

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Komposisi Abu Sekam Padi

Beberapa studi telah dilakukan untuk menganalisis kadar silika di dalam abu sekam padi. Terdapat perbedaan tentang kadar silika dalam abu sekam padi yang kemungkinan disebabkan oleh jenis dan kualitas padi. Namun demikian, kadar silika tersebut tersebut dalam kisaran 85 – 97 % (Prasad, dkk, 2001). Berikut adalah salah satu hasil analisis kadar silika dalam abu sekam padi.

Tabel 1. Komposisi abu sekam padi

Komponen	Prosentase (%)
SiO ₂	95,12
Al ₂ O ₃	0,19
Fe ₂ O ₃	0,07
CaO	0,32
MgO	0,51
Na ₂ O	0,01
K ₂ O	1,64
Komponen lain	2,14
Total	100

(Ramli, Z., 2003)

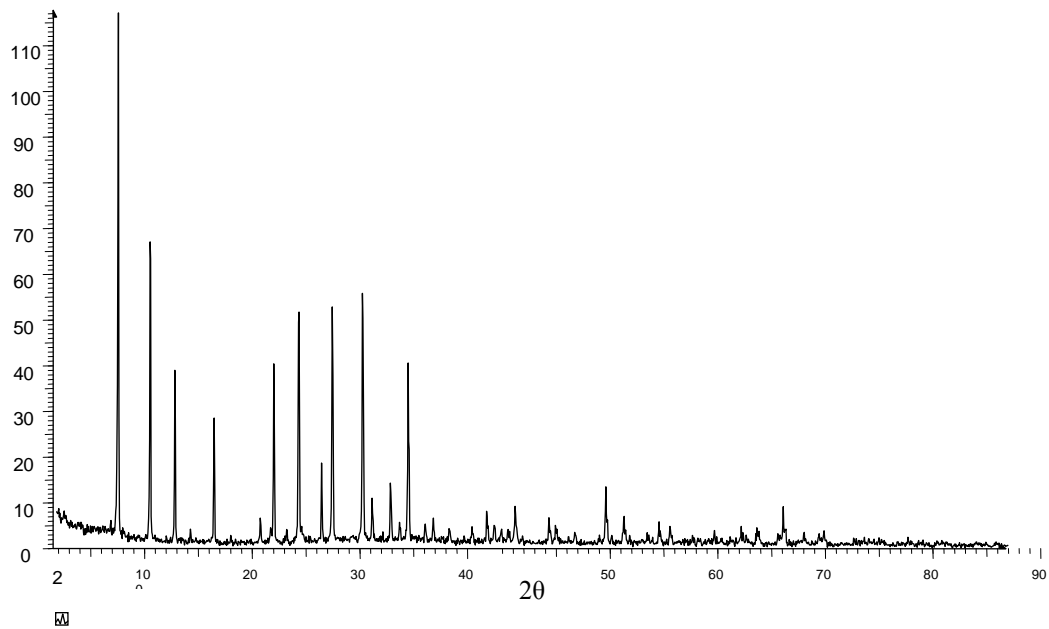
2.2 Zeolit sintetis dan karakteristiknya

Zeolit merupakan kristal alumina silika yang berstruktur tiga dimensi, yang terbentuk dari tetrahedral alumina dan silika dengan rongga-rongga di dalam yang berisi ion-ion logam, biasanya alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas. Secara empiris, rumus molekul zeolit adalah $M_{n/m}^{m+} \cdot [Si_{1-n}Al_nO_2] \cdot nH_2O$. Zeolit dapat ditemukan secara alami (zeolit alam) dan dapat pula dibuat dengan teknik tertentu (zeolit sintetis). Zeolit sintetis memiliki karakteristik yang berbeda dengan zeolit alam. Jika karakteristik zeolit alam tergantung dengan kondisi geologis dan geografis alam,

maka karakteristik zeolit sintetis hanya dipengaruhi oleh teknik sintesis, kondisi proses pembuatan serta komposisi bahan baku (Auerbach, S., dkk, 2003).

Zeolit alam biasanya mengandung banyak impuritas, pori-porinya tidak seragam, dan kekuatan asamnya juga lebih sulit dikontrol. Sedangkan zeolit sintetis memiliki struktur yang lebih teratur sehingga membentuk pori-pori yang seragam dan terstruktur juga. Zeolit juga memiliki luas permukaan yang luas. Karakteristik ini yang membuat zeolit memiliki potensi besar sebagai adsorben. Kekuatan asam zeolit sintetis juga dapat dikontrol, yang menjadikannya salah satu katalis yang banyak diminati oleh industri kimia (Auerbach, S., dkk, 2003).

Struktur zeolit sejauh ini diketahui bermacam-macam, tetapi secara garis besar strukturnya terbentuk dari unit bangun primer, berupa tetrahedral yang kemudian menjadi unit bangun sekunder polihedral dan membentuk polihendra dan akhirnya unit struktur zeolit (Auerbach, S., dkk, 2003).

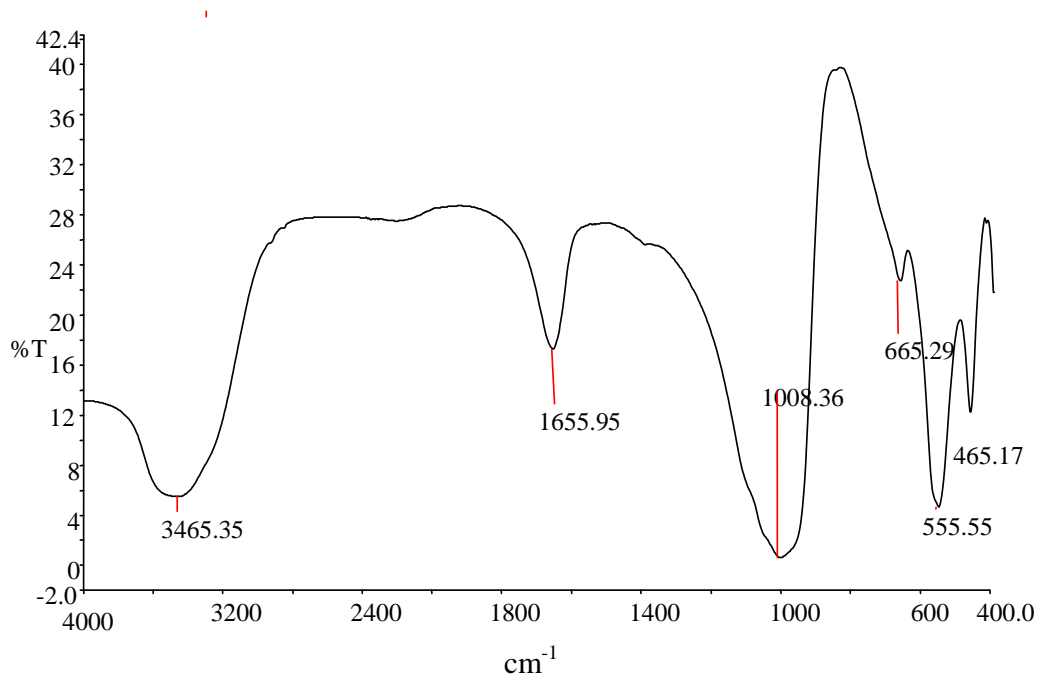


Gambar 1. Contoh hasil analisis XRD zeolit

Struktur kristal zeolit merupakan salah satu karakteristik penting dari zeolit. Struktur tersebut dapat dianalisis menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). Gambar 1 menunjukkan contoh hasil analisis XRD dari zeolit. Difraktogram pada gambar tersebut

menunjukkan bahwa sampel zeolit memiliki tingkat kristalinitas yang tinggi. Hal ini nampak puncak-puncak yang jelas dan intensitas ketajaman puncaknya tinggi dan atajam pada beberapa posisi diantaranya pada 2θ : 7-8, 11-17, dan 23-35 (Musthofa, M., Sugeng., T., 2010).

Identifikasi gugus fungsi dalam zeolit menjadi sangat penting dalam proses zeolit sintesis. Uji ini akan mendeteksi ikatan Si-O-Al dalam sampel. Hasil ini sangat menentukan apakah hasil sintesis zeolit berhasil dengan baik atau tidak. Gambar 2 menunjukkan contoh hasil spektro infra merah dari suatu zeolit. Puncak yang tajam pada frekuensi 1008.36 merujuk kepada ikatan molekul Si-O, sedangkan pada 555.55 dan 465 menunjukkan struktur T-O-T dimana T adalah Si atau Al (Musthofa, M., Sugeng., T., 2010).



Gambar 2. Contoh hasil uji spektro infra merah dari zeolit

2.3 Teknik Sintesis Zeolit

Zeolit dapat disintesis dari larutan silika dan alumina yang mengandung alkali hidroksida atau basa-basa organik untuk mencapai pH yang tinggi. Suatu gel silika

alumina akan terbentuk melalui reaksi kondensasi. Jika kandungan silika dari zeolit adalah rendah, produk seringkali dapat dikristalkan pada temperatur 70 – 100°C, sedangkan jika zeolit kaya silika, sebagian besar produk hidrotermal adalah gel. Dalam kasus ini, gel selanjutnya ditempatkan dalam *autoclave* selama beberapa hari. Produk zeolit dengan struktur tertentu akan terbentuk pada temperatur antara 100-350°C. Variabel yang menentukan tipe produk meliputi komposisi larutan awal, pH, temperatur, kondisi *aging* serta laju pengadukan dan pencampuran. (Schubert dan Husing., 2000)

Kebanyakan zeolit dibuat melalui sintesis *hydrothermal*. Kondisi sintesis tergantung pada komposisi material yang diinginkan, ukuran partikel, morfologi dan sebagainya (Schubert dan Husing, 2000). Proses sintesis adalah sensitif terhadap sejumlah variabel seperti impuritas (pengotor), waktu pencampuran dan pencucian, temperatur, pH, sumber silika dan alumina, jenis kation alkali dan waktu reaksi maupun surfaktan.

Teknik lain yang mulai diperkenalkan adalah penggunaan *microwave*. Meskipun belum sepenuhnya berhasil, teknik ini memberikan prospek yang baik dalam perbaikan teknik sintesis zeolit dimana dengan teknik ini zeolit dapat dibuat dalam waktu yang sangat singkat. Beberapa peneliti melaporkan bahwa dengan teknik ini, zeolit dapat disintesis dalam waktu 20 menit, setelah proses pencampuran larutan. Namun teknik ini juga masih dipertanyakan mengenai keamanan dan efek kesehatan bagi pengguna karena tingginya frekuensi yang digunakan oleh *microwave* (Ma., J, 2005, Conner, W., 2004).

2.4 Metode Sonikasi

Teknik ini berprinsip pada penggunaan *ultrasound* dalam sintesis zeolit. Metode ini memanfaatkan gelombang elektromagnetik dengan frekuensi sekitar 20 kHz untuk mencampur larutan aluminat dan silikat sampai terbentuk campuran yang homogen. Sejauh ini, teknik ini relatif lebih baik jika dibandingkan dengan teknik *hydrothermal*, karena lebih cepat dalam sintesis dan tidak banyak bahan kimia yang terbuang. Jika dibandingkan dengan metode dengan *microwave*, teknik ini lebih aman karena menggunakan frekuensi dibawah *microwave* (Suslick, K., 2000, Andac, O., 2006).

Applikasi teknik sonikasi pada sintesis zolit telah dilakukan penulis Pada penelitian pendahuluan yang dilakukan oleh penulis (Musthofa, M., Tri Wahyono, S.,

2010). Zeolit berhasil disintesis dengan bahan baku kolid silika dan sodium aluminat. Kondisi proses sintesis adalah 80°C dalam waktu satu jam. Hanya saja, zeolit yang dihasilkan belum diuji kemampuan dan daya serapnya. Proses sintesis zeolit ini juga belum dioptimasi, sehingga memang belum diketahui kondisi proses yang optimum untuk menghasilkan zeolit sintetis dengan bahan yang sama maupun dengan material yang lain.

2.5 Penelitian Pendahuluan tentang Teknik Preparasi Zeolit Sintetis

Studi tentang teknik pembuatan zeolit sintetis terus mengalami perkembangan, dari metode *hydrothermal*, sonikasi, dan microwave. Berikut adalah pencapaian penelitian dalam bidang ini:

Tabel 2. Pencapaian Penelitian Bidang Teknik Sintesis Zeolit

Tahun	Peneliti	Metode	Material	Pencapaian
2003	Ramli dkk	<i>hydrothermal</i>	Sekam Padi	T=120°C, 24 jam, kristalinitas tinggi
2007	Ozkan, A. dan Kalipcilar, H.	<i>hydrothermal</i>	<i>Chemical</i>	T= 120°C, 5 jam, kristalinitas tinggi
2008	Khabuanchalad, S. dkk	<i>hydrothermal</i>	<i>Chemical</i>	T=100°C, 5 hari, kristalinitas tinggi
2006	Andac, O. dkk	Sonikasi	<i>Chemical</i>	T=60°C, 3 jam, kristalinitas tinggi
2007	Kumar. N, dkk	Sonikasi	<i>Chemical</i>	T=150°C, 5 jam, kristalinitas tinggi
2010	Musthofa, M. dan Tri Wahyono, S.	Sonikasi	<i>Chemical</i>	T=80°C, 1 jam, kristalinitas tinggi
2004	Conner, C.W dkk	Microwave	<i>Chemical</i>	T=175°C, mo menit, kristalinitas tinggi
2006	Xu, P.Y., dkk	Microwave	<i>Chemical</i>	T=150°C, 1 jam, kristalinitas tinggi
2010	Musthofa, M. dan Lukman, I.	Microwave	Sekam Padi	T=120°C, 1 jam, kristalinitas rendah

Berdasarkan pencapaian studi teknik sintesis zeolit ini, maka diantara teknik yang dikemabangkan, maka teknik sonikasi merupakan teknik yang memerlukan suhu yang paling rendah. Hanay saja memang masing bervariasi kondisi prosesnya, 60, 80 dan 100°C dengan waktu yang juga beragam, 1,3, dan 5 jam. Hal ini menunjukkan bahwa kondisi yang optimum untuk teknik sonikasi memang belum diketahui. Dalam studi ini, kondisi optimum ini akan diobservasi dengan bahan baku bukan dari *chemical* melainkan sekam padi.

2.6 Aplikasi Zeolit Sintetis Sebagai Adsorben Limbah Logam Berat

Masalah pencemaran lingkungan oleh logam berat termasuk isu nasional dan internasional. Keberadaan beberapa senyawa logam berat dalam lingkungan perairan perlu diperhatikan karena sifat racun yang dimilikinya. Logam berat seperti tembaga (Cu) sangat beracun karena logam berat tersebut tidak dapat terdegradasi dan dapat mengalami biokonsentrasi, dan bioakumulasi serta biomagnifikasi dalam vegetasi, hewan, ikan, dan kerang-kerangan, bahkan manusia sebagai rantai makanan tertinggi. Riset juga membuktikan bahwa logam Cu secara statistik terbukti mempunyai efek akut terhadap manusia dengan merusak sistem saraf, pernafasan, dan kulit serta bersifat karsinogenik. Unsur tembaga juga merupakan sumber polutan anorganik yang potensial berkontribusi pada kerusakan lingkungan. Cemarannya logam ini selain berasal dari pelapukan batuan, juga didominasi oleh kegiatan manusia seperti industri pencampuran logam, cat, kabel listrik, mesin-mesin, elektroplating, jaringan pipa dan insektisida (Moore 1991).

Kundari, N.A, (2008) meneliti proses adsorpsi limbah logam tembaga dengan zeolit alam. Proses penyerapan tersebut mengikuti model Langmuir dan kapasitas maksimal zeolit alam dalam menyerap tembaga sebesar 0,997 gCu/gzeolit. Lestari, R (2009) juga melaporkan bahwa abu sekam padi mampu menyerap logam tembaga hingga 85% dalam waktu 4 jam. Pada studi pendahuluan tentang adsorpsi limbah logam tembaga dengan zeolit sintetis, penulis (2010) mendapatkan bahwa ion logam tembaga dapat diserap hingga 90% dengan material yang mirip zeolit. Dikatakan material mirip zeolit karena pada penelitian tersebut zeolit gagal terbentuk dan hanya membentuk material dengan senyawa silika alumina (Musthofa, M., Ariza, 2010)

2.7 Adsorpsi isotermal: model matematis dan persamaan kinetika

Adsorpsi adalah terjerapnya atau terikatnya suatu substansi (adsorbat) pada permukaan yang dapat menjerap (adsorben). Adsorpsi isotermal merupakan adsorpsi yang terjadi pada kondisi suhu konstan. Adsorpsi yang terjadi harus dalam keadaan kesetimbangan, yaitu laju desorpsi dan adsorpsi berlangsung relatif sama. Kesetimbangan adsorpsi biasanya digambarkan dengan persamaan isoterm. Parameternya menunjukkan sifat permukaan dan afinitas dari adsorben pada kondisi suhu dan pH tetap. Beberapa penelitian telah dilakukan untuk menyelidiki isoterm adsorpsi ion logam berat dan hubungannya terhadap pH, jumlah adsorben, konsentrasi ion sekutu, waktu kontak dan suhu (Gupta & Bhattacharayya. 2008; Barkhordrar & Ghiashehddin 2004).

Model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freudlich umum digunakan pada adsorpsi cairan dengan konsentrasi rendah. Model Langmuir dibuat berdasarkan asumsi bahwa *binding sites* terdistribusi secara homogen di seluruh permukaan adsorben, di mana adsorpsi terjadi pada satu lapisan (*single layer*).

$$Q_e = \frac{bQ_0C_e}{1 + bC_e} \dots\dots\dots(1)$$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0C_e} \dots\dots\dots(2)$$

di mana Q_0 (mmol/kg) dan b (L/mmol) adalah konstanta yang berkaitan dengan kapasitas adsorpsi dan kecepatan adsorpsi, Q_e adalah jumlah zat teradsorpsi tiap unit massa adsorben (mmol/kg) pada kesetimbangan; C_e (mM) konsentrasi kesetimbangan zat teradsorpsi di fase cair. Isoterm Freundlich sering digunakan dalam adsorpsi pada zat cair. Asumsi dari isoterm ini didasarkan bahwa ada permukaan heterogen dengan beberapa tipe pusat adsorpsi yang aktif.

$$Q_e = KC_e^{1/n} \dots\dots\dots(3)$$

$$\ln Q_e = \ln K + (1/n) \cdot \ln C_e \dots\dots\dots(4)$$

K dan $1/n$ adalah konstanta Freundlich berkaitan dengan kapasitas dan afinitas adsorpsi (Chung, D., 2001).

Kesetimbangan atau termodinamika hanya memberikan data mengenai keadaan akhir suatu proses. Untuk mengetahui perubahan adsorpsi terhadap waktu maka perlu

dipelajari kinetika adsorpsi. Model yang cukup sederhana untuk menggambarkan kinetika adsorpsi adalah model *pseudo-first-order rate* dan model *pseudo-second-order rate*.

Untuk model *pseudo-first-order rate*

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q) \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{Log}(Q_e - Q) = \text{Log}Q_e - \frac{K_1.t}{2.303} \dots\dots\dots(6)$$

di mana Q dan Q_e adalah adalah jumlah zat teradsorpsi tiap unit massa adsorben (mmol/kg) pada saat t dan pada kesetimbangan, k_1 adalah konstanta kecepatan adsorpsi orde 1. Sedangkan model *pseudo-second-order rate*

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q)^2 \dots\dots\dots(7)$$

$$\frac{1}{(Q_e - Q)} = \frac{1}{Q_e} + k_2.t \dots\dots\dots(8)$$

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{Q_e}.t + \frac{1}{k_2.Q_e^2} \dots\dots\dots(9)$$

di mana k_2 adalah konstanta kecepatan adsorpsi orde 2 (Chung, D., 2001)

Pada studi ini, model adsorpsi diprediksikan dengan memvariasikan konsentrasi logam dalam larutan pada suhu konstan. Persamaan model yang dihasilkan akan diklarifikasi apakah lebih sesuai dengan model persamaan (2) atau (4). Adapun model kinetika diprediksikan dengan memvariasi waktu dan suhu adsorpsi. Persamaan model yang dihasilkan adalah persamaan (6) dan (9), kemudian diklarifikasi persamaan manakah yang lebih tepat.