukaan adsorben dengan molekul-molekul zat yang tidak teradsorpsi. Langmuir (1918) dalam Wang dan Guo (2020) menuliskan persamaan model isoterm adsorpsi Langmuir linear dan nonlinear seperti pada persamaan (3 dan 4).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

dimana  $C_e$  adalah konsentrasi kesetimbangan adsorbat (mg/L),  $q_e$  kapasitas adsorpsi (mg/g),  $q_m$  adalah kapasitas adsorpsi maksimum yang diperkirakan oleh model Langmuir (mg/g), dan  $K_L$  adalah intensitas adsorpsi (L/mg).

Model isoterm Langmuir diasumsikan sebagai adsorpsi yang *monolayer* (adsorbat hanya teradsorpsi pada lapisan pertama atau satu lapisan) dimana molekul terlarut teradsorpsi pada situs aktif dari permukaan

adsorben. Model adsorpsi isotherm Langmuir mengasumsikan bahwa seluruh sisi aktif adsorpsi memiliki afinitas yang sama, selain itu proses adsorpsi pada satu sisi aktif tidak tergantung pada sisi aktif lainnya. Model isotherm Langmuir merupakan adsorpsi yang terjadi secara kimia karena adanya ikatan kimia antara adsorbat dengan permukaan adsorben. Ikatan kimia yang terjadi cukup kuat, maka ketika permukaan adsorben telah tertutupi adsorbat, adsorbat hanya teradsorpsi pada lapisan pertama saja meskipun dilakukan peningkatan suhu dan konsentrasi.

Parameter model isotherm Langmuir ( $K_L$  dan  $q_m$ ) ditentukan dari plot  $q_e$  terhadap  $C_e$ . Isotherm Langmuir dapat diinterpretasikan untuk menentukan kondisi adsorpsi menggunakan parameter faktor tanpa dimensi (*dimensionless separation factor* ( $R_L$ )). Nilai dari parameter  $R_L$  menjadi penanda tipe isotherm, jika nilai  $R_L=0$  menunjukkan proses adsorpsi yang irreversible, proses adsorpsi yang disukai (*favorable*) ditunjukkan dengan nilai  $0 < R_L < 1$ , proses adsorpsi isotherm linier dari model isotherm Langmuir ditunjukkan dengan nilai  $R_L=1$ , sedangkan bila nilai  $R_L > 1$  proses adsorpsi yang terjadi merupakan fenomena yang tidak disukai (*unfavorable*). Nilai  $R_L$  di hitung dari persamaan berikut :

$$R_L = \frac{1}{1+b.C_0} \quad (5)$$

Dimana nilai  $b$  merupakan konstanta Langmuir dan  $C_0$  adalah konsentrasi awal dari logam. Bila proses adsorpsi yang terjadi menunjukkan proses adsorpsi isotherm yang lebih disukai, maka adsorben yang digunakan

merupakan adsorben yang sesuai untuk jenis adsorbat tersebut (Singh dkk., 2016).

## 2. Isoterm Adsorpsi Freundlich

Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich didasarkan atas terbentuknya lapisan monolayer dari molekul-molekul adsorbat pada permukaan adsorben. Namun pada isoterm Freundlich, situs-situs aktif pada permukaan adsorben bersifat heterogen. Persamaan linear dan non linear isoterm adsorpsi Freundlich dituliskan oleh Freundlich (1906) dalam Wang dan Guo (2020) seperti pada persamaan (3).

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

dimana  $q_e$  kapasitas adsorpsi (mg/g),  $C_e$  adalah konsentrasi kesetimbangan (mg/L),  $K_F$  (mg/g) adalah konstanta Freundlich yang terkait dengan kapasitas adsorpsi dan laju adsorpsi, dan  $n$  adalah intensitas adsorpsi, model Freundlich akan direduksi menjadi model linier ketika  $n = 1$ . Model Freundlich nonlinier (Persamaan 7) dapat diselesaikan dengan analisis regresi nonlinier. Persamaan. (6) mudah dipecahkan dengan memplot  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ .  $1/n$  menunjukkan intensitas adsorpsi adsorbat ke heterogenitas adsorben atau permukaan. Kemiringan ( $1/n$ ) antara 0 dan 1 menunjukkan isoterm adsorpsi yang menguntungkan. Ketika nilai ini mendekati nol, permukaan adsorben menjadi lebih heterogen dan isoterm adsorpsi menjadi lebih nonlinier, sedangkan  $1/n$  di atas satu menunjukkan

isoterm adsorpsi yang tidak menguntungkan (Rao dkk., 2009 dalam Saadi dkk., 2015).

### 3. Isoterm Adsorpsi Sips

Model Sips adalah model hibrida lain yang menggabungkan model Langmuir dan Freundlich (Sips, 1948). Menurut Ebadi dkk. (2015), model Sips adalah model isoterm 3 parameter yang paling dapat diterapkan untuk adsorpsi monolayer. Model Sips dapat menggambarkan sistem yang homogen atau heterogen. Model isoterm Sips non-linier disajikan oleh Persamaan. (8).

$$q_e = \frac{q_{ms} K_S C_e^{n_s}}{1 + K_S C_e^{n_s}} \quad (8)$$

Dimana  $q_{ms}$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) adalah jumlah maksimum yang diserap,  $K_S$  ( $\text{L}^{n_s}\cdot\text{mg}^{-n_s}$ ) dan  $n_s$  adalah konstanta Sips. Model Sips menjadi model Langmuir ketika  $n_s = 1$ , dan menjadi model Freundlich pada konsentrasi adsorbat ( $C_o$ ) rendah. Namun, model Sips tidak memenuhi hukum Henry pada  $C_o$  rendah.

### G. Kinetika Adsorpsi

Kinetika adalah gambaran tentang laju reaksi atau kecepatan reaksi saat proses adsorpsi terjadi, sehingga dapat digunakan untuk menentukan kapasitas adsorpsi pada saat kesetimbangan. Kinetika adsorpsi tergantung pada luas permukaan adsorben, jenis pelarut, ukuran partikel, suhu, jenis gugus fungsi, dan konsentrasi. Kemampuan pengikatan yang tinggi dari gugus fungsi pada adsorben dapat meningkatkan kecepatan reaksi secara

keseluruhan. Kecepatan adsorpsi sangat cepat dalam pelarut polar dan semakin melambat pada pelarut non polar (Aljerf, 2018).

Orde reaksi menyatakan ketergantungan laju reaksi terhadap konsentrasi suatu zat yang bereaksi. Orde reaksi ditentukan secara eksperimen, tidak berhubungan dengan stoikiometri reaksi, namun diatur oleh mekanisme reaksi tersebut yaitu jumlah spesies yang bertumbukan selama reaksi terjadi (Chen dkk., 2020). Persamaannya sebagai berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (9)$$

Dimana  $k_1$  ( $\text{menit}^{-1}$ ) adalah tetapan laju adsorpsi pada orde satu semu,  $q_t$  menunjukkan jumlah molekul target yang teradsorpsi ( $\text{mg/g}$ ) pada waktu  $t$  ( $\text{menit}$ ) dan  $q_e$  menunjukkan jumlah molekul target ( $\text{mg/g}$ ) yang diadsorpsi pada kesetimbangan. Setelah diintegrasikan dan menerapkan kondisi awal  $q_t = 0$ , pada  $t = 0$ , dan  $q_t = q_t$  pada  $t = t$ , maka persamaan menjadi :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (10)$$

Selain itu, persamaan orde dua semu dinyatakan dalam bentuk persamaan:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Dimana  $k_2$  adalah tetapan laju adsorpsi pada orde dua semu. Persamaan kemudian diintegrasikan dan menerapkan kondisi awal,

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (12)$$

Atau,

$$\frac{t}{q_t} - \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

Garis lurus diperoleh dengan cara memplotkan nilai  $t/q_t$  vs  $t$ , jika kinetika orde dua berlaku maka nilai-nilai  $q_e$  dan  $k_2$  dapat dihitung dari kemiringan dan intersep.

## H. Desorpsi

Desorpsi merupakan proses pelepasan kembali adsorbat dari adsorbennya. Proses ini sebaiknya memenuhi kriteria yakni logam yang dilepaskan memiliki konsentrasi yang mendekati atau sama dengan yang diadsorpsi, adsorben dapat diperbaiki kembali seperti kondisi awalnya sehingga efektif untuk digunakan berulang tanpa mengurangi jumlah logam yang ditarik, dan tidak terjadi perubahan kimia atau kerusakan dari adsorben (Gau dkk., 2015; Taba dkk., 2017). Adsorben yang dapat diregenerasi merupakan satu hal yang penting untuk memelihara proses dengan harga yang murah dan terbuka peluang untuk mendapatkan kembali ion logam dari fase padatnya (Pan dkk., 2016). Regenerasi adsorben dapat dilakukan dengan baik melalui pencucian logam yang terdapat pada adsorben dengan larutan yang tepat (Alqadami dkk., 2017). Tipe dan kekuatan dari larutan akan bergantung pada kemampuan untuk mengikat logam.

Desorpsi dapat dilakukan dengan mengontakkan adsorben yang telah digunakan dengan larutan yang dikenal sebagai agen pendesorpsi. Agen pendesorpsi yang digunakan dapat berupa asam, basa, dan yang

bersifat netral (Yang dkk., 2017 dan Pan dkk., 2016). Persentase nilai desorpsi dapat dihitung dengan persamaan (14):

$$\% \text{ Desorpsi} = \frac{\text{jumlah ion logam terdesorpsi}}{\text{jumlah ion logam teradsorpsi}} \times 100 \quad (14)$$

Desorpsi terjadi bila proses adsorpsi yang terjadi sudah maksimal, permukaan adsorben jenuh/tidak mampu lagi menyerap adsorbat dan terjadi kesetimbangan. Desorpsi dapat dilakukan dengan menggunakan larutan tertentu untuk memulihkan kemampuan adsorben agar tidak rusak dan dapat digunakan kembali. Larutan yang biasa digunakan untuk desorpsi antara lain HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, asam asetat, EDTA, HNO<sub>3</sub> dengan konsentrasi yang bervariasi tergantung pada jenis logam yang akan diserap.

## I. Karakterisasi

Karakterisasi material padatan digunakan untuk mengetahui karakter sampel baik sebelum dan setelah perlakuan, antara lain *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Elektron Microscopy with Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX), *Fourier Transform Infrared* (FTIR), *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS) dan Analisa adsorpsi desorpsi isoterm N<sub>2</sub>.

### 1. *X-Ray Diffraction* (XRD)

Difraksi Sinar-X atau *X-Ray Diffraction* (XRD) merupakan Teknik analisis nondestruktif yang digunakan untuk mengidentifikasi fasa, penentuan struktur kristal, komposisi, dan tingkat kiralinitas mineral. Pada

dasarnya, material dibedakan menjadi 2 bentuk yaitu amorf dan kristalin. Material amorf adalah bentuk dimana atom atom tersusun secara random dan tidak teratur, sedangkan kristalin adalah bentuk dengan atom atom yang tersusun teratur, dimana suatu unit sel yang mengalami repetisi membentuk suatu pola yang disebut dengan kristal.

Apabila sinar-X ditembakkan pada permukaan sampel yang dianalisa mengakibatkan terjadinya transisi elektron hingga dihasilkan emisi sinar pantul yang dapat terdeteksi oleh detector dan muncul pola pola difraktogram yang menunjukkan kiralinitas suatu sampel (Klug dan Alexander, 1974). Hukum Bragg merumuskan secara matematis persyaratan agar berkas sinar-X yang dihamburkan merupakan berkas difraksi.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (15)$$

Dimana :

$\lambda$  = Panjang gelombang sinar-X yang digunakan

$d_{hkl}$  = jarak antar bidang dengan indeks miller hkl

$n$  = orde pembiasan yang berupa bilangan bulat mulai dari 1

$\theta$  = sudut difraksi sinar-X yang terjadi

Analisis didasarkan pada pola difraksi dari senyawa yang dihasilkan oleh proses difraksi, ukuran Panjang gelombang sinar-X harus tidak jauh beda dengan jarak antar atom di dalam kristal sehingga pola berulang dari kisi kristal akan berfungsi seolah olah seperti kisi difraksi untuk Panjang

gekombang sinar-X. Hasil yang didapat dari difraksi sinar-X adalah berupa puncak-puncak intensitas dan bentuk fraksi, versus sudut hamburan ( $2\theta$ ).

## **2. Scanning Elektron Microscopy with Energy Dispersive X-ray (SEM-EDX)**

*Scanning Elektron Microscopy (SEM)* merupakan jenis mikroskop yang menghamburkan elektron sebagai pengganti cahaya dalam membentuk bayangan. Hamburan elektron selanjutnya berinteraksi dengan atom-atom yang membentuk sampel menghasilkan sinyal yang berisi topografi permukaan sampel (Mulder, 1996). SEM dapat menentukan komposisi unsur sampel secara kualitatif maupun kuantitatif dengan dirangkaikan dengan perangkat EDX. Pada SEM dapat diamati karakteristik bentuk, struktur, serta distribusi pori pada permukaan bahan, sedangkan komposisi serta kadar unsur yang terkandung dalam sampel dapat dianalisis menggunakan EDX.

Prinsip kerja SEM dengan cara mengalirkan arus pada kawat filamen dan perlakuan pemanasan sehingga menghasilkan elektron. Elektron tersebut dikumpulkan dengan tegangan tinggi dan berkas elektron difokuskan dengan sederetan lensa elektromagnetik. Ketika berkas elektron mengenai target, informasi dikumpulkan melalui tabung sinar katoda yang mengatur intensitasnya. Setiap jumlah sinar yang dihasilkan dari tabung sinar katoda dihubungkan dengan jumlah target, jika terkena berkas elektron berenergi tinggi dan menembus permukaan target, elektron kehilangan energi, karena terjadi ionisasi atom dari cuplikan padatan. Elektron bebas ini tersebar keluar dari aliran sinar utama, sehingga tercipta

banyak elektron bebas, dengan demikian energinya habis lalu melepaskan diri dari target. Elektron ini kemudian dialirkan ke unit demagnifikasi dan dideteksi oleh detektor dan selanjutnya di catat sebagai suatu foto (Wagiyo dan Handayani, 1997).

Prinsip EDX analisis kualitatif dilakukan dengan cara menentukan energi dari puncak yang ada dalam spektrum dan membandingkan dengan table energi emisi sinar-X dari unsur unsur yang sudah diketahui. Analisa kuantitatif tidak hanya menjawab unsur apa yang ada dalam sampel tetapi juga konsentrasi unsur tersebut. Untuk melakukan Analisa kuantitatif maka perlu dilakukan beberapa proses antara lain meniadakan *background*, *dekonvolusi peak* yang tumpang tindih dan menghitung konsentrasi unsur (Hanke, 2001).

### **3. Fourier Transform Infrared (FTIR)**

Spektrofotometer infra merah atau *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dilakukan untuk menentukan gugus fungsi suatu sampel. FTIR memanfaatkan sinar IR dekat, yakni sinar yang berada pada jangkauan frekuensi  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Sinar ini muncul akibat vibrasi atom atom pada posisi kesetimbangan dalam molekul dan kombinasi vibrasi dengan rotasi menghasilkan spektrum vibrasi rotasi (Khopkar, 2001).

Spektrum inframerah suatu molekul adalah hasil transisi antara tingkat energi getaran (vibrasi) atau osilasi (*osillation*). Bila molekul menyerap radiasi inframerah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan amplitude getaran atom atom yang terikat itu. Jadi molekul ini berada pada

keadaan vibrasi tereksitasi (*excited vibrational state*); energi yang diserap ini akan dibuang dalam bentuk panas bila molekul kembali ke keadaan dasar. Panjang gelombang dari absorpsi oleh suatu tipe ikatan bergantung pada macam getaran dari ikatan tersebut. Oleh karena itu, tipe ikatan yang berlainan menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang yang berlainan. Dengan demikian spektrometri infra merah dapat digunakan untuk mengidentifikasi adanya gugus fungsi dalam suatu molekul (Supratman, 2010).

#### **4. Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS).**

Spektrofotometer serapan Atom atau *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS) digunakan untuk mengetahui kadar ion logam dalam suatu bahan. Metode analisis dengan AAS didasarkan pada penyerapan energi cahaya oleh atom-atom netral suatu unsur yang berada dalam keadaan gas. Penyerapan cahaya oleh atom bersifat karakteristik karena tiap atom hanya menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu yang energinya sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron-elektron dari atom yang bersangkutan ke tingkat yang lebih tinggi, sedangkan energi transisi untuk masing-masing unsur adalah khas.

#### **5. Adsorpsi desorpsi Isoterm $N_2$ .**

Adsorpsi nitrogen merupakan adsorpsi fisik yang digunakan untuk menentukan distribusi ukuran pori dan luas permukaan spesifik suatu material padatan (Harben dkk., 1996). Karakterisasi menggunakan adsorpsi gas dapat diperoleh informasi mengenai densitas padatan (g/cc),

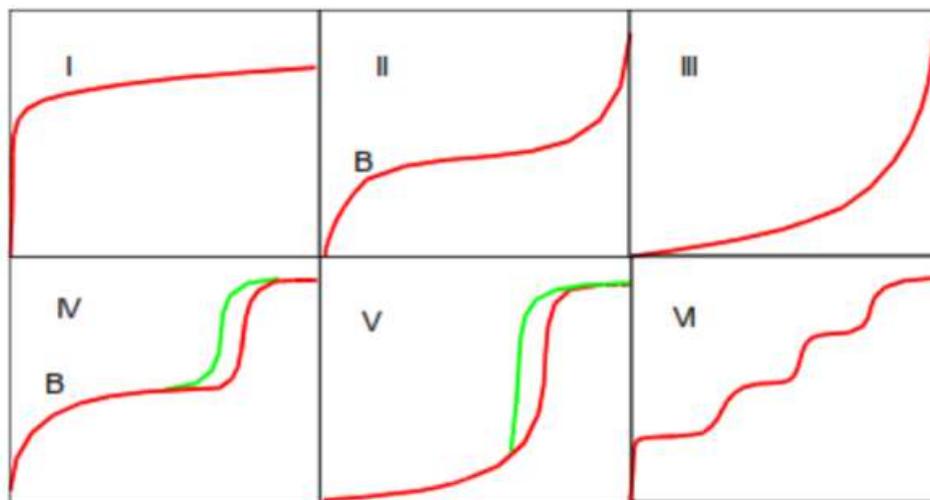
prosentase porositas (%), volume pori atau distribusi ukuran pori, volume pori total (cc/g), ukuran pori rata rata, luas permukaan spesifik, dan distribusi ukuran partikel.

Teori Brunauer-Emmet dan Teller merupakan persamaan yang hanya dapat digunakan untuk adsorpsi dengan nilai  $P/P_0$  berkisar antara 0,05 – 0,3 (Prasetyo dkk., 2016). Persamaan tersebut dapat diasumsikan bahwa:

- a. Terjadi adsorpsi multilayer, bahkan pada tekanan yang sangat diabaikan
- b. Interaksi antar molekul yang teradsorpsi
- c. Kecepatan adsorpsi yang mempunyai nilai yang sama dengan kecepatan desorpsi
- d. Adsorben mempunyai permukaan yang homogen, yaitu mempunyai keadaan energi yang sama.

Menurut IUPAC, grafik isoterm adsorpsi diklasifikasikan menjadi beberapa tipe mulai dari tipe I sampai tipe IV (Gambar 7). Tipe I merupakan ciri khas untuk padatan berpori dengan ukuran mikro dan proses adsorpsi berlangsung secara kemisorpsi. Tipe II pada umumnya untuk ukuran makropori dengan proses fisisorpsi dimulai dari titik B. Tipe III terbentuk pada ukuran makropori dengan proses interaksi kohesi antar adsorbat. Tipe IV adalah pola isoterm adsorpsi untuk material mesopore, dimana tipe IV menunjukkan *loop hysteresis* oleh adanya kondensasi kapiler. Pada tipe V terjadi apabila interaksi antar molekul nitrogen lebih kuat dibandingkan

interaksi nitrogen dengan padatan. Pada tipe V ini juga menunjukkan adanya *loop hysteresis* yang juga disebabkan oleh kondensasi kapiler pada mesopori. Pada tipe VI terjadi pada padatan tidak berpori yang memiliki permukaan seragam (Adamson dan Gast, 1997).



Gambar 7. Tipe grafik isotherm adsorpsi desorpsi gas (Sing dan Gregg, 1982)

## J. Kerangka Pikir

Berbagai upaya telah dilakukan untuk mengurangi konsentrasi ion logam di dalam perairan yang mengarah pada pencarian metode baru, efektif, dan efisien. Salah satu metode tersebut adalah metode adsorpsi. Metode adsorpsi telah terbukti efektif untuk mengurangi konsentrasi ion logam yang ada dalam lingkungan. Salah satu adsorben yang dapat digunakan adalah zeolit yang dibentuk oleh mata rantai polihedra  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  dan  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , dimana ion  $\text{Al}^{+3}$  dan ion  $\text{Si}^{+4}$  berada dalam kerangka silikat sehingga zeolit menjadi bermuatan negatif dan dapat dimanfaatkan sebagai

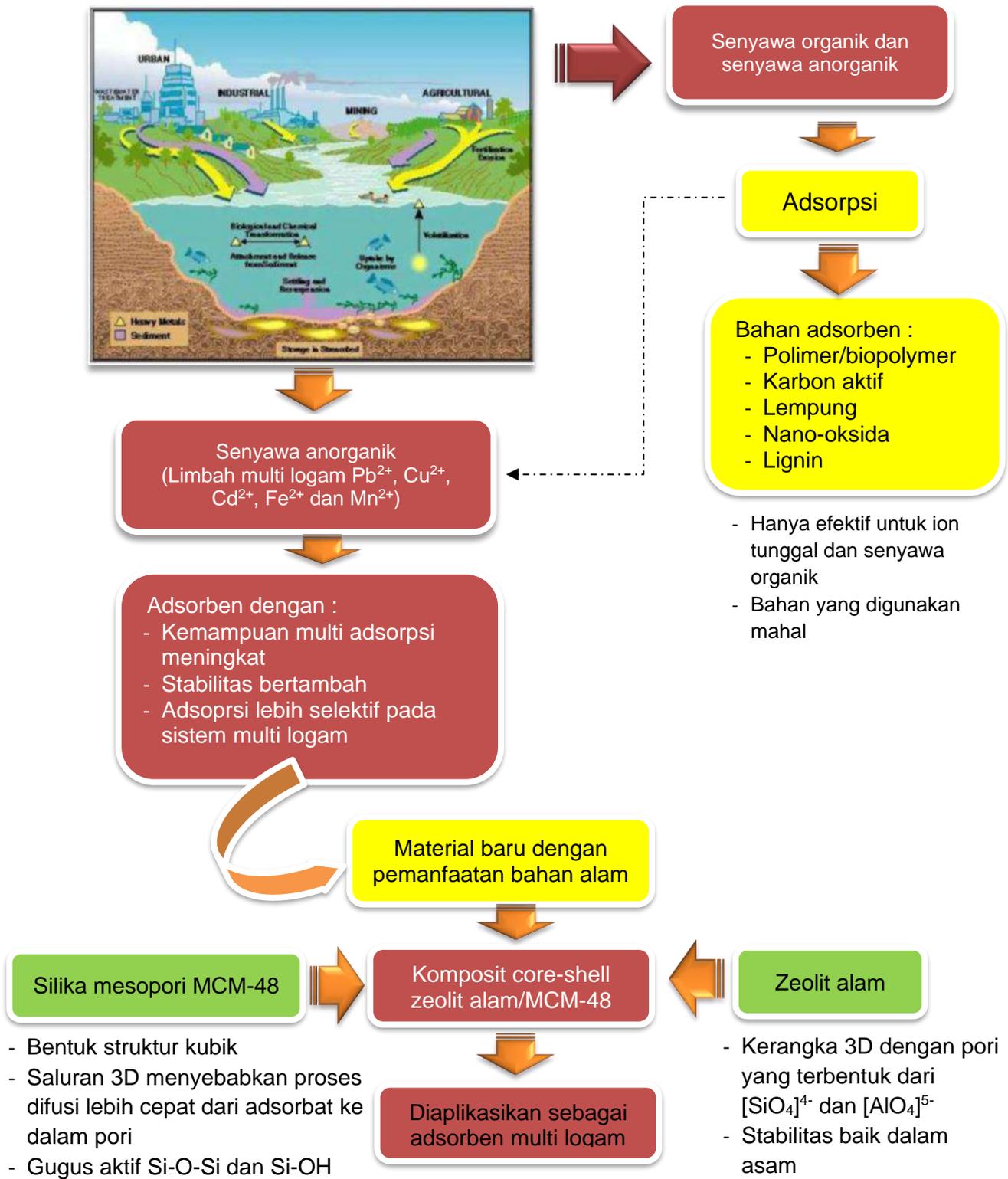
penukar ion dengan kation logam  $M^{+n}$ . Untuk menghindari penyumbatan pori dan adsorpsi dengan multi logam maka dibentuk suatu komposit *core-shell* dengan menggabungkan zeolit dengan silika mesopori. Silika MCM-48 memiliki gugus silanol (-Si-O-H) dan siloksan (-Si-O-Si-), dimana atom oksigen yang terdapat pada gugus-gugus tersebut dapat berinteraksi dengan ion logam karena adanya pasangan elektron bebas. Selain itu struktur saluran tiga dimensi MCM-48 dapat mencegah terjadinya pemblokiran pori. Zeolit digabungkan kedalam silika mesopori secara *in-situ*, dimana zeolit terbentuk sebagai inti dan silika mesopori sebagai cangkang. Komposit ini diaplikasikan sebagai adsorben ion logam dalam limbah multi logam. Zeolit alam Mesawa adalah zeolit alam yang digunakan dalam penelitian ini.

Beberapa parameter yang berpengaruh pada proses adsorpsi seperti waktu kontak dan pH larutan diperlukan untuk mendapatkan kondisi optimum yang diperlukan untuk menentukan kapasitas adsorpsi masing-masing ion logam. Selain kedua parameter tersebut, konsentrasi masing-masing larutan ion logam yang diadsorpsi juga menjadi bagian dalam penelitian ini. Untuk mendapatkan informasi tentang kemungkinan regenerasi dari adsorben, studi desorpsi ion logam dari komposit *core-shell* zeolit/MCM-48 dipelajari dengan menggunakan beberapa agen pendesorpsi. Gambaran kerangka pikir penelitian dapat dilihat pada Gambar 8.

## K. Hipotesis

Hipotesis dari penelitian ini adalah:

1. sintesis dan karakterisasi komposit zeolit/MCM-48 dapat dilakukan,
2. kondisi optimum (waktu kontak dan pH) pada proses uji adsorpsivitas masing-masing ion logam oleh komposit *core-shell* zeolit/ MCM-48 dapat ditentukan,
3. kinetika adsorpsi masing-masing ion logam dapat ditentukan,
4. kapasitas adsorpsi dan model isoterm masing-masing ion logam oleh komposit *core-shell* zeolit/MCM-48 dapat ditentukan dengan mengaplikasikan data yang diperoleh ke dalam persamaan isoterm Langmuir, isoterm Freundlich dan isoterm Sips,
5. selektivitas adsorpsi masing-masing ion logam dapat ditentukan.
6. agen pendesorpsi yang efektif untuk menarik kembali masing-masing ion logam dari komposit *core-shell* zeolit/ MCM-48 dapat ditentukan,
7. komposit zeolit/MCM-48 dapat diaplikasikan pada limbah perairan.



Gambar 8. Kerangka pikir penelitian