

# **Adsorben Berbasis Abu Layang Batu Bara**



**Dr.Widi Astuti,S.T.,M.T.**

# **ADSORBEN**

---

**BERBASIS ABU LAYANG  
BATU BARA**



# **ADSORBEN**

---

## **BERBASIS ABU LAYANG BATU BARA**

Dr. Widi Astuti, S.T., M.T.

---

Penerbit

UNNES PRESS

Jl. Kelud Raya No. 2 Semarang 50232

Telp./Faks. (024)8415032

---

Hak Cipta © pada Penulis dan dilindungi Undang-undang Penerbitan  
Hak Penerbitan pada Unnes Press,  
Dicetak oleh Unnes Press  
Jl. Kelud Raya No. 2 Semarang 50212  
Telp/Faks. (024) 8415032

Dilarang mengutip sebagian atau seluruh buu in dalam bentuk apapun tanpa izin dari penerbit.

## **ADSORBEN BERBASIS ABU LAYANG BATU BARA**

**Dr. Widi Astuti, S.T., M.T.**

Desain cover : Erika Wijayanti

Editor : Prof. Ir. I Made Bendiyasa, M.Sc., Ph.D.

Cetakan Pertama 2017

660.2 WID A	ADSORBEN BERBASIS ABU LAYANG BATU BARA/ Dr. Widi Astuti, S.T., M.T.; -Cet.1-, -illus,- Semarang: Unner Press, 2017 xvi + 225 hal; 23,5 cm  1. Teknik Kimia 2. Dr. Widi Astuti, S.T., M.T.;      II. Judul  <b>ISBN 978 602 285 103 5</b>
-------------------	--

---

### **Sanksi Pelanggaran Pasal 72 Undang-undang Nomor 19 Tahun 2002 Tentang Hak Cipta**

1. Barang siapa dengan sengaja melanggar dan tanpa hak melakukan perbuatan sebagaimana dimaksud dalam pasal 2 ayat (1) atau pasal 49 ayat (1) dan ayat (2) dipidana dengan pidana penjara masing-masing paling singkat 1 (satu) bulan dan/atau denda paling sedikit Rp. 1.000.000,00 (satu juta rupiah), atau pidana penjara paling lama 7 (tujuh) tahun dan/atau denda paling banyak Rp. 5.000.000.000,00 (lima milyar rupiah).
2. Barang siapa dengan sengaja menyiarkan, memamerkan, mengedarkan, atau menjual kepada umum suatu ciptaan atau barang hasil pelanggaran hak cipta atau hak terkait sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dipidana dengan pidana penjara paling lama 5 (lima) tahun dan/atau denda paling banyak Rp. 500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah).

## KATA PENGANTAR

---

Puji syukur kami panjatkan ke hadirat Allah SWT atas selesainya buku *Adsorben Berbasis Abu Layang Batubara* ini. Buku ini merupakan rangkuman dari hasil penelitian yang telah dilakukan penulis dalam kurun waktu 2006-2014 di bidang modifikasi dan aplikasi abu layang batubara sebagai adsorben. Penyusunan buku ini dilatarbelakangi oleh melimpahnya limbah padat berupa abu layang yang dihasilkan oleh pembangkit listrik tenaga uap yang menggunakan batubara sebagai sumber energinya, namun pemanfaatannya masih sangat terbatas. Abu layang banyak mengandung silika dan alumina sehingga memungkinkan dapat dimanfaatkan sebagai adsorben. Namun, mengingat karakternya yang unik, maka diperlukan perlakuan khusus sehingga abu layang dapat dimanfaatkan sebagai adsorben dalam pengolahan limbah cair industri. Sejauh ini, publikasi ilmiah dan literatur dalam bentuk buku belum banyak ditemui, sehingga ide pemanfaatan abu layang sebagai adsorben belum tersosialisasikan dengan baik. Atas dasar hal inilah, penulis berusaha menyajikan data-data hasil penelitian yang telah dilakukan dengan harapan dapat digunakan sebagai acuan dalam bidang pengolahan limbah cair industri maupun untuk pengembangan penelitian terkait di masa mendatang.

Sebagai salah satu bahan referensi, buku ini dapat mendukung berbagai mata kuliah di perguruan tinggi, khususnya bidang kimia, teknik kimia, material dan teknik lingkungan. Beberapa mata kuliah seperti Pengelolaan Limbah Industri, Kimia Lingkungan, Teknologi Bersih, Pengelolaan Sumber Daya Air dan Karakterisasi Material dapat menggunakan buku ini sebagai pelengkap referensi. Buku ini juga dapat digunakan sebagai literatur dalam kegiatan perkuliahan, praktikum serta penelitian.

Pada kesempatan ini, tak lupa penulis haturkan terimakasih tak terhingga kepada Prof. Ir. I Made Bendiyasa, M.Sc., Ph.D., Prof. Dr. Endang Tri Wahyuni, M.S., Ir. Agus Prasetya, M.Eng.Sc., Ph.D., Ir. Imam Prasetyo, M.Eng., Ph.D. serta Indah Nurul Izzati, Amd. yang telah banyak memberikan saran, masukan dan bantuan kepada penulis. Penulis menyadari bahwa semua yang tertulis pada buku ini masih jauh dari sempurna. Oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran untuk perbaikan buku ini.

Semarang, November 2017

Widi Astuti



# DAFTAR ISI

---

Kata Pengantar	hal
Daftar Isi	iv
Daftar Gambar	v
Daftar Tabel	viii
<b>BAB 1 Adsorpsi</b>	xiii
1. Pengertian Adsorpsi	1
2. Keseimbangan Adsorpsi	1
a. Isoterm Langmuir	3
b. Isoterm Freundlich	5
c. Isoterm Nerst	9
3. Kinetika Adsorpsi	10
a. Difusi molekul adsorbat dari fase ruah ke lapisan film	11
b. Difusi eksternal molekul adsorbat dari lapisan film ke permukaan adsorben	12
c. Difusi intrapartikel molekul adsorbat melalui pori menuju situs adsorpsi	12
d. Pengikatan molekul adsorbat oleh situs adsorpsi di permukaan adsorben	14
1. Persamaan <i>pseudo first order</i>	15
2. Persamaan <i>pseudo second order</i>	16
3. Model Elovich	16
Pustaka	17
<b>BAB 2 Adsorben</b>	19
1. Pengertian Adsorben	19
2. Karakterisasi Adsorben	20
a. Luas Permukaan	20
b. Distribusi ukuran pori	24
1. Metode Kelvin	26
a. Kondensasi kapiler	26
b. Generalisasi persamaan Kelvin	28
c. Analisis Cohan	30
d. Perhitungan distribusi pori	32
1. Dengan asumsi tanpa pembentukan <i>adsorbed layer</i>	32
2. Dengan asumsi terjadi pembentukan <i>adsorbed layer</i>	38
2. Metode Barret-Joyner-Halenda	40
3. Metode Dollimore-Heal	42
4. Metode de Boer	43
5. Metode Dubinin-Radushkevich	44
6. Metode Dubinin-Astakhov	47
7. Metode Horvath-Kawazoe	49
8. Metode Saito-Foley	55
c. Morfologi Permukaan	57
d. Kristalinitas	60
e. Gugus Fungsi	61
3. Jenis Adsorben	62
a. Kitin	62
b. Kitosan	64
c. Asam Humat	67



d. Karbon Aktif	71
e. Clay	74
f. Silika Gel	78
g. Zeolit	81
h. Silika	84
i. Alumina	86
Pustaka	87
<b>BAB 3 Abu Layang Batubara</b>	88
1. Karakter Abu Layang Batubara	88
2. Pemanfaatan Abu Layang Batubara	93
a. Abu Layang sebagai Bahan Campuran Beton	93
b. Abu Layang sebagai Bahan Baku Semen	97
c. Abu Layang sebagai Adsorben	98
d. Abu Layang sebagai Bahan Dasar Sintesis Zeolit	100
Pustaka	102
<b>BAB 4 Aktivitas Abu Layang Batubara Sebagai Adsorben</b>	104
1. Kontribusi Karbon dalam Abu Layang Batubara	104
a. Modifikasi Kadar Karbon dalam Abu Layang Batubara	104
b. Efek Karbon terhadap Karakter Abu Layang Batubara	108
c. Efek Karbon terhadap Kemampuan Adsorpsi Abu Layang Batubara	111
2. Kontribusi Mineral dalam Abu Layang Batubara	121
a. Modifikasi Tingkat Kristalinitas Mineral	121
b. Efek Kristalinitas terhadap Karakter Abu Layang Batubara	127
c. Efek Kristalinitas Terhadap Kemampuan Adsorpsi Abu Layang	133
Pustaka	136
<b>BAB 5 Evaluasi Parameter Kesetimbangan</b>	138
1. Model Kesetimbangan Adsorpsi	138
a. Model 1: <i>Single Site</i> Langmuir	139
b. Model 2: <i>Single Site</i> Freundlich	142
c. Model 3: <i>Dual Site</i> Langmuir-Langmuir	143
d. Model 4: <i>Dual Site</i> Freundlich-Freundlich	146
e. Model 5: <i>Dual Site</i> Langmuir-Freundlich	148
f. Model 6: <i>Dual Site</i> Freundlich-Langmuir	150
2. Verifikasi Terhadap Model Isoterm Adsorpsi	152
a. Verifikasi Terhadap Model <i>Single Site</i> Langmuir	153
1. Adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet	154
2. Adsorpsi bensena	158
b. Verifikasi Terhadap Model <i>Single Site</i> Freundlich	160
c. Verifikasi Terhadap Model <i>Dual Site</i> Langmuir-Langmuir	164
1. Adsorpsi ion Pb(II)	164
2. Adsorpsi metil violet	171
3. Adsorpsi bensena	178
d. Verifikasi Terhadap Model <i>Dual Site</i> Freundlich-Freundlich	181
e. Verifikasi Terhadap Model <i>Dual Site</i> Langmuir-Freundlich	188
f. Verifikasi Terhadap Model <i>Dual Site</i> Freundlich-Langmuir	194
1. Adsorpsi ion Pb(II)	194
2. Adsorpsi metil violet	199
3. Adsorpsi bensena	204
Pustaka	208

<b>Bab 6 Ekstrusi Abu Layang Batubara</b>	209
1. Proses Ekstrusi Abu Layang Termodifikasi	210
2. Uji Kelarutan Abu Layang Pelet	211
3. Karakteristik Abu Layang Pelet	214
a. Analisis Gugus Fungsi	214
b. Analisis Luas Permukaan	215
c. Analisis Morfologi	216
4. Uji Kemampuan Adsorpsi Abu Layang Pelet	216
Pustaka	219

## DAFTAR GAMBAR

	hal	
Gambar 1.1.	Mekanisme absorpsi dan adsorpsi	1
Gambar 1.2.	Ikatan hidrogen	2
Gambar 1.3.	Jenis-jenis <i>isotherm</i> adsorpsi menurut Giles	4
Gambar 1.4.	Isoterm adsorpsi Langmuir untuk gas	7
Gambar 1.5.	Mekanisme sistem adsorpsi	11
Gambar 2.1	Penampang pori adsorben	19
Gambar 2.2.	Kurva adsorpsi-desorpsi abu layang hasil reaksi dengan NaOH	21
Gambar 2.3.	Asumsi bentuk pori pada metode BET	22
Gambar 2.4.	Luas proyeksi nitrogen	22
Gambar 2.5.	Data kesetimbangan adsorpsi dianalisis pada daerah <i>monolayer</i>	23
Gambar 2.6.	Linieritas persamaan BET	23
Gambar 2.7.	Distribusi ukuran pori pada beberapa material berpori	25
Gambar 2.8.	Mekanisme kondensasi kapiler	27
Gambar 2.9.	Isoterm adsorpsi pada material padatan	27
Gambar 2.10.	Penguapan cairan dari pori dengan jari-jari $r$	29
Gambar 2.11.	Skema meniskus hemispherical	30
Gambar 2.12.	Pengisian pori selama siklus adsorpsi	30
Gambar 2.13.	Pengisian secara radial pada pori silinder	32
Gambar 2.14.	Maxwellian <i>pore size distribution</i>	34
Gambar 2.15.	Hubungan jumlah yang teradsorpsi versus tekanan distribusi Maxwell	35
Gambar 2.16.	<i>Gamma pore size distribution</i>	37
Gambar 2.17.	Hubungan jumlah teradsorpsi versus tekanan distribusi Gamma	37
Gambar 2.18.	Hubungan jumlah zat teradsorpsi versus penurunan tekanan	39
Gambar 2.19.	Mekanisme adsorpsi	45
Gambar 2.20.	Distribusi ukuran mikropori metode Dubinin-Radushkevich	48
Gambar 2.21.	Distribusi ukuran pori metode Dubinin-Astakhov	49
Gambar 2.22.	<i>Single layer</i> molekul adsorbat pada adsorben bentuk <i>slit</i> dengan lebar pori $L$	52
Gambar 2.23.	Dua <i>layer</i> molekul adsorbat pada adsorben bentuk <i>slit</i> dengan lebar pori $L$	53
Gambar 2.24.	Tiga <i>layer</i> molekul adsorbat pada adsorben bentuk <i>slit</i> dengan lebar pori $L$	53
Gambar 2.25.	Kemungkinan konfigurasi adsorbat dalam pori bentuk slit	54
Gambar 2.26.	Distribusi ukuran pori metode Horvath-Kawazoe	54
Gambar 2.27.	Konfigurasi adsorbat pada pori silinder dengan jari-jari $L$	57
Gambar 2.28.	Morfologi permukaan serbuk kayu randu (a) asli dan (b) setelah direaksikan dengan NaOH yang dianalisis menggunakan SEM, perbesaran 500x	58
Gambar 2.29.	Morfologi permukaan abu layang menggunakan SEM perbesaran 2000x	58
Gambar 2.30	Pemetaan elemen pada permukaan abu layang hasil analisis menggunakan SEM-EDX (a) O (b) Al (c) Na (d) Si	59
Gambar 2.31	Komposisi abu layang batubara setelah direaksikan dengan NaOH yang dianalisis menggunakan SEM-EDX	59

Gambar 2.32	Contoh data standard <i>quartz</i> pada JCPDS	60
Gambar 2.33.	Contoh difraktogram abu layang PLTU Paiton	61
Gambar 2.34	Spektra IR kayu randu	62
Gambar 2.35	Struktur Kitin	63
Gambar 2.36.	Reaksi deasetilasi kitin menjadi kitosan	64
Gambar 2.37.	Kitosan dari kulit udang	65
Gambar 2.38.	Kitosan serbuk	65
Gambar 2.39.	Mekanisme reaksi adsorpsi zat warna tekstil oleh kitosan	66
Gambar 2.40.	Mekanisme reaksi adsorpsi logam oleh kitosan	66
Gambar 2.41.	Model struktur asam humat menurut Stevenson	68
Gambar 2.42.	Mekanisme reaksi asam humat dengan logam	69
Gambar 2.43	Struktur karbon aktif	72
Gambar 2.44.	Karbon aktif	73
Gambar 2.45.	Struktur kristal bentonit	75
Gambar 2.46.	Skema proses pilarisasi	77
Gambar 2.47.	Silika gel	79
Gambar 2.48.	Gugus OH bebas dan OH terikat	80
Gambar 2.49.	Zeolit alam	81
Gambar 2.50.	Unit pembangun zeolit	82
Gambar 2.51.	Struktur sodalit dan faujasit	83
Gambar 2.52.	Struktur silika fase kristalin dan amorf	84
Gambar 3.1.	Berbagai jenis abu layang batubara	88
Gambar 3.2.	Timbunan abu layang di sekitar PLTU	89
Gambar 3.3.	Permukaan mineral yang (a) tidak tertutup karbon dan (b) tertutup karbon dengan perbesaran 1000x	91
Gambar 3.4.	Permukaan mineral yang tertutup karbon dengan perbesaran 25000x	92
Gambar 3.5.	Karbon yang terdistribusi acak dalam abu layang	92
Gambar 3.6.	Difraktogram abu layang Tanjungjati	93
Gambar 3.7.	Spektra IR abu layang	94
Gambar 3.8.	Abu layang dari PLTU Paiton, Suralaya, Tanjungjati	96
Gambar 3.9.	Pembentukan silika fase amorf	100
Gambar 3.10.	Pembentukan MCM 41	101
Gambar 3.11.	Morfologi abu layang batubara dan zeolit Na-P1	101
Gambar 4.1.	Pengaruh konsentrasi H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> terhadap jumlah karbon hilang	105
Gambar 4.2.	Pengaruh konsentrasi H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> terhadap kadar karbon	106
Gambar 4.3.	Pengaruh suhu pembakaran terhadap jumlah karbon yang hilang dan kadar karbon	108
Gambar 4.4.	Pengaruh karbon terhadap luas permukaan spesifik abu layang	109
Gambar 4.5.	Spektra IR abu layang dengan kadar karbon bervariasi	110
Gambar 4.6.	Abu layang dengan permukaan tertutup karbon	111
Gambar 4.7.	Kurva kesetimbangan adsorpsi Pb(II) dalam air pada abu layang dengan kadar karbon bervariasi	112
Gambar 4.8.	Kurva kesetimbangan adsorpsi metil violet dalam air pada abu layang dengan kadar karbon bervariasi	112
Gambar 4.9.	Interaksi antara situs aktif :O: pada SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dan gugus fungsi pada karbon dengan ion Pb(II) dan metil violet	113
Gambar 4.10.	Pengaruh pH larutan terhadap jumlah ion Pb(II) yang terjerap di permukaan abu layang dengan kadar karbon bervariasi	116
Gambar 4.11.	Protonasi silika pada berbagai derajat keasaman	117
Gambar 4.12.	Diagram konsentrasi logaritma untuk 1x10 <sup>-4</sup> M Pb(II)	117

Gambar 4.13.	Pengaruh pH larutan terhadap jumlah ion metil violet yang terjerap di permukaan abu layang dengan kadar karbon bervariasi	118
Gambar 4.14.	Kurva kesetimbangan adsorpsi bensena dalam air pada abu layang dengan kadar karbon bervariasi	118
Gambar 4.15.	Pengaruh pH larutan terhadap jumlah bensena yang teradsorpsi di permukaan abu layang dengan kadar karbon 46,16%	120
Gambar 4.16.	Pembentukan <i>cluster</i> air di permukaan karbon	121
Gambar 4.17.	Difraktogram abu layang mula-mula dan abu layang hasil reaksi dengan NaOH pada berbagai waktu	122
Gambar 4.18.	Difraktogram abu layang hasil reaksi dengan NaOH suhu 60°C	123
Gambar 4.19.	Difraktogram abu layang hasil reaksi dengan NaOH suhu 90°C	124
Gambar 4.20.	Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap tingkat kristanilitas SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	126
Gambar 4.21.	Pengaruh waktu reaksi terhadap tingkat kristanilitas SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total	127
Gambar 4.22.	Pengaruh tingkat kristanilitas SiO <sub>2</sub> dan Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total terhadap rasio Si/Al	128
Gambar 4.23.	Morfologi abu layang batubara Tanjungjati mula-mula	128
Gambar 4.24.	Morfologi abu layang pada tingkat kristanilitas 65,02%	129
Gambar 4.25.	Morfologi abu layang pada tingkat kristanilitas 83,4%	130
Gambar 4.26.	Morfologi abu layang pada tingkat kristanilitas 175,8%	130
Gambar 4.27.	Pengaruh tingkat kristanilitas SiO <sub>2</sub> dan Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total terhadap luas permukaan spesifik	131
Gambar 4.28.	Pengaruh tingkat kristanilitas SiO <sub>2</sub> dan Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total terhadap diameter pori abu layang	132
Gambar 4.29.	Kurva kesetimbangan adsorpsi ion Pb(II) dalam air pada abu layang dengan tingkat kristanilitas SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total bervariasi	133
Gambar 4.30.	Kurva kesetimbangan adsorpsi metil violet dalam air pada abu layang dengan tingkat kristanilitas SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> total bervariasi	134
Gambar 4.31.	Foto morfologi tahap kerusakan kristal	134
Gambar 5.1.	Skema adsorpsi pada model 1	140
Gambar 5.2.	Skema adsorpsi pada model 2	143
Gambar 5.3.	Skema adsorpsi pada model 3	144
Gambar 5.4.	Skema adsorpsi pada model 4	147
Gambar 5.5.	Skema adsorpsi pada model 5	149
Gambar 5.6.	Skema adsorpsi pada model 6	151
Gambar 5.7.	Kurva hasil analisis model 1 pada adsorpsi ion Pb(II)	154
Gambar 5.8.	Kurva hasil analisis model 1 pada adsorpsi metil violet	156
Gambar 5.9.	Kurva hasil analisis model 1 pada adsorpsi bensena	158
Gambar 5.10.	Kurva hasil analisis model 1 dan 2 pada adsorpsi ion Pb(II)	160
Gambar 5.11.	Kurva hasil analisis model 1 dan 2 pada adsorpsi metil violet	161
Gambar 5.12.	Kurva hasil analisis model 1 dan 2 pada adsorpsi bensena	161
Gambar 5.13.	Kurva hasil analisis model 1 dan 3 pada adsorpsi ion Pb(II)	165
Gambar 5.14.	Hubungan kadar [Si+Al] dan karbon ( C ) dengan nilai $C_{\mu m2}/C_{\mu m1}$ pada adsorpsi ion Pb(II)	168
Gambar 5.15.	Hubungan kadar [Si+Al] dan karbon ( C ) dengan nilai $K_{L2}/K_{L1}$ pada adsorpsi ion Pb(II)	169
Gambar 5.16.	Kemampuan adsorpsi abu layang untuk ion Pb(II) pada berbagai nilai $C_{\mu m2}/C_{\mu m1}$ dan $K_{L2}/K_{L1}$	169
Gambar 5.17.	Perbandingan ion Pb(II) yang terjerap pada situs aktif SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dan karbon berdasarkan model 3 serta model 1 untuk abu dengan kadar	170

	(Si+Al)/C = 0.5	
Gambar 5.18.	Perbandingan ion Pb(II) yang terjerap pada situs aktif SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dan karbon berdasarkan model 3 serta model 1 untuk abu dengan kadar (Si+Al)/C = 90	171
Gambar 5.19.	Kurva hasil analisis model 1 dan 3 pada adsorpsi metil violet	172
Gambar 5.20.	Hubungan kadar [Si+Al] dan karbon ( C ) dengan nilai $C_{\mu m2}/ C_{\mu m1}$ pada adsorpsi metil violet	174
Gambar 5.21.	Hubungan kadar [Si+Al] dan karbon ( C ) dengan nilai $K_{L2}/ K_{L1}$ pada adsorpsi metil violet	175
Gambar 5.22.	Kemampuan adsorpsi abu layang untuk ion Pb(II) pada berbagai nilai $C_{\mu m2}/ C_{\mu m1}$ dan $K_{L2}/ K_{L1}$	176
Gambar 5.23.	Perbandingan metil violet yang terjerap pada situs aktif SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dan karbon berdasarkan model 3 serta model 1 untuk abu dengan kadar (Si+Al)/C = 0.5	177
Gambar 5.24.	Perbandingan metil violet yang terjerap pada situs aktif SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dan karbon berdasarkan model 3 serta model 1 untuk abu dengan kadar (Si+Al)/C = 90	177
Gambar 5.25.	Kurva hasil analisis model 1 dan 3 pada adsorpsi bensena	178
Gambar 5.26.	Kurva hasil analisis model 3 dan 4 pada adsorpsi ion Pb(II)	182
Gambar 5.27.	Kurva hasil analisis model 3 dan 4 pada adsorpsi metil violet	183
Gambar 5.28.	Kurva hasil analisis model 3 dan 4 pada adsorpsi bensena	183
Gambar 5.29.	Kurva hasil analisis model 3 dan 5 pada adsorpsi ion Pb(II)	188
Gambar 5.30.	Kurva hasil analisis model 3 dan 5 pada adsorpsi metil violet	189
Gambar 5.31.	Kurva hasil analisis model 3 dan 5 pada adsorpsi bensena	193
Gambar 5.32.	Kurva hasil analisis model 3 dan 6 pada adsorpsi ion Pb(II)	195
Gambar 5.33.	Hubungan raio [Si+Al]/C dengan penyimpanan rata-rata model 1 dan 6 pada adsorpsi ion Pb(II)	197
Gambar 5.34.	Perbandingan ion Pb(II) yang terjerap pada situs aktif SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dan karbon berdasarkan model 1 dan model 6 untuk abu dengan kadar (Si+Al)/C = 0,5	198
Gambar 5.35.	Perbandingan ion Pb(II) yang terjerap pada situs aktif SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dan karbon berdasarkan model 1 dan model 6 untuk abu dengan kadar (Si+Al)/C = 90	198
Gambar 5.36.	Kurva hasil analisis model 3 dan 6 pada adsorpsi metil violet	201
Gambar 5.37.	Hubungan raio [Si+Al]/C dengan penyimpanan rata-rata model 1 dan 6 pada adsorpsi metil violet	202
Gambar 5.38.	Perbandingan metil violet yang terjerap pada situs aktif SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dan karbon berdasarkan model 1 dan model 6 untuk abu dengan kadar (Si+Al)/C = 0,5	203
Gambar 5.39.	Perbandingan metil violet yang terjerap pada situs aktif SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dan karbon berdasarkan model 1 dan model 6 untuk abu dengan kadar (Si+Al)/C = 90	203
Gambar 5.40.	Kurva hasil analisis model 1 dan 6 pada adsorpsi bensena	204
Gambar 6.1.	Luas permukaan eksternal dan internal	209
Gambar 6.2.	Proses refluks menggunakan NaOH	211
Gambar 6.3.	Proses ekstrusi sederhana di laboratorium	212
Gambar 6.4.	Hasil uji kelarutan abu layang dengan binder karagenan dengan kadar 10%(a), 15%(b), dan 20%(c) berat karagenan per berat abu layang	213
Gambar 6.5.	Pengaruh penambahan karagenan terhadap daya larut abu layang	214

	pelet	
Gambar 6.6.	Spektra abu layang sebelum dan sesudah proses ekstrusi	215
Gambar 6.7.	Morfologi permukaan abu layang sebelum dan setelah proses ekstrusi perbesaran 3.000x	217
Gambar 6.8.	Morfologi permukaan abu layang sebelum dan setelah proses ekstrusi perbesaran 15.000x	217
Gambar 6.9.	Adsorpsi sistem batch	217
Gambar 6.10.	Hubungan % adsorbat terjerap dengan konsentrasi awal larutan	218

## DAFTAR TABEL

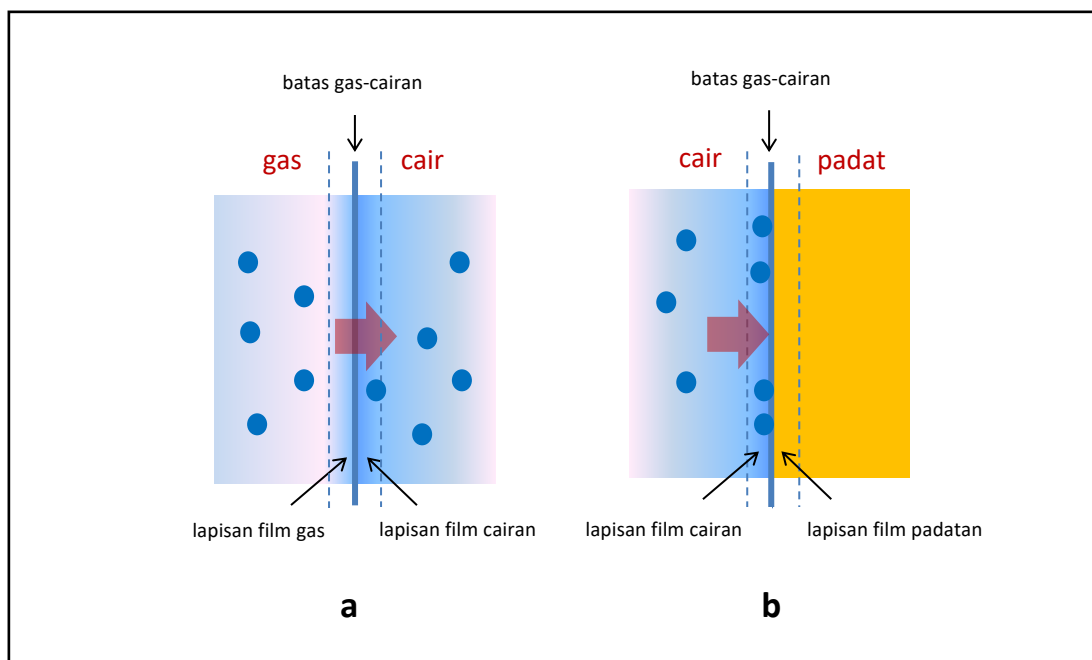
	hal	
Tabel 1.1.	Perbandingan jumlah bensena teradsorpsi dan terdesorpsi pada abu layang dengan kadar <i>unburned carbon</i> berbeda	13
Tabel 2.1.	Parameter fisik yang digunakan dalam perhitungan distribusi pori	55
Tabel 2.2.	Karakteristik karbon aktif	73
Tabel 2.3.	Karakterisasi $\gamma$ -alumina	86
Tabel 3.1.	Komposisi kimia abu layang dari berbagai jenis batubara	90
Tabel 3.2.	Komposisi kimia abu layang PLTU Tanjungjati Jepara	91
Tabel 3.3.	Energi yang diperoleh pada saat hidrasi	96
Tabel 3.4.	Karakter abu layang hasil penelitian Montagnaro dan Santoro	98
Tabel 4.1.	Perbandingan kadar karbon pada abu layang yang tidak lolos ayakan 100 mesh dengan abu layang awal	107
Tabel 4.2.	Pengaruh kadar karbon terhadap diameter pori abu layang	109
Tabel 4.3.	Perbandingan jumlah ion Pb(II) yang teradsorpsi dan terdesorpsi pada abu layang dengan kadar karbon berbeda	115
Tabel 4.4.	Perbandingan jumlah metil violet yang teradsorpsi dan terdesorpsi pada abu layang dengan kadar karbon berbeda	115
Tabel 4.5.	Perbandingan jumlah bensena yang teradsorpsi dan terdesorpsi pada abu layang dengan kadar karbon berbeda	119
Tabel 5.1.	Kadar Si, Al, dan C pada abu layang yang digunakan sebagai uji model	153
Tabel 5.2.	Karakter abu layang yang digunakan sebagai uji model	153
Tabel 5.3.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 1 pada adsorpsi ion Pb(II)	155
Tabel 5.4.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 1 pada adsorpsi metil violet	157
Tabel 5.5.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 1 pada adsorpsi bensena	159
Tabel 5.6.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 2 pada adsorpsi ion Pb(II)	160
Tabel 5.7.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 2 pada adsorpsi metil violet	162
Tabel 5.8.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 2 pada adsorpsi bensena	163
Tabel 5.9.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 3 pada adsorpsi ion Pb(II)	166
Tabel 5.10.	Nilai tetapan model 3 untuk ion Pb(II)	167
Tabel 5.11.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 3 pada adsorpsi metil violet	173
Tabel 5.12.	Nilai tetapan model 3 untuk metil violet	174
Tabel 5.13.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 3 pada adsorpsi bensena	179
Tabel 5.14.	Nilai tetapan model 3 untuk bensena	180
Tabel 5.15.	Nilai tetapan model 1 dan model 3 untuk ion Pb(II) metil violet dan bensena pada abu layang dengan kadar [Si+Al] = 0,5	180
Tabel 5.16	Nilai tetapan model 1 dan model 3 untuk ion Pb(II) metil violet dan bensena pada abu layang dengan kadar [Si+Al] = 2	181
Tabel 5.17.	Nilai tetapan model 1 dan model 3 untuk ion Pb(II) metil violet dan bensena pada abu layang dengan kadar [Si+Al] = 90	181
Tabel 5.18.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 4 pada adsorpsi ion Pb(II)	184
Tabel 5.19.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 4 pada adsorpsi metil violet	185
Tabel 5.20.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 4 pada adsorpsi bensena	186



Tabel 5.21.	Nilai tetapan model 4 untuk ion Pb(II)	187
Tabel 5.22.	Nilai tetapan model 4 untuk metil violet	187
Tabel 5.23.	Nilai tetapan model 4 untuk bensena	187
Tabel 5.24.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 5 pada adsorpsi ion Pb(II)	190
Tabel 5.25.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 5 pada adsorpsi metil violet	191
Tabel 5.26.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 5 pada adsorpsi bensena	192
Tabel 5.27.	Nilai tetapan model 5 untuk ion Pb(II)	193
Tabel 5.28.	Nilai tetapan model 5 untuk metil violet	193
Tabel 5.29.	Nilai tetapan model 5 untuk bensena	193
Tabel 5.30.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 6 pada adsorpsi ion Pb(II)	196
Tabel 5.31.	Nilai tetapan model 6 untuk ion Pb(II)	197
Tabel 5.32.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 6 pada adsorpsi metil violet	200
Tabel 5.33.	Nilai tetapan model 6 untuk metil violet	201
Tabel 5.34.	Nilai $C_{\mu}$ data dan $C_{\mu}$ model 6 pada adsorpsi bensena	205
Tabel 5.35.	Penyimpangan rata-rata model 1-6 untuk adsorpsi ion Pb(II)	206
Tabel 5.36.	Penyimpangan rata-rata model 1-6 untuk adsorpsi metil violet	206
Tabel 5.37.	Penyimpangan rata-rata model 1-6 untuk adsorpsi bensena	207

## 1. Pengertian Adsorpsi

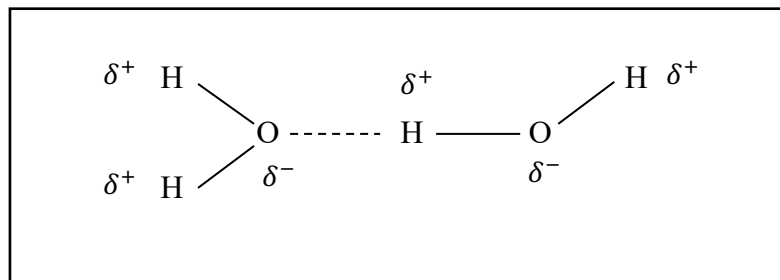
Apakah yang dimaksud dengan adsorpsi ? Apa beda adsorpsi dan absorpsi ? Untuk menjawabnya, marilah kita tinjau satu persatu pengertian adsorpsi dan absorpsi. Menurut Oscik dan Cooper (1982), adsorpsi merupakan proses akumulasi adsorbat, yaitu zat yang dijerap, pada permukaan adsorben atau padatan penjerap, yang disebabkan oleh adanya gaya tarik menarik antara molekul padatan dengan material terjerap (fisisorpsi) atau interaksi kimia (kemisorpsi). Sementara absorpsi adalah suatu fenomena fisik atau kimiawi atau suatu proses dimana atom, molekul, atau ion memasuki suatu fase ruah lain yang dapat berupa gas, cairan, ataupun padatan. Proses ini berbeda dengan adsorpsi karena pada absorpsi, pengikatan molekul dilakukan melalui volume dan bukan permukaan. Perbedaan mekanisme adsorpsi dan absorpsi dapat dilihat pada Gambar 1.1



**Gambar 1.1.** Mekanisme (a) absorpsi dan (b) adsorpsi

Pada proses adsorpsi, terdapat berbagai macam gaya intermolekul yang sangat menentukan jenis adsorpsi yang berlangsung, yakni gaya Van der Waals, gaya hidrofob, ikatan hidrogen, gaya elektrostatis dan ikatan kovalen. Gaya Van der Waals yang juga dikenal dengan gaya London atau dispersi merupakan gaya tarik menarik yang timbul akibat adanya interaksi dipol sesaat dan dipol terinduksi. Energi yang dihasilkan dari gaya ini 2-20 kJ.mol<sup>-1</sup>. Sementara, gaya hidrofob adalah gaya yang menyebabkan kecenderungan molekul untuk menetap pada pelarut melebihi gaya tarik ke permukaan adsorben. Jika pelarut mempunyai tarikan yang lebih besar terhadap zat terlarut maka adsorpsi sulit terjadi, sebaliknya jika permukaan adsorben mempunyai tarikan yang lebih besar terhadap zat terlarut maka adsorpsi dapat berlangsung dengan mudah.

Ikatan hidrogen melibatkan atom H. Interaksi yang terjadi merupakan interaksi tarik-menarik (dipol-dipol) antara atom yang bersifat elektronegatif kuat seperti F, O dan N dengan atom H yang terikat pada atom lain yang juga bersifat elektronegatif. Ikatan hidrogen lebih kuat dari gaya Van der Waals namun lebih lemah dari ikatan kovalen dan ion. Ilustrasi ikatan hidrogen tersaji pada Gambar 1.2.



**Gambar 1.2.** Ikatan hidrogen

Gaya elektrostatis merupakan gaya yang timbul akibat adanya gaya tarik menarik antara ion-ion yang mempunyai muatan berlawanan. Gaya ini berperan terhadap kecenderungan ion-ion untuk dapat terikat pada permukaan adsorben yang mempunyai muatan berlawanan. Gaya elektrostatis menghasilkan ikatan ion. Sementara, ikatan kovalen merupakan ikatan yang terbentuk melalui penggunaan pasangan elektron secara bersama-sama.

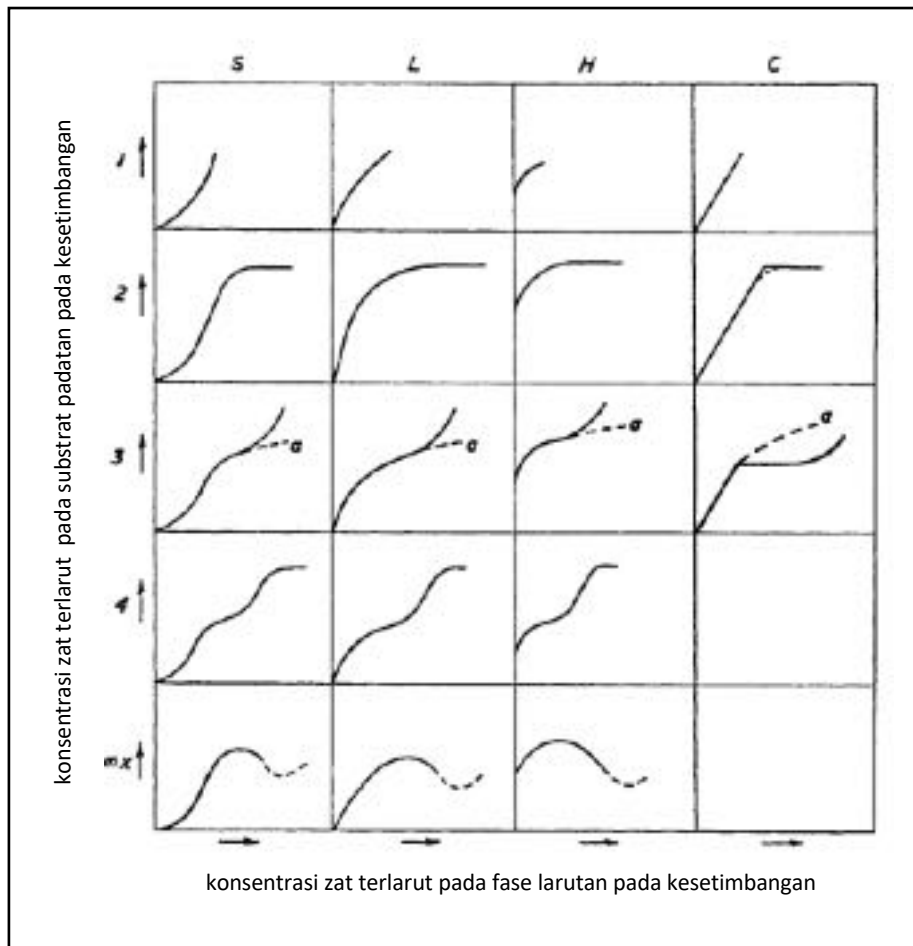
Berdasarkan besarnya interaksi antara adsorben dengan adsorbat maka adsorpsi dapat dibedakan menjadi adsorpsi kimia (kemisorpsi) dan adsorpsi fisika (fisisorpsi). Dalam adsorpsi kimia, molekul adsorbat dan adsorben membentuk sistem homogen, sedangkan dalam adsorpsi fisika dapat dianggap sebagai dua sistem individu. Adsorpsi fisika dan kimia dibedakan oleh panas adsorpsi, *reversibility*, dan ketebalan lapis adsorben. Panas adsorpsi pada fisisorpsi relatif rendah, 5-40 kJ/mol sementara pada kemisorpsi relatif besar, 40-800 kJ.mol<sup>-1</sup>. Adsorpsi fisika melibatkan gaya antar molekul seperti gaya Van der Waals dan ikatan hidrogen, zat yang diadsorpsi mudah dilepaskan, sangat reversibel serta memungkinkan terjadinya desorpsi pada suhu yang sama. Ketebalan lapisan yang diadsorpsi lebih besar dari diameter adsorbatnya. Sebaliknya, adsorpsi kimia melibatkan suatu ikatan kimia antara adsorbat dan adsorben. Karakter ikatan ini dapat terletak antara ionik hingga kovalen dan panas adsorpsi yang dihasilkan tinggi, mendekati nilai ikatan kimia. Secara kualitatif, perilaku adsorpsi dapat juga dipandang dari sifat polar dan non polar antara zat padat (adsorben) dan komponen larutan (adsorbat). Adsorben polar cenderung mengadsorpsi kuat adsorbat polar dan lemah terhadap adsorbat non polar demikian juga sebaliknya. Adsorben polar dapat mengadsorpsi kuat zat terlarut polar dari pelarut non polar karena kelarutannya yang rendah dan mengadsorpsi lemah dari pelarut polar karena kelarutannya yang tinggi, demikian juga sebaliknya.

## 2. Keseimbangan Adsorpsi

Keseimbangan adsorpsi pada umumnya dipelajari melalui pendekatan isoterm adsorpsi, yang menggambarkan hubungan keseimbangan antara konsentrasi adsorbat dalam larutan dengan jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada permukaan adsorben pada suhu konstan (Do, 1998). Berdasarkan isoterm adsorpsi ini dapat diketahui kapasitas adsorpsi yang sangat penting dalam perancangan proses adsorpsi.

Giles dkk. (1960) mengklasifikasikan isoterm adsorpsi berdasarkan tangen arah awalnya menjadi empat kelas utama, yaitu kelas S, L (Langmuir), H (*High Affinity*) dan C (*Constan Partition*) yang selanjutnya dibagi dalam beberapa sub grup 1, 2, 3 dan seterusnya, sebagaimana tersaji pada Gambar 1.3. Klasifikasi isoterm yang diajukan Giles ini menghubungkan mekanisme adsorpsi, orientasi molekul-molekul teradsorpsi serta perubahan orientasi terhadap bentuk isoterm. Dalam

isoterm S, orientasi molekul adsorbat dalam lapisan permukaan adalah vertikal dan pada isoterm L, orientasi molekul adsorbat pada permukaan adsorben horisontal. Isoterm H, bersesuaian dengan adsorpsi molekul yang sangat besar atau misel yang dapat diadsorpsi. Sedangkan isoterm C, terjadi partisi konstan substansi diantara lapisan permukaan dan fase ruahnya serta dapat juga terjadi adsorpsi kimia.



**Gambar 1.3.** Jenis-jenis isotherm adsorpsi menurut Giles

(Sumber : Giles dkk., 1960)

Pada semua kurva isoterm di atas, tangen arah pada setiap bagian kurva menyatakan pertambahan konsentrasi zat terlarut yang akan dijerap (adsorbat) dalam fase eksternal yang diperlukan untuk mempertahankan kenaikan konsentrasi yang konstan pada kesetimbangan dalam substrat padatan. Tangen arah dari isoterm pada

setiap titik dapat dipandang sebagai ukuran kemudahan molekul-molekul adsorbat untuk memperoleh situs-situs kosong pada permukaan padatan. Pada keadaan normal atau kurva L, tangen arah berangsur-angsur turun dengan bertambahnya konsentrasi. Hal ini terjadi karena situs-situs kosong dalam permukaan padatan menjadi lebih sulit dijangkau dengan bertambahnya permukaan yang tertutup. Pada kurva S, tangen arah mula-mula bertambah dengan bertambahnya konsentrasi. Keadaan ini terjadi karena pada adsorpsi kooperatif situs-situs aktif mampu menopang penambahan molekul-molekul adsorbat. Pada akhirnya dalam semua kurva, tangen arah turun dan menjadi nol pada titik penjumlahan yaitu ketika tidak ada lagi situs kosong yang tersedia. Isoterm linier (kurva C) menyatakan kondisi adsorben yang situs aktifnya tetap konstan di seluruh kisaran konsentrasi larutan sampai penjumlahan permukaan adsorben tercapai. Hal ini memberikan pengertian bahwa permukaan yang tersedia untuk adsorpsi mengalami ekspansi sebanding dengan jumlah adsorbat teradsorpsi.

Terjadinya ekspansi situs tidak dapat terus berlangsung secara tak terhingga tetapi terjadi secara berurutan yaitu melalui ekspansi pertama yang selanjutnya dapat memberi kesempatan ekspansi kedua atau ketiga. Ekspansi ini mungkin terjadi dengan laju yang lebih lambat atau lebih cepat dari ekspansi sebelumnya. Dengan demikian, akan terjadi perubahan yang ketajamannya tergantung pada laju adsorpsinya. Suatu kurva C yang mencapai keadaan mendatar menunjukkan penjumlahan dari semua daerah internal substrat. Adanya dua cabang pada kurva C pada Gambar 1.3 dengan tangen arah berbeda menyatakan perubahan dalam struktur internal yang disebabkan oleh tekanan zat terlarut yang teradsorpsi melalui pembentukan pori padatan baru dan mungkin tipe kisi kristalnya berbeda.

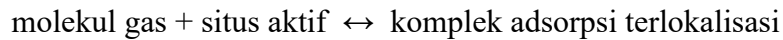
Pada proses adsorpsi, model isoterm adsorpsi sangat penting karena dapat menyatakan kapasitas adsorpsi yang berguna dalam menentukan dosis adsorben yang harus ditambahkan. Model isoterm adsorpsi yang paling banyak digunakan pada adsorpsi zat cair diantaranya isoterm Langmuir, Freundlich dan Nerst.

#### **a. Isoterm Langmuir**

Pada tahun 1916-1918, Langmuir mengembangkan suatu model kuantitatif untuk menjelaskan fenomena adsorpsi. Interaksi Langmuir mengasumsikan bahwa pada permukaan adsorben terdapat situs aktif yang proporsional dengan luas

permukaan padatan. Masing-masing situs aktif hanya dapat mengadsorpsi satu molekul saja, sehingga adsorpsi hanya terbatas pada pembentukan lapis tunggal (*monolayer*). Interaksi yang terjadi antara molekul adsorbat dengan adsorben dapat bersifat fisisorpsi, kemisorpsi atau gabungan keduanya, namun harus cukup kuat mencegah perpindahan molekul adsorbat yang telah terjepit di permukaan padatan. Langmuir juga mengasumsikan bahwa adsorpsi yang terjadi merupakan adsorpsi terlokalisasi, dimana molekul adsorbat tidak dapat berpindah bebas pada permukaan adsorben. Interaksi antara molekul adsorbat pada lapisan film diabaikan.

Pada awalnya, model isoterm Langmuir digunakan untuk menggambarkan adsorpsi gas. Kesetimbangan adsorpsi dapat dituliskan sebagai :



Konstanta kesetimbangan Langmuir,  $K_L$  dinyatakan sebagai :

$$K_L = \frac{\alpha^s}{P \alpha_0^s} = \frac{\theta}{P \theta_0} \quad (1.1)$$

dengan  $\alpha^s$  adalah konsentrasi situs aktif di permukaan adsorben yang telah terisi oleh molekul adsorbat,  $\alpha_0^s$  merupakan konsentrasi situs aktif bebas pada permukaan adsorben,  $\theta = \alpha^s / \alpha_m^s$  adalah fraksi permukaan adsorben dengan situs aktif telah terisi dan  $\theta_0 = \alpha_0^s / \alpha_m^s$  adalah fraksi permukaan adsorben yang mengandung situs aktif bebas. Dalam hal ini :

$$\alpha^s + \alpha_0^s = \alpha_m^s \quad (1.2)$$

dan :

$$\theta + \theta_0 = 1 \quad (1.3)$$

Substitusi  $\alpha_0^s$  dari persamaan (1.2) atau  $\theta_0$  dari persamaan (1.3) ke persamaan (1.1) menghasilkan :

$$K_L = \frac{\alpha^s}{P (\alpha_m^s - \alpha^s)} = \frac{\theta}{P (1 - \theta)} \quad (1.4)$$

Jika disusun ulang, maka persamaan (1.4) menjadi :

$$\theta = \frac{K_L P}{1+K_L P} \quad (1.5)$$

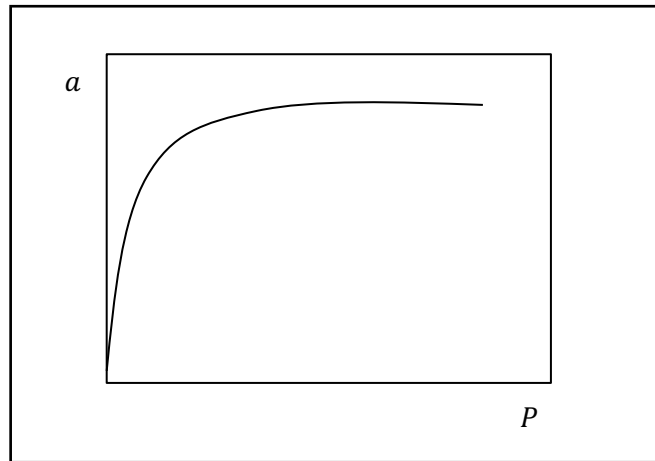
atau :

$$\alpha^s = \frac{\alpha_m^s K_L P}{1+K_L P} \quad (1.6)$$

Persamaan (1.6) dapat dituliskan sebagai :

$$a = \frac{a_m K_L P}{1+K_L P} \quad (1.7)$$

dengan  $a$  merupakan jumlah adsorbat yang dijerap dan  $a_m$  adalah jumlah adsorbat yang membentuk lapisan *monolayer* pada permukaan adsorben. Isoterm adsorpsi Langmuir dapat dilihat pada Gambar 1.4.



**Gambar 1.4.** Isoterm adsorpsi Langmuir untuk gas

Persamaan (1.7) dapat dituliskan dalam bentuk persamaan linier sebagai persamaan (1.8) sebagai berikut.

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{a_m K_L} + \frac{1}{a_m} P \quad (1.8)$$

Jika dibuat kurva  $P/a$  versus  $P$  maka diperoleh garis lurus dengan tangen arah  $1/a_m$  dan titik perpotongan dengan sumbu ordinat pada  $1/a_m K_L$ . Dengan demikian, nilai



tetapan  $a_m$  dan  $K_L$  dapat dihitung. Dalam perkembangannya, isoterm adsorpsi Langmuir dapat digunakan untuk menggambarkan proses adsorpsi dalam sistem larutan, dan persamaan (1.7) menjadi :

$$C_\mu = C_{\mu m} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.9)$$

dengan  $C_\mu$  adalah konsentrasi adsorbat di permukaan adsorben pada keadaan setimbang ( $\text{mol.g}^{-1}$ ),  $C_{\mu m}$  adalah konsentrasi adsorbat maksimum di permukaan adsorben pada keadaan setimbang ( $\text{mol.g}^{-1}$ ),  $C_e$  adalah konsentrasi adsorbat dalam larutan pada keadaan setimbang ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) dan  $K_L$  adalah konstanta Langmuir terkait dengan afinitas situs adsorpsi ( $\text{L.mol}^{-1}$ ). Semakin besar nilai  $K_L$  maka suatu adsorben mampu menjerap lebih banyak adsorbat karena afinitasnya semakin kuat (Do,1998). Persamaan (1.9) dapat dituliskan dalam bentuk persamaan linier sebagai :

$$\frac{C_e}{C_\mu} = \frac{1}{C_{\mu m} K_L} + \frac{1}{C_{\mu m}} C_e \quad (1.10)$$

Jika dibuat hubungan  $C_e/C_\mu$  versus  $C_e$  maka diperoleh garis lurus dengan tangen arah  $1/C_{\mu m}$  dan titik potong dengan ordinat pada  $1/C_{\mu m} K_L$ . Berdasarkan nilai  $1/C_{\mu m}$  dan  $1/C_{\mu m} K_L$  tersebut maka dapat dihitung tetapan  $C_{\mu m}$  dan  $K_L$ . Energi adsorpsi dapat dihitung melalui persamaan :

$$E = RT \ln K_L \quad (1.11)$$

dengan  $E$  adalah energi adsorpsi,  $R$  tetapan gas universal ( $8,314 \text{ J.Kmol}^{-1}$ ),  $T$  adalah suhu dalam Kelvin dan  $K_L$  adalah konstanta kesetimbangan adsorpsi.

Model isoterm *dual site* Langmuir, yang merupakan pengembangan dari model *single site* Langmuir telah dipelajari oleh Ferreira dkk. (2008) untuk menggambarkan adanya dua struktur *channels* yang berbeda pada struktur internal zeolit MFI yang digunakan untuk menjerap heksana, yaitu *straight channels* yang berbentuk ellips dan *sinusoidal channels* yang berbentuk bundar. Model isoterm *dual site* Langmuir ini diungkapkan sebagai :

$$C_\mu = C_{\mu m1} \frac{K_{L1} C_e}{1 + K_{L1} C_e} + C_{\mu m2} \frac{K_{L2} C_e}{1 + K_{L2} C_e} \quad (1.12)$$

dengan nilai  $C_{\mu m1}$ ;  $C_{\mu m2}$ ;  $K_{L1}$ ;  $K_{L2}$  berturut-turut 0,69; 0,7; 0,55; 0,01 L.mmol<sup>-1</sup>. Khashimova dkk. (2008) juga menggunakan model isoterm *dual site* Langmuir untuk menggambarkan adsorpsi metana, etana, propana dan butana oleh zeolit *silicalite-1* yang mempunyai struktur *channel* berbeda. Hasilnya, diperoleh nilai tetapan  $C_{\mu m1}$ ,  $C_{\mu m2}$ ,  $K_{L1}$  dan  $K_{L2}$  pada adsorpsi metana berturut-turut 2,5; 0,7; 0,34 dan 0,009 L.mmol<sup>-1</sup>. Nilai tetapan  $C_{\mu m1}$ ,  $C_{\mu m2}$ ,  $K_{L1}$  dan  $K_{L2}$  pada adsorpsi etana berturut-turut 2,9; 2,1; 0,002 dan 9,1 L.mmol<sup>-1</sup> dan nilai tetapan  $C_{\mu m1}$ ,  $C_{\mu m2}$ ,  $K_{L1}$  dan  $K_{L2}$  pada adsorpsi propana berturut-turut 1,8; 0,17; 104,6 dan 0,68 L.mmol<sup>-1</sup>. Sementara nilai tetapan  $C_{\mu m1}$ ,  $C_{\mu m2}$ ,  $K_{L1}$  dan  $K_{L2}$  pada adsorpsi butana berturut-turut 1,56; 0,099; 1714,8 dan 2,5 L.mmol<sup>-1</sup>.

#### **b. Isoterm Freundlich**

Pada tahun 1895, Roedecker mengusulkan sebuah persamaan empiris untuk menggambarkan isoterm adsorpsi :

$$a = k P^{1/n} \tag{1.13}$$

dengan  $k$  dan  $n$  merupakan konstanta. Persamaan ini kemudian dikenal sebagai persamaan isoterm adsorpsi Freundlich, karena Freundlich mempunyai peran penting di dalamnya dan mempopulerkan penggunaannya. Meskipun persamaan ini sederhana namun tidak selalu cocok dengan data eksperimen skala tekanan yang lebar. Persamaan ini banyak digunakan sebagai persamaan empiris untuk tujuan kualitatif dan tampaknya tidak ada landasan teoritisnya.

Dalam perkembangannya, isoterm adsorpsi Freundlich juga telah digunakan untuk menggambarkan adsorpsi sistem cair dengan mempertimbangkan heterogenitas permukaan suatu padatan. Dalam sistem adsorpsi ini, pengikatan molekul adsorbat tidak pada situs spesifik, sehingga tidak ada faktor pembatas stoikiometrik. Bentuk kurva isotermnya tidak linier pada konsentrasi rendah melainkan tetap cembung terhadap sumbu konsentrasi serta tidak menunjukkan suatu penjumlahan atau harga batas. Oleh karena itu, kurva yang diperoleh bukan merupakan garis lurus dan tidak pula mencapai suatu titik jenuh, yaitu menjadi

sejajar terhadap sumbu x. Secara matematis, persamaan isoterm Freundlich untuk sistem cairan dinyatakan dalam bentuk :

$$C_{\mu} = K_F C_e^{1/n} \quad (1.14)$$

Persamaan di atas dapat ditulis dalam bentuk logaritma sebagai berikut.

$$\log C_{\mu} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.15)$$

Jika dibuat hubungan  $\log C_{\mu}$  dengan  $\log C_e$  maka diperoleh garis lurus dengan tangen arah  $1/n$  dan titik potong dengan ordinat pada  $\log K_F$ . Konstanta  $K_F$  merupakan konstanta Freundlich terkait dengan kapasitas adsorpsi dan  $1/n$  adalah konstanta Freundlich terkait dengan faktor heterogenitas.

Model isoterm Langmuir dan Freundlich telah banyak digunakan untuk menggambarkan kesetimbangan adsorpsi berbagai zat warna dan ion logam oleh abu layang batu bara. Montagnaro dkk. (2009) membandingkan adsorpsi *methylen blue* oleh abu layang dan karbon yang terkandung dalam abu layang. Hasil penelitian menunjukkan bahwa keduanya mengikuti model isoterm Langmuir dengan nilai tetapan  $C_{\mu m} = 27,7 \text{ mg.g}^{-1}$  dan  $K_L = 0,021 \text{ L.mg}^{-1}$  untuk abu layang, serta  $C_{\mu m} = 22,8 \text{ mg.g}^{-1}$  dan  $K_L = 0,021 \text{ L.mg}^{-1}$  untuk karbon. Mohan dkk. (2002) menyatakan bahwa pada adsorpsi *crystal violet* oleh abu layang batu bara, model isoterm Freundlich lebih baik daripada Langmuir, dengan nilai tetapan  $K_F = 5 \times 10^3 \text{ mol.g}^{-1}$  dan  $1/n = 0,37$ . Ricou dkk. (1999) mempelajari adsorpsi ion Ni(II), Zn(II), Pb(II) dan Cu(II) oleh abu layang batu bara pada pH konstan 5. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semua adsorpsi tersebut mengikuti model isoterm Langmuir dengan nilai tetapan  $C_{\mu m}$  untuk ion Ni(II), Zn(II), Pb(II) dan Cu(II) berturut-turut 2,6; 1,2; 9,4 dan 2,2  $\text{mg.g}^{-1}$ . Woolard dkk. (2000) juga menyatakan bahwa adsorpsi timbal oleh zeolit P yang disintesis dari abu layang batu bara mengikuti isoterm Langmuir, dengan nilai tetapan  $C_{\mu m} = 1,628 \text{ mmol.g}^{-1}$  dan  $K_L = 0,183 \text{ L.mmol}^{-1}$ .

### c. Isoterm Nerst

Isoterm Nerst merupakan bentuk isoterm adsorpsi yang paling sederhana dengan kurva garis lurus yang berakhir setelah keadaan jenuh tercapai. Isoterm ini

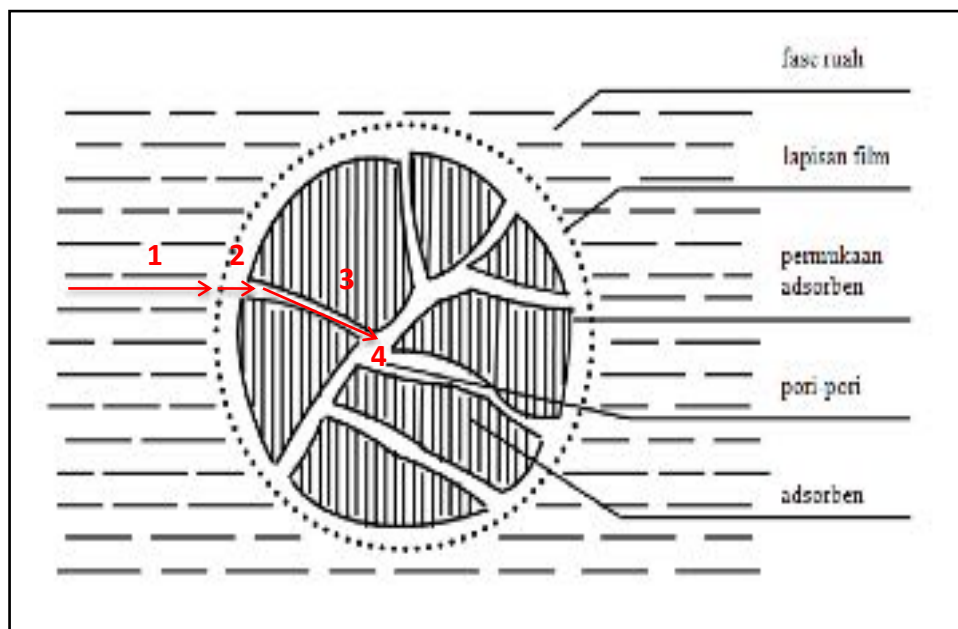
merupakan partisi dari suatu solut diantara dua pelarut yang tidak bercampur. Persamaan isoterm ini dinyatakan dalam bentuk :

$$\frac{C_{\mu}}{C_e} = K \quad (1.16)$$

Jika dibuat hubungan  $C_{\mu}$  dengan  $C_e$  pada suhu konstan akan diperoleh garis lurus dengan tangen arah  $K$ . Dalam persamaan tersebut,  $K$  menyatakan koefisien distribusi. Dalam isoterm partisi ini, penyimpangan linieritas dapat timbul jika konsentrasi larutan pekat.

### 3. Kinetika Adsorpsi

Kinetika atau laju adsorpsi larutan bergantung pada beberapa faktor, diantaranya ukuran dan struktur molekul adsorbat, sifat pelarut dan sifat adsorben. Mekanisme adsorpsi meliputi empat tahapan, seperti terlihat pada Gambar 1.12.



**Gambar 1.5.** Mekanisme sistem adsorpsi

Keempat tahapan tersebut adalah sebagai berikut.

1. Difusi molekul adsorbat dari fase ruah ke lapisan film

2. Difusi eksternal molekul adsorbat dari lapisan film ke permukaan adsorben
3. Difusi intrapartikel molekul adsorbat melalui pori menuju situs adsorpsi
4. Pengikatan molekul adsorbat oleh situs adsorpsi di permukaan adsorben

Laju adsorpsi secara keseluruhan dikontrol oleh proses yang berlangsung paling lambat dari keempat tahapan diatas. Secara lebih rinci keempat tahapan di atas akan dijelaskan sebagai berikut.

#### **a. Difusi molekul adsorbat dari fase ruah ke lapisan film**

Pada tahap awal proses adsorpsi, molekul adsorbat akan berdifusi dari fase ruah menuju ke lapisan film. Langkah ini pada umumnya berjalan sangat cepat dengan adanya pengadukan, sehingga tahap ini dapat diabaikan.

#### **b. Difusi eksternal molekul adsorbat dari lapisan film ke permukaan adsorben**

Sebagaimana pada tahap awal proses adsorpsi, adanya pengadukan juga mengakibatkan proses difusi eksternal pada tahap ini berlangsung dengan cepat. Namun, jika terdapat ketidaksesuaian tingkat kepolaran antara permukaan adsorben dengan molekul adsorbat dan pelarutnya maka proses difusi ini dapat berlangsung lebih lama. Sebagai contoh, karbon yang bersifat nonpolar karena tidak mengandung gugus fungsi di permukaannya akan sulit menjerap molekul adsorbat yang bersifat polar, apalagi jika adsorbat tersebut berada pada fase ruah yang bersifat polar.

Adsorpsi bensena dalam air oleh abu layang batu bara membutuhkan waktu yang lebih lama untuk mencapai kesetimbangan (3 hari), jika dibandingkan dengan adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet yang hanya mencapai 180 menit (Astuti dkk., 2014). Hal ini karena bensena yang bersifat non polar atau hidrofob, berada dalam media air yang bersifat polar atau hidrofil, sehingga untuk dapat terjerap di permukaan *unburned carbon* yang terdapat dalam abu layang batu bara, molekul bensena harus melalui 'hambatan' akibat adanya interaksi molekul hidrofob-hidrofil. Hal ini menyebabkan pencapaian kesetimbangan adsorpsi membutuhkan waktu yang lebih lama. Lamanya waktu yang diperlukan untuk mencapai kesetimbangan pada penelitian ini sama dengan lamanya waktu kesetimbangan yang dibutuhkan coal tar untuk menjerap bensena pada penelitian yang dilakukan Cho (1997), dimana waktu

kesetimbangan mencapai dua hari. Kekuatan adsorpsi bensena sendiri dapat diketahui melalui uji desorpsi menggunakan aquades (Potgieter dkk., 2009), dimana jika bensena dapat terdesorpsi dalam aquades maka adsorpsi bersifat lemah dimana interaksi yang terjadi hanya melibatkan gaya Van der Waals. Namun, jika bensena tidak dapat terdesorpsi maka adsorpsi bersifat lebih kuat dengan melibatkan ikatan kimia. Hasil desorpsi tersaji pada Tabel 1.1, yang menunjukkan bahwa hampir semua bensena yang telah teradsorpsi dapat didesorpsi kembali oleh aquades. Hal ini semakin menegaskan bahwa adsorpsi bersifat lemah. Abu layang dengan kadar *unburned carbon* lebih tinggi mempunyai kemampuan lebih tinggi dalam menyerap bensena, namun kekuatan adsorpsinya terlihat hampir sama dengan abu layang yang mempunyai kadar *unburned carbon* lebih rendah, dimana hampir semua bensena dapat terdesorpsi. Hal ini mengindikasikan bahwa tidak ada peran interaksi kimia pada adsorpsi bensena, yang berarti interaksi bensena-*unburned carbon* merupakan interaksi non polar-non polar yang tidak melibatkan gugus fungsi.

**Tabel 1.1.** Perbandingan jumlah bensena yang teradsorpsi dan terdesorpsi pada abu layang dengan kadar *unburned carbon* berbeda

	kadar <i>unburned carbon</i> dalam abu layang	
	0,42 %	46,15 %
bensena teradsorpsi, mmol.g <sup>-1</sup>	0,1821	0,3231
bensena terdesorpsi, mmol.g <sup>-1</sup>	0,1773	0,3156
bensena terdesorpsi, %	97,4	97,7

Untuk menyatakan difusi eksternal sering kali digunakan persamaan kinetik yang diusulkan oleh Mc Kay dan Allen sebagai berikut.

$$\ln \left[ \left( \frac{C_t}{C_o} \right) - \left( \frac{A'}{m_s K_L} \right) \right] = \ln A' - \left( \frac{k_f S_s}{A'} \right) t \quad (1.17)$$

dengan  $C_t$  = konsentrasi adsorbat di larutan pada saat setimbang (mol.L<sup>-1</sup>)

$C_o$  = konsentrasi adsorbat mula-mula (mol.L<sup>-1</sup>)

$K_L$  = konstanta Langmuir (L.mg<sup>-1</sup>)

$k_f$  = koefisien transfer massa eksternal (mg.min<sup>-1</sup>)

$S_s$  = luas permukaan partikel (cm<sup>-1</sup>)

$$m_s = \frac{m}{V_s} = \text{konsentrasi adsorben pada fase cair (mg L}^{-1}\text{)}$$

$$A' = \frac{m_s K_L}{1 + m_s K_L}$$

Jika digambarkan dalam grafik  $\ln \left[ \left( \frac{C_t}{C_o} \right) - \left( \frac{A'}{m_s K_L} \right) \right]$  versus waktu (t) diperoleh tangen arah  $-\left( \frac{k_f S_s}{A'} \right)$  dan titik potong pada sumbu y dengan ordinat pada  $\ln A'$  sehingga nilai tetapan  $k_f$  dapat diketahui (Belaid, dkk.,2013).

### c. Difusi intrapartikel molekul adsorbat melalui pori menuju situs adsorpsi

Difusi intrapartikel dapat dianggap berjalan sangat cepat jika adsorben berbentuk serbuk dan memiliki ukuran partikel sangat kecil. Namun, adanya molekul-molekul adsorbat yang terlebih dahulu menempel pada permukaan pori adsorben memungkinkan pergerakan adsorbat di pori-pori menjadi terhambat sehingga langkah ini dapat juga merupakan langkah yang menentukan laju adsorpsi secara keseluruhan. Difusi intrapartikel molekul adsorbat melalui pori menuju situs adsorpsi dapat dinyatakan melalui persamaan berikut.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} \tag{1.18}$$

dengan  $q_t$  = kapasitas adsorpsi (mg.g<sup>-1</sup>)

$k_{id}$  = konstanta difusi intrapartikel (Belaid, dkk., 2013)

Persamaan (1.18) dapat dilinearkan membentuk persamaan (1.19).

$$\log q_t = \log k_{id} + \frac{1}{2} \log t \tag{1.19}$$

Jika diplot ke dalam grafik hubungan antara  $\log q_t$  versus  $\log t$  diperoleh tangen arah  $\frac{1}{2}$  dan titik potong pada sumbu y dengan ordinat pada  $\log k_{id}$ . Dengan demikian, nilai tetapan  $k_{id}$  dapat diketahui.

#### d. Pengikatan molekul adsorbat oleh situs adsorpsi di permukaan adsorben

Proses pengikatan ini dapat berlangsung dengan cepat apabila terdapat kesesuaian kepolaran antara molekul adsorbat dengan gugus aktif di permukaan adsorben. Namun, sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, jika terdapat ketidaksesuaian, maka langkah ini dapat berjalan sangat lambat. Sebagai contoh, karbon yang bersifat nonpolar tidak mempunyai gugus aktif sehingga adsorbat yang bersifat polar akan sulit terjerap oleh adsorben. Terdapat tiga jenis persamaan yang sering digunakan untuk menggambarkan proses penjerapan molekul adsorbat di permukaan adsorben, yaitu *pseudo first order*, *pseudo second order*, dan persamaan Elovich, dimana ketiganya sering disebut sebagai model reaksi permukaan.

##### 1. Persamaan *pseudo first order*

Model kinetika orde satu semu atau *pseudo first order* lebih sesuai digunakan untuk larutan dengan konsentrasi zat terlarut yang rendah. Model ini sering dinyatakan sebagai persamaan Lagergren dan didefinisikan sebagai :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.20)$$

dengan  $q_t$  adalah jumlah adsorbat yang dijerap pada waktu  $t$  ( $\text{mol.g}^{-1}$ ),  $q_e$  adalah kapasitas adsorpsi saat kesetimbangan ( $\text{mol.g}^{-1}$ ),  $k_1$  adalah konstanta orde satu semu ( $\text{min}^{-1}$ ) dan  $t$  adalah waktu ( $\text{min}$ ). Jika persamaan (1.20) diintegrasikan dengan kondisi batas  $q_t = 0$  pada  $t = 0$  dan  $q_t = q_t$  pada  $t = t$ , maka diperoleh persamaan :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.21)$$

Jika dibuat hubungan antara  $\ln(q_e - q_t)$  dengan  $t$ , maka diperoleh garis lurus dengan tangen arah  $-k_1$  dan titik potong dengan ordinat  $\ln q_e$ . Dengan demikian, nilai tetapan  $k_1$  dan  $q_e$  dapat diketahui. Persamaan (1.20) tersebut menunjukkan model kinetika orde satu semu dengan orde 1 parsial terhadap konsentrasi situs adsorpsi bebas dan orde nol parsial terhadap konsentrasi adsorbat dalam larutan.



## 2. Persamaan *pseudo second order*

Laju reaksi orde dua semu atau *pseudo second order* bergantung pada jumlah zat terlarut yang dijerap pada permukaan adsorben dan jumlah yang dijerap pada saat kesetimbangan. Model kinetika adsorpsi orde dua semu dinyatakan dalam persamaan

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.22)$$

dengan  $k_2$  adalah konstanta orde dua semu (g/mol.min). Integrasi persamaan (1.22) pada kondisi batas  $q_t = 0$  pada  $t = 0$  dan  $q_t = q_t$  pada  $t = t$  diperoleh persamaan :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.23)$$

Jika dibuat hubungan antara  $t/q_t$  dengan  $t$  maka diperoleh garis lurus dengan tangen arah  $1/q_e$  dan titik potong dengan ordinat  $1/k_2 q_e^2$ . Dari nilai  $1/q_e$  dan  $1/k_2 q_e^2$  tersebut dapat diketahui nilai tetapan  $q_e$  dan  $k_2$ . Model kinetika orde dua semu ini dapat dianggap mengacu pada orde dua parsial terhadap konsentrasi situs adsorpsi bebas dan orde nol parsial terhadap konsentrasi adsorbat di larutan.

Diantara kedua model kinetika adsorpsi tersebut, model kinetika orde dua semu dilaporkan lebih sesuai untuk adsorpsi sistem cair, diantaranya adalah pada adsorpsi zat warna kationik metil violet dan metilen blue oleh sepiolit (Dogan dkk., 2007) dan adsorpsi zat warna orange-G dan metil violet oleh *bagasse fly ash*.

## 3. Model Elovich

Model kinetika Elovich pada awalnya digunakan untuk menggambarkan kinetika adsorpsi kimia gas ke dalam padatan. Dalam perkembangannya, model Elovich kemudian juga dapat digunakan untuk menggambarkan kinetika adsorpsi kimia pada sistem padat-cair. Dewasa ini, model Elovich telah digeneralisasikan dan sering digunakan pada studi adsorpsi beberapa polutan dalam larutan. Persamaan Elovich dinyatakan sebagai :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (1.24)$$

dengan  $\alpha$  adalah laju awal adsorpsi (mol/g.min) dan  $\beta$  konstanta desorpsi (g/mol). Untuk menyederhanakan persamaan Elovich, diasumsikan bahwa  $\alpha\beta t \gg 1$ . Jika persamaan (1.24) diintegrasikan pada  $q_t = 0$  pada  $t = 0$ , maka diperoleh persamaan :

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad (1.25)$$

Nilai tetapan  $\alpha$  dan  $\beta$  pada persamaan (1.25) tersebut dapat diperoleh melalui nilai tangen arah  $\beta$  dan titik potong dengan ordinat  $\beta \ln(\alpha\beta)$  pada grafik  $q_t$  versus  $\ln t$ .

## Pustaka

- Astuti, W., Wahyuni, E.T., Prasetya, A., Bendiyasa, I M. 2014. The character of dual site adsorbent on coal fly ash toward benzene adsorption. *European Journal of Sustainable Development*. 3(3);227-234.
- Belaid, K.D., Kameche, M. dan Derriche, Z. 2013. Adsorption Kinetics of Some Textile Dyes onto Granular Activated Carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 1(3), pp. 496-503.
- Cho, I.H. 1997. Adsorption characteristic of benzene, phenol and a mixture (benzene+phenol) on XAD-4 and coal char. *Environ. Eng. Res.* 2(3):201-205.
- Do, D.D. 1998. *Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press. London, England.
- Dogan, M., Ozdemir Y. dan Alkan, M. 2007. Adsorption Kinetics and Mechanism of Cationic Methyl Violet and Methylene Blue Dyes onto Sepiolite. *Dyes and Pigments*. Vol.75, pp.701-713.
- Ferreira, A.F.P., Hazeleger, M.C.M., Blik, A., Moulijn, J.A. 2008. Influence of Si/Al Ratio on Hexane Isomers Adsorption Equilibria. *Microporous and Mesoporous Materials*. 111 : 171-177.
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. dan Smith, D. 1960. Studies in Adsorption Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherm and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanism and In Measurement of Specific Surface Areas of Solids.
- Kashimova, D., Keil, F.J., Kholmatov, K. 2008. Alkanes in Zeolites – Molecular Simulations, Empirical Isotherms, Mixtures. *Journal of The University of Chemical Technology and Metallurgy*. 43(3) : 335-344.
- Mohan, D., Singh, K.O., Singh, G., Kumar, K. 2002. Removal of Dyes from Waste Water using Fly Ash, A Low Cost Adsorbent. *Ind.Eng.Chem.Rcs.* 41 : 3688-3695.
- Montagnaro, F., Santoro, L. 2009. Reuse of Coal Combustion Ashes as Dyes and Heavy Metal Adsorbents : Effect of Sieving and Demineralization on Waste

Properties and Adsorption Capacity. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 150, pp. 174-180.

Oscik, J. dan Cooper. 1982. *Adsorption*. John Wiley and Sons. New York.

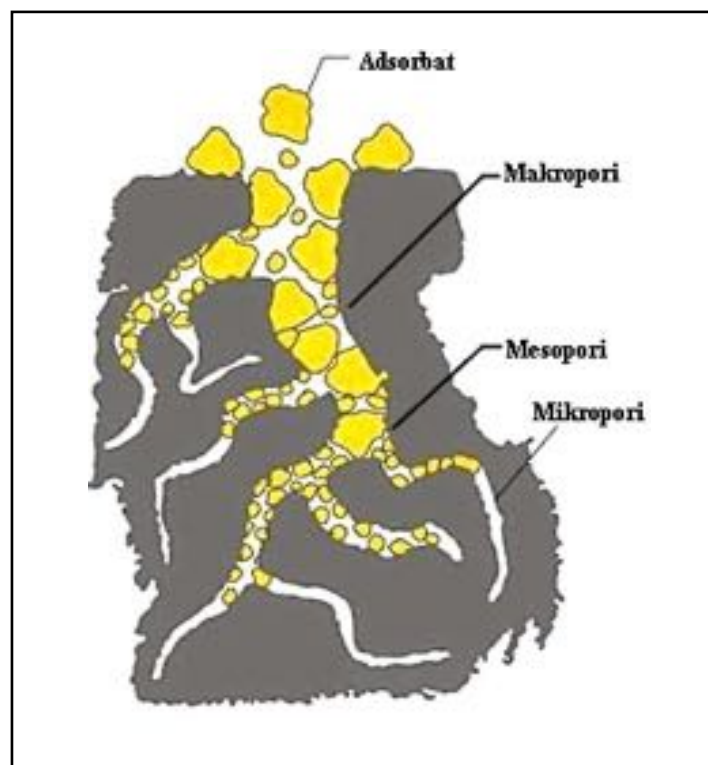
Potgieter, J.H., Bada, S.O., Vermaak, S.S.P. 2009. Adsorptive removal of various phenols from water by south african coal fly ash. *Water S.A.* 35:89-96.

Ricou, P., Hequet, V., Lecuyer, I., Le Cloirec, P. 1999. Influence of Operating Condition on Heavy Metal Cation Removal by Fly Ash in Aqueous Solution. International Ash Utilization Symposium. University of Kentucky.

Woolard, C.D., Petrus, K., Horst, M.V.D. 2000. The Use of a Modified Fly Ash as an Adsorbent for Lead. *Water SA*. 26(4) : 531 – 536.

## 1. Pengertian Adsorben

Adsorben merupakan material yang digunakan untuk menjerap molekul adsorbat dalam proses adsorpsi. Adsorben yang baik harus memenuhi tiga syarat, yaitu mempunyai pori, rongga dan/atau situs aktif. Dalam kapasitasnya sebagai material berpori, adsorben harus mempunyai makropori sebagai sarana transportasi molekul adsorbat dari larutan ke dalam interior adsorben dan mikropori sebagai tempat menempelnya adsorbat pada adsorben. Pada adsorpsi fisik, semakin banyak jumlah mikroporinya maka adsorben itu semakin bagus karena luas permukaan spesifiknya semakin besar. Sementara itu, keberadaan situs aktif berhubungan



**Gambar 2.1.** Penampang pori adsorben  
(Sumber : Critenden dkk., 1998)

dengan adsorpsi kimia, yaitu adsorpsi yang terjadi karena adanya ikatan kimia, baik elektrostatis, maupun kovalen. Dalam hal ini, pH mempunyai pengaruh besar terhadap kapasitas adsorpsi karena dengan adanya konsentrasi ion  $H^+$  yang tinggi dalam larutan, pada umumnya akan mengubah struktur situs aktif dalam adsorben. Sehubungan dengan hal tersebut, maka karakterisasi suatu adsorben dilakukan terhadap luas permukaan, ukuran pori dan porositas, gugus fungsi serta morfologi permukaan.

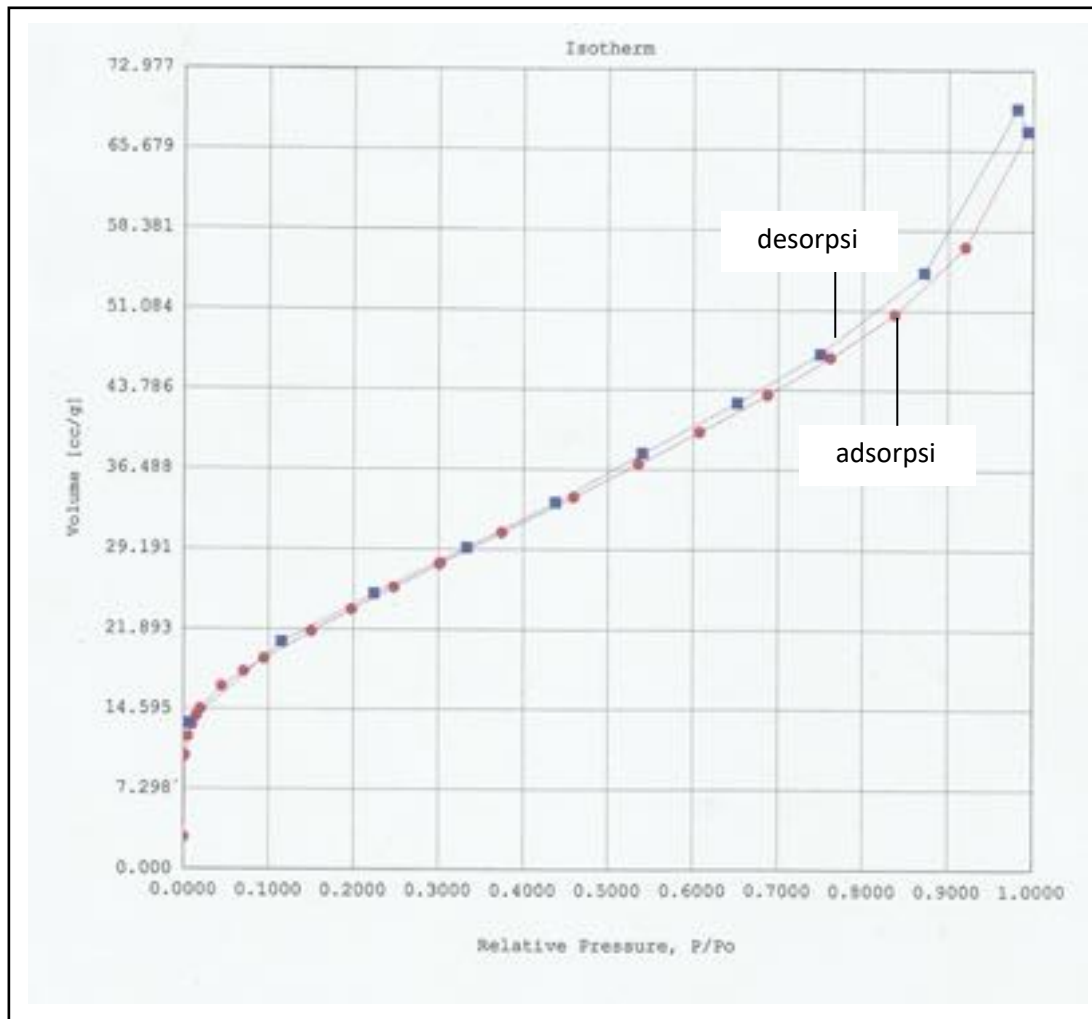
## 2. Karakterisasi Adsorben

### a. Luas Permukaan

Luas permukaan adalah total area permukaan adsorben yang meliputi permukaan eksternal dan internal yaitu dinding pori, yang diukur melalui metode tertentu. Pada adsorpsi fisik, luas permukaan ini merupakan variabel yang sangat penting dimana semakin besar luas permukaan maka kemampuan adsorben dalam menjerap molekul adsorbat akan semakin besar. Analisis luas permukaan suatu adsorben pada umumnya menggunakan *surface area and pore size analyzer* yang didasarkan pada metode adsorpsi gas dan pada umumnya digunakan nitrogen dengan luas proyeksi satu molekulnya  $16,2 \text{ \AA}$ .

Sebelum proses adsorpsi untuk pengukuran luas permukaan dilakukan, sampel padatan di dalam *sample cell* dibersihkan dari kontaminan dengan cara pemanasan dan pemvakuman. Padatan kemudian didinginkan sampai suhu beku dengan kondisi tetap dalam keadaan vakum. Proses adsorpsi dimulai dengan mengalirkan adsorbat (biasanya nitrogen) secara inkremental ke dalam *sample cell*. Setiap inkremen pengaliran, sistem dibiarkan hingga setimbang dan jumlah gas yang terjerap dihitung. Jumlah gas yang terjerap pada tiap tekanan adsorpsi tersebut akan membentuk kurva kesetimbangan adsorpsi. Data kesetimbangan adsorpsi yang diperoleh pada umumnya dalam bentuk  $P/P^0$  versus  $V$ . Analisis luas permukaan dilakukan pada daerah monolayer yaitu pada  $P/P^0$  0,05-0,35, namun analisis luas permukaan ini dapat dilakukan secara simultan dengan analisis distribusi ukuran pori, dengan meningkatkan  $P/P^0$  hingga 0,99 dan kemudian menurunkan kembali  $P/P^0$  secara bertahap sehingga terjadi desorpsi. Contoh kurva adsorpsi-desorpsi

dapat dilihat pada Gambar 2.2.

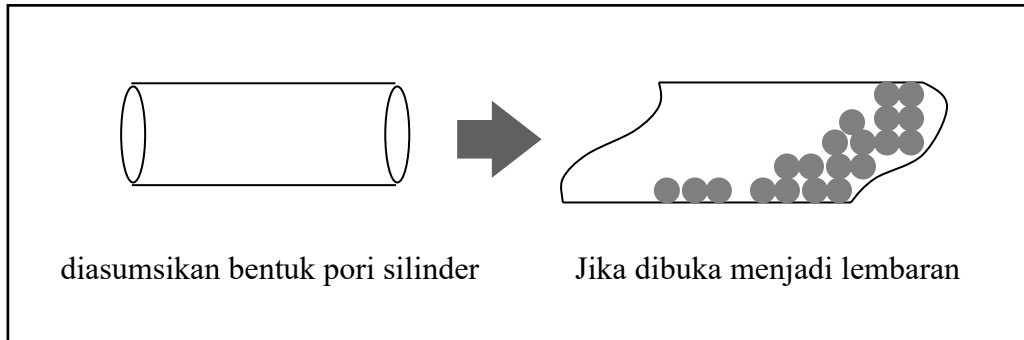


**Gambar 2.2.** Kurva adsorpsi-desorpsi abu layang hasil reaksi dengan NaOH  
*Dianalisis menggunakan adsorpsi nitrogen pada 77,35 K*  
*(Quantachrome NOVA 1200)*

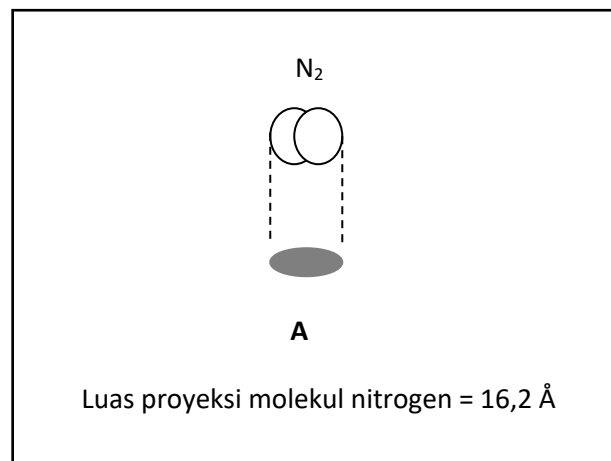
Perhitungan luas permukaan spesifik pada umumnya menggunakan metode Brunauer Emmet Teller (BET) dengan tahapan sebagai berikut.

1. Pori diasumsikan berbentuk silinder. Bidang lembaran tersebut kemudian ditempel dengan molekul nitrogen secara merata, hingga memenuhi bidang tanpa ada molekul yang menumpuk (monolayer). Jika jumlah molekul nitrogen

yang memenuhi bidang tersebut  $n$  dan luas proyeksi molekul nitrogen  $A$ , maka luas bidang adalah  $n.A$ , dengan asumsi celah antar molekul diabaikan.



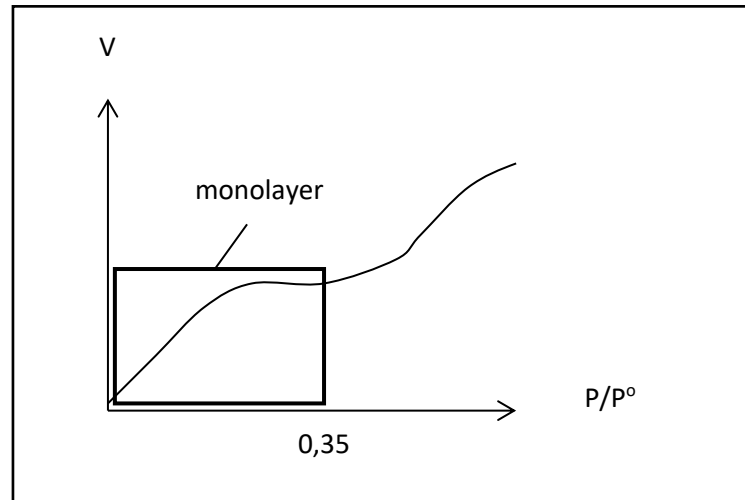
**Gambar 2.3.** Asumsi bentuk pori pada metode BET



**Gambar 2.4.** Luas proyeksi nitrogen

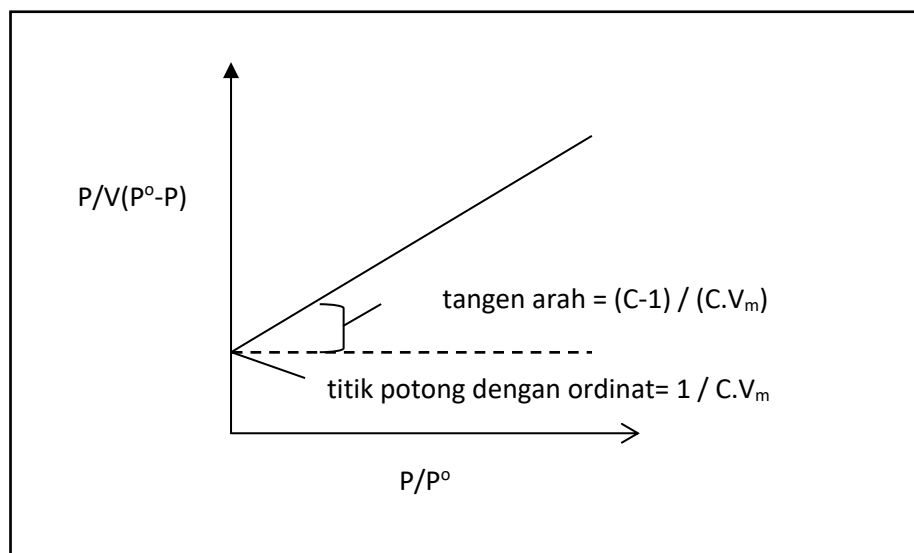
2. Proses adsorpsi dimulai dengan mengalirkan adsorbat (pada umumnya nitrogen) secara inkremental ke dalam sample cell. Setiap inkremen pengaliran, sistem dibiarkan sampai setimbang dan banyaknya gas yang terserap dihitung. Jika tekanan adsorbat mula-mula  $P_1$  dan suhunya  $T$  serta volume reservoir  $V_1$  maka mol adsorbat  $n_1 = P_1.V_1 / R.T$ .
3. Jika setelah proses adsorpsi tekanan gas turun menjadi  $P_2$  maka mol gas yang tersisa  $n_2 = P_2.V_2 / R.T$  sehingga adsorbat yang terserap  $n_1 - n_2$ . Banyaknya gas yang terserap pada tiap tekanan adsorpsi akan membentuk kurva kesetimbangan

adsorpsi. Data kesetimbangan adsorpsi yang diperoleh pada umumnya dalam bentuk  $P/P^0$  versus  $V$ .



**Gambar 2.5.** Data kesetimbangan adsorpsi dianalisis pada daerah monolayer

4. Untuk menghitung luas permukaan, data dianalisis pada daerah monolayer yaitu pada  $P/P^0$  0,05-0,35. Jika dibuat hubungan  $P/V(P^0-P)$  dengan  $P/P^0$  sesuai persamaan (2.1), maka diperoleh tangen arah  $(C - 1)/C V_m$  dan titik potong dengan ordinat  $1/C \cdot V_m$



**Gambar 2.6.** Linieritas persamaan BET



$$\frac{P}{V(P^o-P)} = \frac{1}{C V_m} + \left(\frac{C-1}{C V_m}\right) \left(\frac{P}{P^o}\right) \quad (2.1)$$

dengan :

$V$  = gas yang teradsorpsi pada permukaan adsorben pada kesetimbangan

$V_m$  = volume adsorbat (gas) satu layer pada permukaan adsorben

$P$  = tekanan adsorbat (gas) pada kesetimbangan

$P^o$  = tekanan uap adsorbat

$C$  = konstanta BET

5. Berdasarkan nilai tangen arah dan titik potong dengan ordinat tersebut, dapat dihitung nilai  $V_m$ . Jumlah molekul adsorbat yang diperlukan untuk membentuk suatu lapisan monolayer pada permukaan padatan ( $n$ ) dihitung menggunakan rumus  $n = P.V_m / R.T$  dengan  $P$  adalah tekanan (atm),  $R$  adalah nilai tetapan gas yaitu 82,057 atm.cc/mol.K dan  $T$  adalah suhu (K). Jika jumlah molekul adsorbat diketahui, maka luas permukaan padatan,  $Sp.A$  (m<sup>2</sup>/g), yaitu luas proyeksi satu molekul N<sub>2</sub> dikalikan jumlah molekul dalam satu lapisan monolayer tersebut juga dapat diketahui.

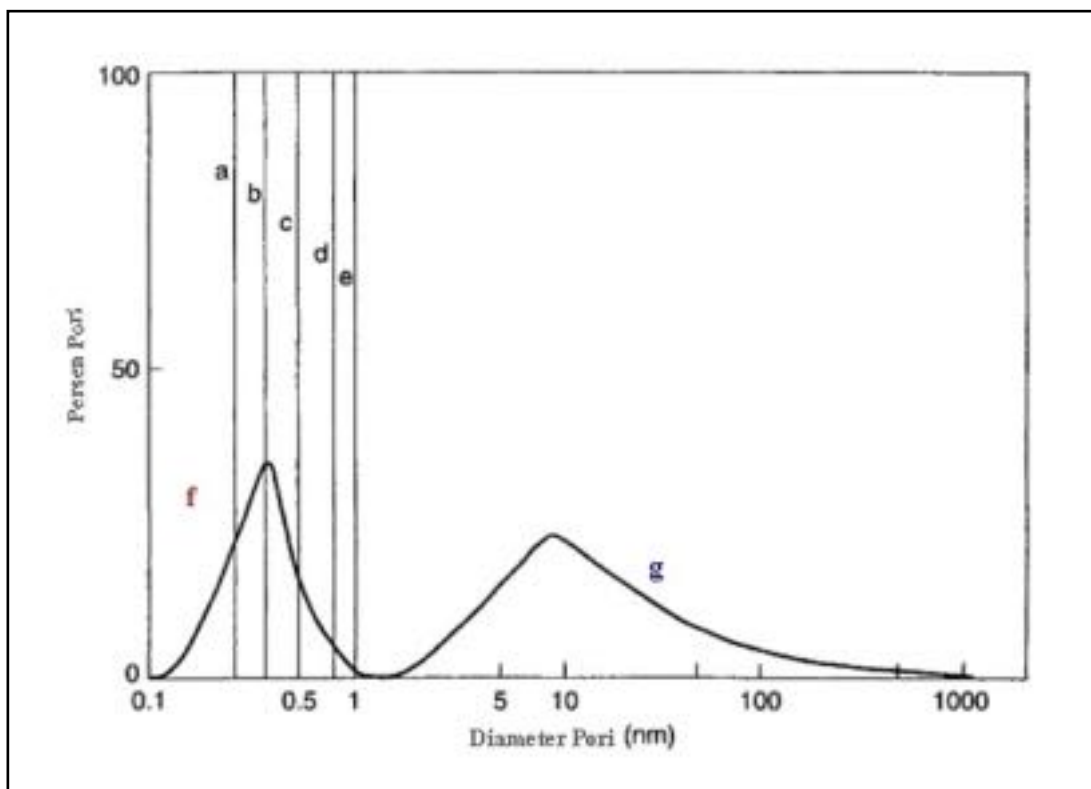
$$Sp.A = \frac{n.N.A}{m} \quad (2.2)$$

dengan  $N$  adalah bilangan avogadro yaitu 6.10<sup>23</sup> molekul/mol,  $A$  adalah luas proyeksi satu molekul N<sub>2</sub> yaitu 16 Å/molekul dan  $m$  adalah massa adsorben (g).

#### **b. Distrbusi ukuran pori**

Adsorben yang baik harus memenuhi tiga syarat yaitu mempunyai pori, rongga dan atau situs aktif. Ukuran pori (biasanya dinyatakan sebagai lebar pori) merupakan jarak antara dua dinding pori. Ukuran pori dibedakan menjadi mikropori (diameter kurang dari 2 nm), mesopori (diameter 2-50 nm) dan makropori (diameter lebih dari 50 nm) (Do,1998). Dalam kapasitasnya sebagai material berpori, adsorben harus mempunyai makropori sebagai sarana transportasi molekul adsorbat dari larutan ke dalam interior adsorben dan mikropori sebagai tempat menempelnya adsorbat pada adsorben. Semakin banyak mikroporinya maka adsorben itu semakin

bagus karena luas permukaannya semakin besar. Hal ini sangat penting terutama pada adsorpsi yang bersifat fisik. Suatu adsorben pada umumnya mempunyai distribusi ukuran pori tertentu yang berpengaruh terhadap selektivitas adsorben dalam menjerap suatu molekul (Lowell dan Shields, 1984). Sementara, porositas menunjukkan perbandingan antara volume pori terhadap volume adsorben sebenarnya (Yang, 2003). Contoh distribusi ukuran pori pada beberapa material berpori dapat dilihat pada Gambar 2.7.



**Gambar 2.7.** Distribusi ukuran pori pada beberapa material berpori  
*a.zeolit 3A, b.zeolit 4A, c.zeolit 5A, d.zeolit 10X, e.zeolit 13X, f.saringan molekular karbon, g.karbon aktif (Sumber : Critenden dkk., 1998)*

Teknik pengukuran distribusi ukuran pori bermacam-macam, diantaranya *mercury porosimetry* dan adsorpsi nitrogen, namun pengukuran menggunakan adsorpsi nitrogen pada titik didih normal 77 K paling banyak digunakan karena lebih murah dan simultan dengan pengukuran luas permukaan BET (Brunauer Emmet

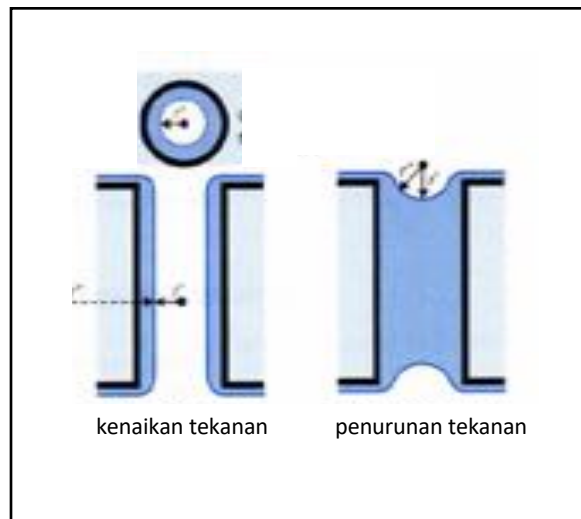
Teller). Diameter mesopori biasanya dihitung berdasarkan persamaan Kelvin yang menggunakan asumsi adsorpsi nitrogen 77 K pada pori berbentuk silinder. Metode lain untuk menghitung distribusi mesopori kebanyakan didasarkan pada persamaan Kelvin yang menggunakan prinsip kondensasi kapiler dengan beberapa modifikasi seperti metode Barret Joiner Halenda (BJH). Sementara untuk menentukan ukuran mikropori terdapat beberapa metode seperti metode Dollimore Radushkevich (DR) dan metode Horvath Kawazoe (HK) untuk pori berbentuk slit, metode Saito Foley (SF) untuk pori yang berbentuk silinder dan metode Cheng Yang (CY) untuk pori berbentuk bulat. Perbedaan menghitung *pore size distribution* untuk mikropori dan mesopori disebabkan adanya mekanisme adsorpsi yang berbeda, dimana pada mesopori terjadi *surface layering adsorption* sedangkan pada mikropori terjadi *filling micropore adsorption*. Dalam analisis distribusi ukuran pori menggunakan *surface area and pore size analyzer*, semua perhitungan telah dilakukan secara otomatis, hanya perlu memilih metode perhitungannya saja, menggunakan metode BJH, HK, DR atau yang lainnya tergantung pada ukuran pori dominan dalam padatan tersebut.

## 1. Metode Kelvin

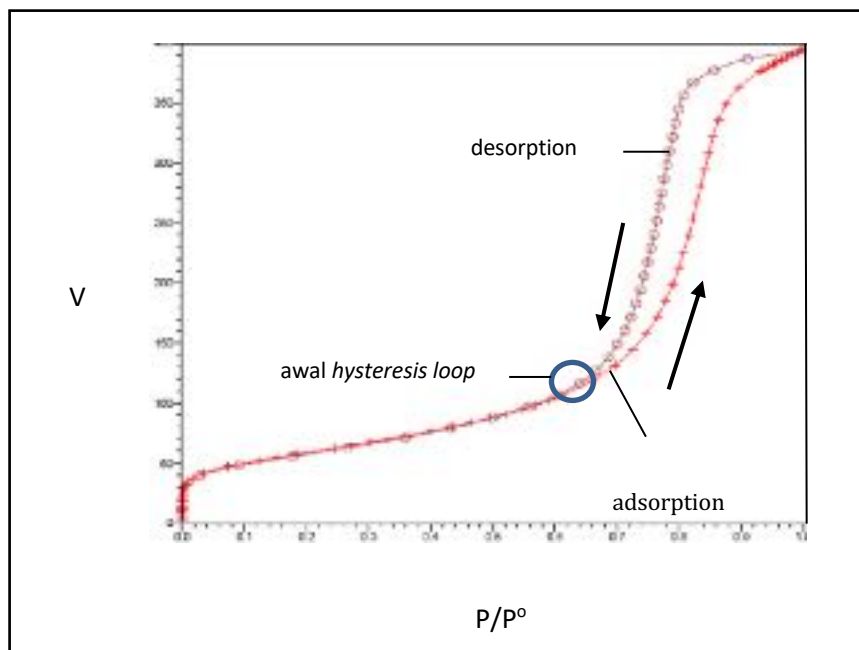
### a. Kondensasi kapiler

Dari beberapa persamaan isotherm adsorpsi pada material padatan berpori, persamaan Brunaur Emmet Teller, BET merupakan persamaan yang paling populer untuk menentukan luas permukaan, dimana validitasnya berada pada range 0,05-0,35. Adsorpsi melebihi range ini akan menyebabkan mesopori berisi adsorbat cair karena adanya kondensasi yang terjadi akibat tekanan uap melebihi tekanan uap kesetimbangan dengan padatan berpori (lihat Gambar 2.8). Kelvin menyatakan bahwa tekanan kesetimbangan ( $P$ ) lebih rendah daripada tekanan uapnya ( $P^0$ ), dengan demikian, kondensasi akan terjadi pada  $P/P^0 < 1$ . Fenomena terjadinya kondensasi kapiler ini dapat digunakan sebagai dasar untuk menentukan ukuran mesopori melalui persamaan Kelvin, yang mengambil asumsi pori berbentuk silinder untuk adsorpsi nitrogen pada 77 K. Tipe kurva isotherm dari material berpori biasanya ditunjukkan oleh sebuah *hysteresis* yang terbentuk pada range tekanan dimana kondensasi kapiler terjadi (lihat Gambar 2.9), yaitu antara 0,35-0,99.

Awal *hysteresis loop* mengindikasikan dimulainya mekanisme kondensasi kapiler. Kurva desorpsi selalu berada di atas kurva adsorpsi. Hal ini mengindikasikan bahwa adsorbat didesorpsi dari material berpori pada tekanan yang lebih rendah daripada tekanan yang dibutuhkan untuk adsorpsinya. Perubahan energi bebas pada evaporasi yang terjadi saat desorpsi, merupakan diferensial volume cairan yang sebanding dengan perubahan luas permukaan dikalikan tegangan muka.



**Gambar 2.8.** Mekanisme kondensasi kapiler



**Gambar 2.9.** Isoterm adsorpsi pada material padatan

$$n \cdot \Delta G = -n \cdot R_g \cdot T \cdot \ln \frac{P}{P^o} = (2\pi r d) \sigma \cdot \cos \theta \quad (2.3)$$

$$n = \frac{dV}{V_M} = \frac{\pi r^2 dl}{V_M} \quad (2.4)$$

dengan :

$n$  = jumlah mol adsorbat pada pori yang panjangnya  $dl$  dan jari-jari  $r$

$P^o$  = tekanan uap fasa ruah

$\sigma$  = tegangan muka

$\theta$  = sudut kontak

$V_M$  = volume molar cairan

Tekanan dimana cairan akan mengembun dalam pori dengan jari-jari  $r$  merupakan kombinasi persamaan (2.3) dan (2.4), yang sering disebut sebagai persamaan Kelvin sebagai berikut.

$$\frac{P}{P^o} = \exp \left[ - \frac{2\sigma \cdot \cos \theta \cdot V_M}{R_g \cdot T} \frac{1}{r} \right] \quad (2.5)$$

Persamaan (2.5) menjelaskan bahwa untuk sebuah kapiler dengan jari-jari  $r$ , tekanan dimana adsorbat mengembun atau menguap lebih kecil daripada tekanan uap fase ruah,  $P^o$ . Jika pori sangat besar maka :

$$r \gg \frac{2\sigma \cdot \cos \theta \cdot V_M}{R_g \cdot T} \quad (2.6)$$

Tekanan dimana adsorbat mengembun atau menguap sebanding dengan tekanan uap cairan,  $P/P^o = 1$ . Di sisi lain, untuk pori dengan jari-jari  $r$ , cairan akan terbentuk pada tekanan  $P/P^o < 1$ . Mekanisme ini benar jika pengisian dan pengosongan pori mengikuti mekanisme vertikal, yang mana spesies dikeluarkan dari pori secara vertikal. Hal ini sesuai untuk desorpsi, ketika pori awalnya berisi cairan dan cairan diuapkan secara vertikal.

#### b. Generalisasi persamaan Kelvin

Persamaan Kelvin kemudian digeneralisasi oleh Everett sebagai berikut.

$$\frac{P}{P_0} = \exp \left[ - \frac{2\sigma V_M}{R_g T} \frac{1}{r_m} \right] \quad (2.7)$$

dengan :

$$\frac{2}{r_m} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (2.8)$$

dimana :

$\sigma$  = tegangan muka

$V_M$  = volume molar cairan

$r_m$  = jari-jari rata-rata yang dinyatakan sebagai :

$r_1, r_2$  = jari-jari utama pada kurva interface.

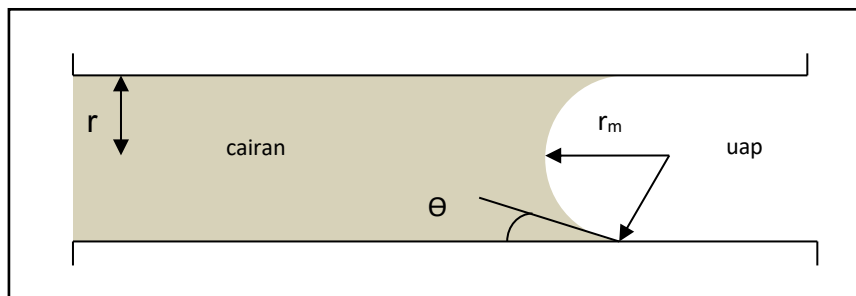
Untuk menerapkan kondensasi kapiler pada siklus adsorpsi dan desorpsi, kita perlu mempertimbangkan keberadaan cairan di pori selama desorpsi dan adsorpsi. Selama penguapan (desorpsi), adsorbat mulai menguap dari meniscus cairan, mengambil bentuk hemispherical yang mempunyai sudut kontak  $\theta$  (lihat Gambar 2.10 dan 2.11). Jari-jari hemispherical  $r_m$  mempunyai hubungan dengan jari-jari pori:

$$r_m = \frac{r}{\cos \theta} \quad (2.9)$$

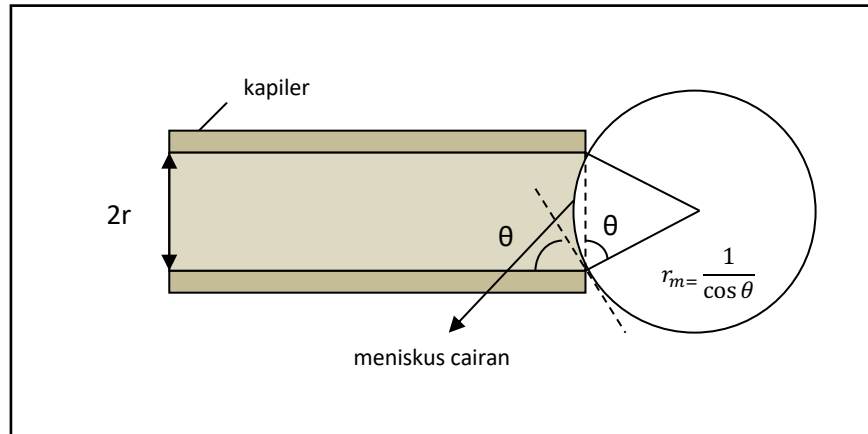
dimana :

$$r_m = 2r \quad (2.10)$$

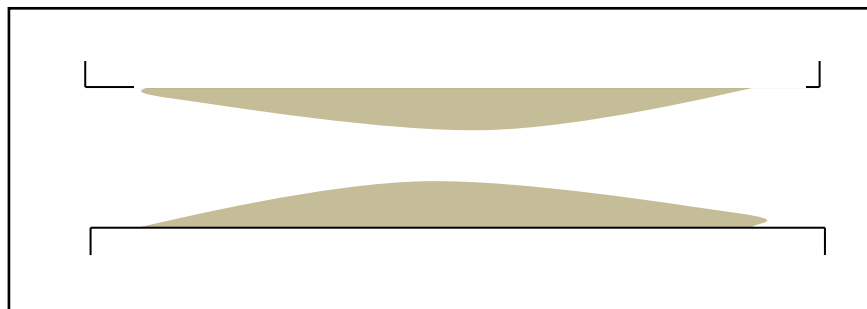
Sementara, untuk adsorpsi cairan dibentuk melalui layer-layer permukaan. Pada permulaan kondensasi pada sebuah pori berisi uap (pengisian radial lebih baik daripada pengisian vertikal), meniscus mengambil bentuk silinder seperti ditunjukkan pada gambar 2.12.



**Gambar 2.10.** Penguapan cairan dari pori dengan jari-jari r



**Gambar 2.11.** Skema meniskus hemispherical



**Gambar 2.12.** Pengisian pori selama siklus adsorpsi

Substitusi persamaan (2.10) ke persamaan (2.7) menghasilkan :

$$\frac{P}{P_0} = \exp \left[ - \frac{\sigma \cdot V_M}{R_g \cdot T} \frac{1}{r} \right] \quad (2.11)$$

Persamaan (2.11) ini merupakan persamaan kondensasi kapiler pada sistem adsorpsi pada media berpori dan dapat digunakan sebagai dasar analisis Cohan.

### c. Analisis Cohan

Analisis Cohan didasarkan pada pemikiran Foster (1934) bahwa *hysteresis* pada adsorpsi merupakan bentuk dari kondensasi dalam kapiler. Untuk adsorpsi, hal ini lebih terjadi secara radial daripada vertikal sebagaimana pada desorpsi, sehingga ketika kondensasi pada layer pertama terjadi, jari-jari efektif,  $r$  akan menurun. Jika

sejumlah kecil cairan,  $dV = 2\pi rL.dr$  berpindah dari fase ruah ke dalam kapiler maka terjadi penurunan surface area,  $dS = 2\pi L.dr$  (lihat Gambar 2.13). Karenanya, perubahan energi permukaan sebanding dengan penurunan luas permukaan dikalikan tegangan permukaannya :

$$- 2\pi L\sigma.dr \quad (2.12)$$

Persamaan ini sebanding dengan perubahan energi bebas, dalam hubungannya dengan perpindahan isothermal cairan dari fasa ruah ke dalam kapiler.

$$\Delta F = dn (G_r - G_o) = -2\pi L\sigma.dr \quad (2.13)$$

Jika  $V_M$  adalah volume molar maka jumlah mol cairan yang berpindah,  $dn$  adalah :

$$dn = \frac{dV}{V_M} = \frac{2\pi rL.dr}{V_M} \quad (2.14)$$

Perubahan energi bebas antara annular film dengan cairan fasa ruah per unit jumlah mol :

$$G_r - G_o = R_g.T.\ln \frac{P_r}{P_o} \quad (2.15)$$

dengan  $P_r$  adalah tekanan uap film dan  $P_o$  adalah tekanan uap cairan fasa ruah. Substitusi persamaan (2.14), (2.15) ke persamaan (2.13) memberikan persamaan (2.16) yang menggambarkan hubungan antara tekanan uap film dalam hubungannya dengan tekanan uap cairan fasa ruah dan jari-jari kapiler.

$$\frac{P_{ads}}{P_o} = \exp \left[ -\frac{\sigma.V_M}{r.R_g.T} \right] \quad (2.16)$$

Persamaan ini merupakan persamaan kondensasi kapiler untuk kurva adsorpsi. Sedangkan pengosongan pori yang terjadi selama desorpsi diberikan oleh persamaan klasik Kelvin :

$$\frac{P_{des}}{P_o} = \exp \left[ -\frac{2\sigma.V_M}{r'.R_g.T} \right] \quad (2.17)$$

dengan  $r'$  adalah jari-jari meniscus,  $r' = \frac{r}{\cos \theta}$  , dimana  $\theta$  adalah sudut kontak. Jika

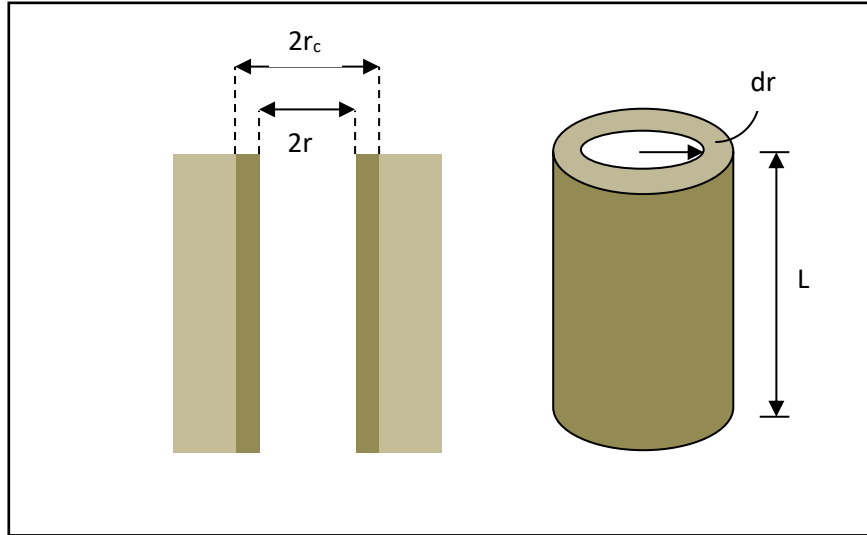


dibandingkan persamaan (2.16) dan (2.17) pada  $\theta = 0^\circ$  maka diperoleh :

$$P^2_{ads} = P_o \cdot P_{des} \quad (2.18)$$

atau :

$$\left[ \frac{P_{ads}}{P_o} \right]^2 = \frac{P_{des}}{P_o} \quad (2.19)$$



**Gambar 2.13.** Pengisian secara radial pada pori silinder

d. *Perhitungan distribusi ukuran pori*

**1. Dengan asumsi tanpa pembentukan adsorbed layer**

Dari uraian di atas dapat diketahui bahwa masing-masing pori dengan jari-jari  $r$  mempunyai ambang batas tekanan untuk kondensasi dan untuk evaporasi. Hal ini merupakan dasar untuk menentukan ukuran pori dan distribusinya. Selama siklus adsorpsi, pengisian pori dengan adsorbat secara radial, menurut jari-jari lingkaran dan oleh sebab itu, kenaikan jumlah zat teradsorpsi versus tekanan adalah secara bertahap. Sesudah pori diisi dan ketika tekanan berkurang, cairan dalam pori akan tinggal sampai tekanan dalam fasa gas menjangkau tekanan penguapan seperti ditunjukkan oleh persamaan (2.17), yang mana cairan akan segera menguap meninggalkan zat teradsorpsi layer. Jika tekanan berkurang lebih lanjut, jumlah zat teradsorpsi akan berkurang dan hubungan antara jumlah yang teradsorpsi dengan

tekanan ditentukan oleh kesetimbangan dua fasa, misalnya persamaan BET. Berdasarkan pengetahuan tekanan kondensasi dari cabang desorpsi titik A (lihat Gambar 2.9), radius pori kemudian dihitung dari persamaan Kelvin (persamaan 2.5) dengan asumsi  $V_M$ , sudut kontak dan tegangan muka diketahui, sehingga dengan sedikit modifikasi diperoleh :

$$r = \frac{2\sigma \cdot V_M \cdot \cos \theta}{R_g \cdot T} \left[ \ln \left( \frac{P_0}{P_{des}} \right)^{-1} \right] \quad (2.20)$$

Sayangnya, kondisi ideal ini tidak pernah terjadi karena dalam prakteknya karena semua material padat berpori mempunyai suatu distribusi ukuran pori, dimana Kelvin kemudian menghitung distribusi ukuran pori dengan asumsi tidak ada *adsorbed layer* pada proses kondensasi kapiler pada pori berbentuk silinder.

Untuk menghitung distribusi pori, pertama-tama, dipertimbangkan sebuah material padat berpori bentuk silinder yang mempunyai distribusi volume pori,  $f(r)$  sehingga  $f(r) \cdot dr$  adalah volume pori yang mempunyai range jari-jari antara  $r$  dan  $r+dr$ . Untuk sebuah fase gas dengan tekanan  $P$ , ambang batas jari-jari dihitung melalui persamaan (2.16) untuk mekanisme kondensasi dan persamaan (2.17) untuk mekanisme evaporasi. Jika ambang batas jari-jari terbesar adalah  $r_k$ , maka :

$$V(P) = \int_0^{r_k(P)} f(r) dr \quad (2.21)$$

dengan :

$$r_k = \frac{2 V_M \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{R_g \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P_0}{P} \right)} \text{ untuk evaporasi} \quad (2.22)$$

dan :

$$r_k = \frac{V_M \cdot \sigma}{R_g \cdot T \cdot \ln \left( \frac{P_0}{P} \right)} \text{ untuk kondensasi} \quad (2.23)$$

Untuk sederhananya, limit terendah pada persamaan (2.21) dipilih 0.

### **Distribusi volume pori Maxwell**

Sebuah material berpori, diasumsikan mempunyai distribusi ukuran pori mengikuti persamaan Maxwell.

$$f(r) = \frac{V_s}{r_o} \left(\frac{r}{r_o}\right) \exp\left(-\frac{r}{r_o}\right) \quad (2.24)$$

dengan :

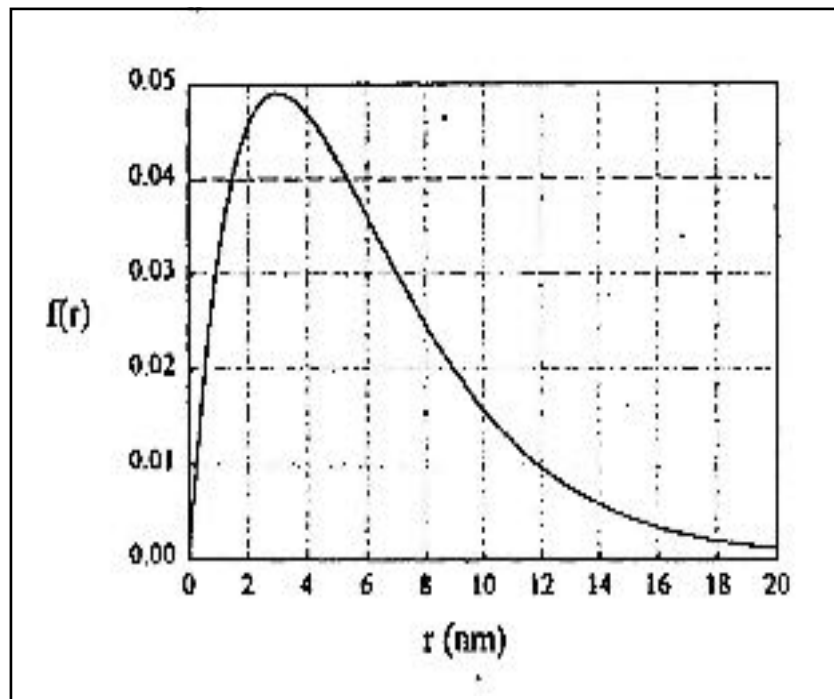
$V_s$  = volume pori total

$r_o$  = jari-jari karakteristik pori, dihitung dari persamaan (2.22) dan (2.23).

Untuk menghitung jumlah yang teradsorpsi digunakan persamaan :

$$V(P) = V_s \left[1 - \left(1 + \frac{rk}{r_o}\right) \exp\left(-\frac{rk}{r_o}\right)\right] \quad (2.25)$$

Sebagai contoh, jika diketahui  $V_s = 0,4$  cc/g dan  $r_o = 3$  nm maka grafik distribusi ukuran porinya ditunjukkan oleh Gambar 2.14 sedangkan grafik hubungan antara jumlah adsorbat ( $V$ ) versus tekanan ( $P$ ) dapat dilihat pada Gambar 2.15.



**Gambar 2.14.** Maxwellian pore size distribution

*Sumber : Do (1998)*

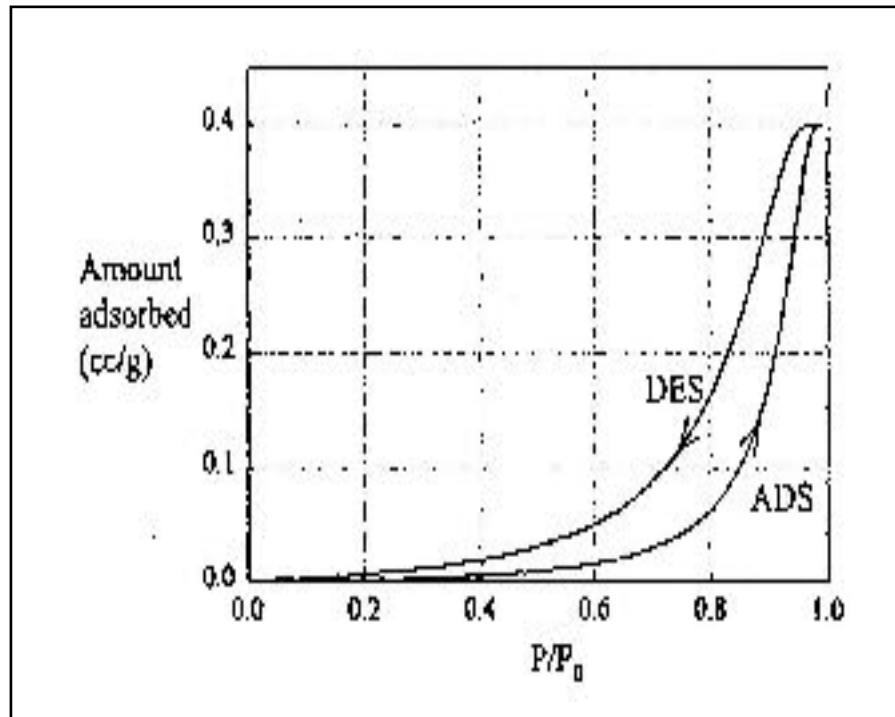
Contoh perhitungannya :

$$f(r) = \frac{V_s}{r_o} \left(\frac{r}{r_o}\right) \exp\left(-\frac{r}{r_o}\right)$$

$$f(r) = \frac{0,4}{3} \left(\frac{r}{3}\right) \exp\left(-\frac{r}{3}\right)$$

Untuk  $r = 3$  :

$$f(r) = \frac{0,4}{3} \left(\frac{3}{3}\right) \exp\left(-\frac{3}{3}\right) = 0,05$$



**Gambar 2.15.** Hubungan jumlah yang teradsorpsi ( $V$ ) versus tekanan ( $P$ ) distribusi Maxwell (Sumber : Do, 1998)

Dengan cara yang sama, dihitung untuk semua harga  $r$  dari 0 hingga limit teratas batas mesopori, yaitu 25 nm, kemudian dibuat hubungan  $f(r)$  versus jari-jari,  $r$ .

### **Distribusi volume pori Gamma**

Distribusi Maxwell tidak terlalu banyak digunakan karena tidak cukup fleksibel untuk menggambarkan distribusi pori beberapa material berpori karena ukuran pori rata-rata hanya dikontrol oleh satu parameter,  $r_0$ . Gamma *pore distribution* menggambarkan bentuk distribusi yang lebih fleksibel.

$$f(r) = V_s \cdot \frac{\alpha^{p+1}}{\Gamma(p+1)} r^p \cdot e^{-\alpha r} \quad (2.26)$$

dengan :

$\Gamma(\bullet)$  = fungsi gamma,  $\Gamma(k) = (k-1)!$

$V_s$  = volume pori total

$\alpha, p$  = parameter struktur pori

Distribusi ini mempunyai nilai rata-rata dan dispersi :

$$\bar{r} = \frac{p+1}{\alpha} \quad (2.27)$$

$$\sigma = \frac{\sqrt{p+1}}{\alpha} \quad (2.28)$$

Jumlah zat teradsorpsi dapat dihitung melalui persamaan :

$$V(P) = V_s \frac{\Gamma(p+1, \alpha r k)}{\Gamma(p+1)} \quad (2.29)$$

Sebagai contoh, jika diketahui  $V_s = 0,5$  cc/g,  $p = 3$  dan  $\alpha = 2$  nm<sup>-1</sup> maka kurva distribusinya dapat dilihat pada Gambar 2.16 sedangkan jumlah adsorbat dan tekanan dapat dilihat pada Gambar 2.17.

Contoh perhitungannya :

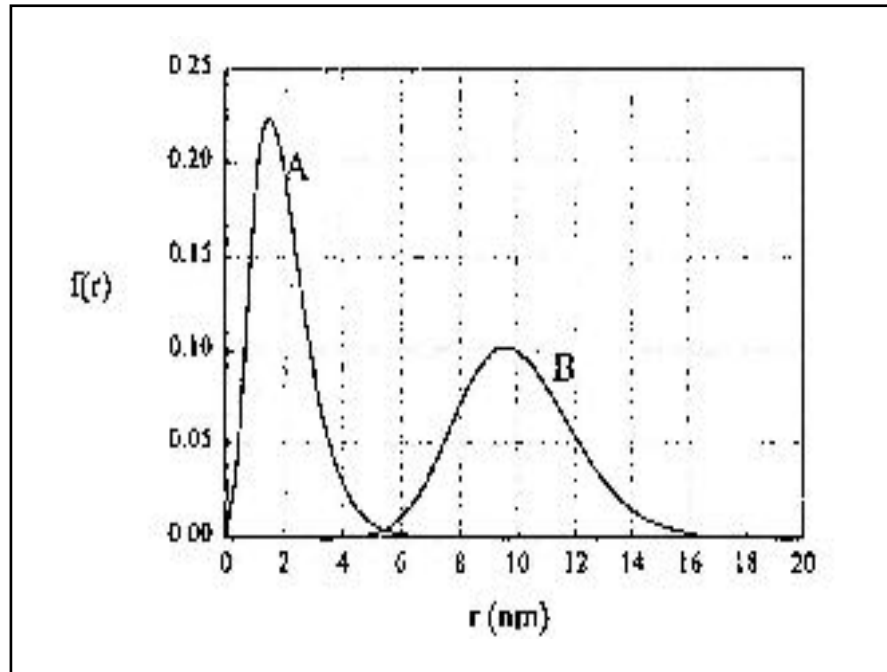
$$\bar{r} = \frac{p+1}{\alpha} = \frac{3+1}{2} = 2 \text{ nm}$$

$$f(r) = V_s \cdot \frac{\alpha^{p+1}}{\Gamma(p+1)} r^p \cdot e^{-\alpha r}$$

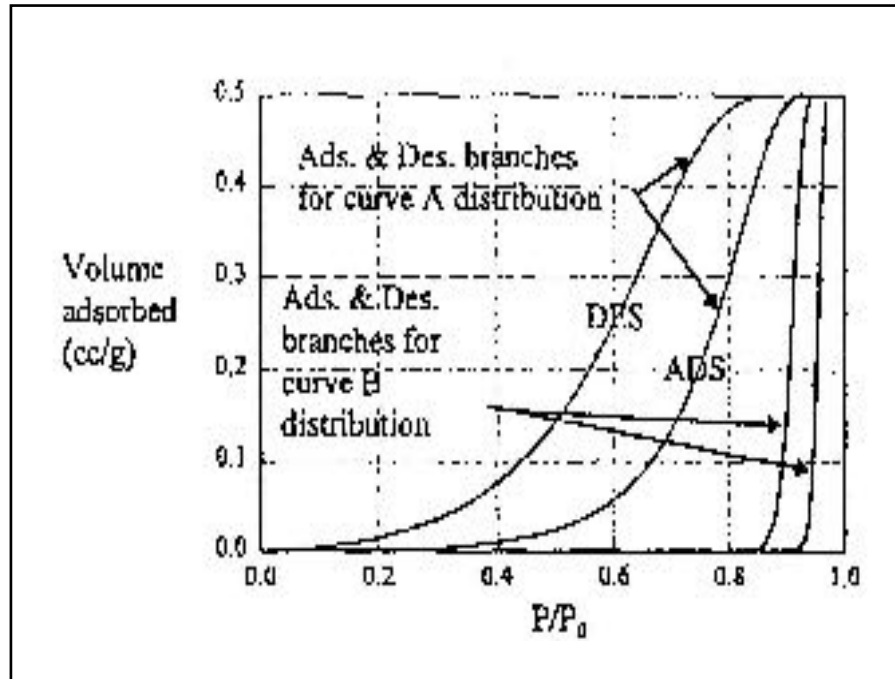
$$f(r) = 0,5 \cdot \frac{2^4}{\Gamma(4)} r^3 \cdot e^{-2r}$$

$$f(2) = 0,5 \cdot \frac{2^4}{4!} 2^3 \cdot e^{-4} = 0,19$$

Dengan cara yang sama, dihitung untuk semua harga  $r$  dari 0 hingga limit teratas batas mesopori, yaitu 25 nm, kemudian dibuat hubungan  $f(r)$  versus jari-jari,  $r$ .



**Gambar 2.16.** Gamma pore size distribution  
(Sumber : Do, 1998)



**Gambar 2.17.** Hubungan jumlah teradsorpsi ( $V$ ) versus tekanan ( $P$ ) distribusi Gamma (Sumber : Do, 1998)

## 2. Dengan asumsi terjadi pembentukan adsorbed layer

Pembahasan bagian ini dititikberatkan pada terjadinya adsorpsi multilayer yang diikuti kondensasi, dimana terjadi *adsorbed layer* yang akan bertambah tebal dengan naiknya tekanan. Kenaikan *adsorbed layer* ini akan membuat jari-jari efektif semakin kecil, dan ini membuat kondensasi kapiler terjadi dengan segera, tidak seperti pada kasus adsorpsi tanpa *adsorbed layer* yang sudah dibahas sebelumnya.

Jika kita mengambil ' $t$ ' untuk menyatakan *statistical thickness* dari zat teradsorpsi layer yang merupakan fungsi tekanan, maka jari-jari efektif pada saat kondensasi adalah :

$$r_k = r - t \quad (2.30)$$

dengan  $r_k$  adalah jari-jari Kelvin dan  $r$  adalah jari-jari sebenarnya. Jika dari persamaan BET diketahui :

$$t \text{ (nm)} = \frac{V}{V_m} \cdot \sigma \quad (2.31)$$

dengan  $\sigma$  adalah ketebalan 1 layer, maka diperoleh persamaan (2.32) yang pada umumnya digunakan untuk meramalkan ketebalan film teradsorpsi sebagai fungsi tekanan pada adsorpsi nitrogen pada 77 K.

$$t \text{ (nm)} = 0,354 \left[ \frac{5}{\ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \right]^{1/3} \quad (2.32)$$

dimana 0,354 nm adalah ketebalan 1 molekul nitrogen sehingga jari-jari Kelvin,  $r_k$  pada persamaan (2.22) dan (2.23) menjadi :

$$r_k = t + \frac{2 V_M \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{R_g \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \quad \text{untuk desorpsi} \quad (2.33)$$

$$r_k = t + \frac{V_M \cdot \sigma}{R_g \cdot T \cdot \ln\left(\frac{P_0}{P}\right)} \quad \text{untuk adsorpsi} \quad (2.34)$$

dan distribusi volume pori :

$$V(P) = \int_0^{r(P)} f(r) dr + t \int_{r(P)}^{r \max} \frac{2f(r)}{r} dr \quad (2.35)$$

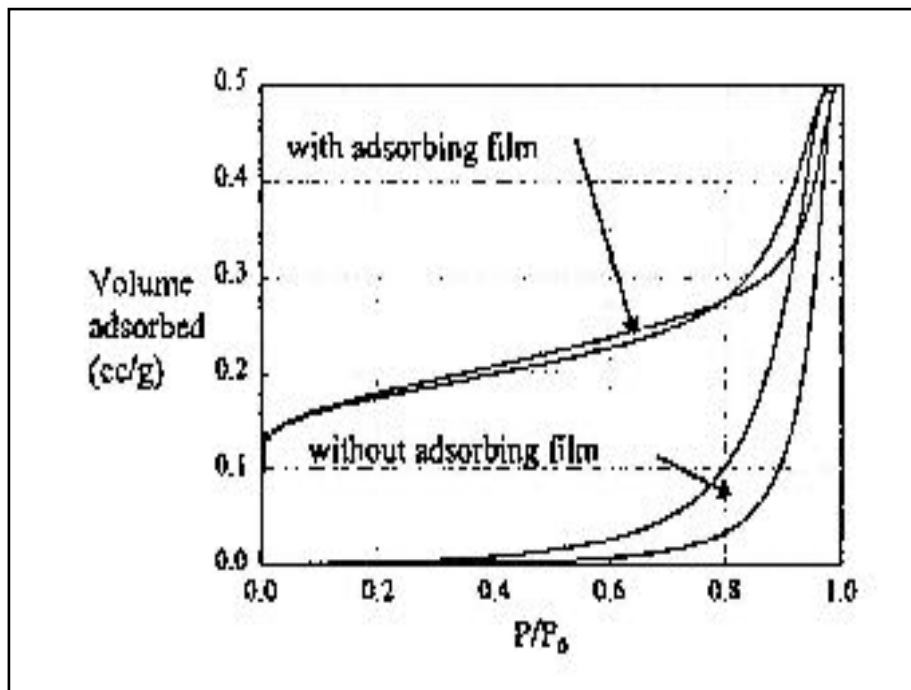
Persamaan di atas mengambil asumsi pori berbentuk silinder dan ketebalan film tidak tergantung jari-jari pori. Faktor  $(2/r)$  adalah luas permukaan per unit volume kosong sedangkan  $r \max$  biasanya diambil limit teratas range mesopori,  $r \max = 25$  nm. Luas permukaan dapat dihitung dengan persamaan (2.36).

$$S_g = \int_0^{r \max} \frac{2f(r)}{r} dr \quad (2.36)$$

### Distribusi volume pori Maxwell

Distribusi volume pori Maxwellian dinyatakan sebagai :

$$V(P) = V_s \left\{ \left[ 1 - \left( 1 + \frac{r}{r_0} \right) \exp \left( - \frac{r}{r_0} \right) \right] + \frac{2t}{r_0} \left[ \exp \left( - \frac{r}{r_0} \right) - \exp \left( - \frac{r \max}{r_0} \right) \right] \right\} \quad (2.37)$$



**Gambar 2.18.** Hubungan jumlah zat teradsorpsi versus penurunan tekanan  
(Sumber : Do, 1998)



dimana  $t$  diberikan oleh persamaan (2.32). Untuk  $r_o = 5$  nm dan  $r_{max} = 25$  nm, maka kurva jumlah teradsorpsi versus penurunan tekanan ditunjukkan pada Gambar 2.18 sedangkan untuk kurva distribusi ukuran pori dapat dibuat dengan absis  $r$  dan ordinat  $V(P)$ .

## 2. Metode Barret-Joyner-Halenda (BJH)

Metode ini menggunakan pendekatan bahwa adsorpsi dalam pori melalui mekanisme sebagai berikut :

1. Pembentukan *adsorbed layer* pada dinding pori.
2. Kondensasi adsorbat di dalam pori.
3. Semua pori pada akhirnya terisi cairan.

Pada tekanan relatif  $P/P^o$  tertentu, semua pori akan berisi cairan dan proses desorpsi merupakan evaporasi cairan dalam pori yang diikuti oleh penurunan ketebalan *adsorbed film*. Pori besar dengan jari-jari  $r_p$  mempunyai *adsorbed layer* molekul nitrogen (*thickness*) dengan ketebalan  $t$ . Di sisi dalam dari *thickness* ini ada kapiler dengan jari-jari  $r_k$  yang akan terevaporasi pada tekanan relatif  $P/P^o$  yang lebih rendah. Jika tekanan relatif diturunkan dari  $(P/P^o)_1$  ke  $(P/P^o)_2$  maka sejumlah volume ( $V_{liq}$ ) akan didesorpsi dari permukaan.  $V_{liq}$  tidak hanya menyatakan volume kondensat yang didesorpsi dari pori dengan jari-jari  $r_k$  tetapi juga penurunan ketebalan *adsorbed layer* ( $\Delta t$ ). Volume pori dinyatakan dalam persamaan (2.38) sedangkan volume cairan yang terdesorpsi dinyatakan dalam persamaan (2.39). Eliminasi kedua persamaan tersebut akan menghasilkan persamaan (2.40). Persamaan inilah yang selanjutnya digunakan untuk menghitung distribusi pori.

$$V_p = \pi \overline{r_p^2} l_p \quad (2.38)$$

$$V_p = \pi \overline{r_k^2} l_p + \Delta t \Sigma S \quad (2.39)$$

$$V_p = \left[ \frac{\overline{r_p}}{\overline{r_k}} \right] [\Delta V_{liq} - (\Delta t \Sigma S)] cm^3 \quad (2.40)$$

dengan  $S$  adalah area yang ditunjukkan oleh pengosongan pori pada desorpsi adsorbat gas.

Jika diasumsikan semua pori dikosongkan dari kondensatnya selama penurunan tekanan relatif, maka jari-jari rata-rata  $\bar{r}_k$  dihitung dari persamaan (2.41) pada interval penurunan tekanan tahapan desorpsi. Jari-jari rata-rata untuk kapiler dihitung melalui persamaan (2.42).

$$r_k = \frac{-2 \sigma V_M}{R_g T \cdot \ln \left( \frac{P}{P_0} \right)} \quad (2.41)$$

$$\bar{r}_k = \bar{r}_p - t \quad (2.42)$$

dengan  $t$  adalah ketebalan *adsorbed layer* pada jari-jari rata-rata pada interval penurunan tekanan yang dihitung dari persamaan :

$$t(A) = 3,54 \left[ \frac{5}{2,303 \log \left( \frac{P_0}{P} \right)} \right]^{0,333} \quad (2.43)$$

Dengan demikian, kesimpulannya, pada metode ini, volume adsorbat yang didesorpsi pada  $k^{th}$  poin dari isotherm adsorpsi terbagi menjadi 2 bagian penting yaitu (1) volume kondensat pada semua pori yang mempunyai ukuran pori lebih kecil dari ukuran pori karakteristik yang tergantung pada tekanan relatif,  $r_c(P)$ , dan (2) volume zat teradsorpsi film pada pori yang tergantung pada tekanan relatif, yang dihitung dari  $\Sigma S \cdot t$ , dimana  $S$  adalah luas pori dan  $t$  adalah ketebalan (*thickness*) film dalam pori. Secara rinci, alur perhitungan distribusi ukuran pori adalah sebagai berikut.

desorpsi dijalankan pada tekanan  $P_1$ , kemudian tekanan diturunkan menjadi  $P_2$ . Volume gas terdesorpsi pada  $P_1$  dan  $P_2$  terukur sebagai  $V_1$  dan  $V_2$



menghitung  $r_k$ ,  $t$  dan  $r_p$  pada segmen  $P_1$  dan  $P_2$

$$r_k = \frac{4.15}{\log \frac{P_0}{P}}$$

$$t(A) = 3,54 \left[ \frac{5}{2,303 \log \left( \frac{P_0}{P} \right)} \right]^{0,333}$$

$$r_k = r_p - t$$



menghitung rata-rata  $\bar{r}_k$  dan  $\bar{r}_p$



menghitung  $\Delta t$  yaitu desorpsi zat teradsorpsi layer dan  $\Delta V$  gas yang terdesorpsi



menghitung  $\Delta V$  liquid

$$\Delta V_{liq} (cm^3) = 34.6 \left[ \frac{\Delta V_{gas}}{22.4 \times 10^3} \right]$$

34.6 merupakan volume molar nitrogen liquid



menghitung zat teradsorpsi layer yang terdesorpsi

$\Delta t \times \Sigma S$



menghitung volume cairan yang terdesorpsi

$$V_p = \left[ \frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k} \right] [\Delta V_{liq} - (\Delta t \Sigma S)] cm^3$$



menghitung luas permukaan pori dan  $\Sigma S$

$$S = \frac{2 V_p}{\bar{r}_p} \times 10^4 (m^2)$$

### 3. Metode Dollimore-Heal (DH)

Pendekatan yang lebih lain untuk menghitung distribusi ukuran pori untuk mesopori dikembangkan oleh Dollimore dan Heal. Pendekatan DH berbeda dengan metode BJH dalam hal  $\Delta t \cdot \Sigma S$ , sehingga persamaan (2.40) menjadi :

$$V_p = \left[ \frac{\bar{r}_p}{\bar{r}_k} \right]^2 [\Delta V_{liq} - (\Delta t \Sigma S - 2\pi t \Delta t \cdot \Sigma L)] cm^3 \quad (2.44)$$

dengan  $\Sigma S$  dan  $\Sigma L$  melambangkan area dan panjang pori. Dengan asumsi pori berbentuk silinder, maka jumlah area pori dan panjangnya dapat diperkirakan untuk masing-masing tahapan desorpsi :

$$S = \frac{2 V_p}{\bar{r}_p} \times 10^4 (m^2) \quad (2.45)$$

$$L = \frac{S}{2 \pi \bar{r}_p} \quad (2.46)$$

Adapun alur perhitungan *pore size distribution* dengan metode ini sama dengan perhitungan menggunakan metode BJH.

#### 4. Metode de Boer

De Boer mempelajari secara ekstensif distribusi ukuran pori dan menyederhanakan metode perhitungannya untuk bentuk pori yang berbeda menggunakan perhitungan statistik ketebalan lapisan film dan jari-jari pori. Metode ini lebih simpel dan dapat digunakan untuk menentukan distribusi pori berbentuk slit.

##### a. Pori dengan bentuk slit

Jika pori berbentuk slit, maka berlaku persamaan (2.47) dan (2.48) :

$$r_k = (d - 2t) \begin{cases} \frac{0.405 + 0.2798 \left[ (1/t) - \left( \frac{2}{d} \right) \right] - 0.068 \left( \frac{d}{2} - t \right)}{\log(P^0/P)}, & t < 1.00 \text{ nm} \\ \frac{0.405 + 0.3222 \left[ (1/t) - \left( \frac{2}{d} \right) \right] + 0.2966 [\exp(-0.569 d) - \exp(-1.137 t)]}{\log(P^0/P)}, & t > 0.55 \text{ nm} \end{cases} \quad (2.47)$$

$$(2.48)$$

dengan  $d$  adalah jarak antara slit dan  $t$  adalah ketebalan *adsorbed layer*. Keduanya mempunyai satuan nm. Hubungan ketebalan zat teradsorpsi layer dengan  $P/P^0$  dinyatakan oleh persamaan (2.49) dan (2.50) :

$$\log\left(\frac{P^0}{P}\right) = \frac{0.1399}{t^2} - 0.034, \quad t < 1 \text{ nm} \quad (2.49)$$

$$\log\left(\frac{P^0}{P}\right) = \frac{0.1611}{t^2} - 0.1682 \exp(-1.137 t), \quad t > 0.55 \text{ nm} \quad (2.50)$$

Dari persamaan (2.49) dan (2.50) dapat diketahui ketebalan *adsorbed layer*,  $t$ , sementara dari persamaan (2.47) dan (2.48) dapat diketahui jari-jari Kelvin. Adapun alur perhitungan distribusi ukuran pori adalah sebagai berikut.

data  $V$  versus  $P/P^0$  pada tiap segmen tekanan



Hitung  $t$  dengan persamaan (2.49) atau (2.50)



Hitung  $r_k$  dan  $d$  dengan persamaan dengan persamaan (2.47) atau (2.48)



buat kurva  $d$  versus  $V$  pada setiap segmen tekanan

#### b. Pori dengan bentuk silinder

Pada kasus bentuk pori silinder, ketebalan layer tidak hanya fungsi penurunan tekanan tetapi juga diameter pori,  $d$ . Hubungan antara  $t$  dengan penurunan tekanan dan  $d$  dinyatakan dalam persamaan (2.51) dan (2.52) :

$$\log\left(\frac{P^0}{P}\right) = \frac{0.1399}{t^2} - 0.034 + \frac{0.2025}{\left(\frac{d}{2} - t\right)}, \quad t < 1 \text{ nm} \quad (2.51)$$

$$\log\left(\frac{P^0}{P}\right) = \frac{0.1611}{t^2} - 0.1682 \exp(-1.137 t) + \frac{0.2025}{\left(\frac{d}{2} - t\right)}, \quad t > 0.55 \text{ nm} \quad (2.52)$$

Modifikasi persamaan Kelvin :

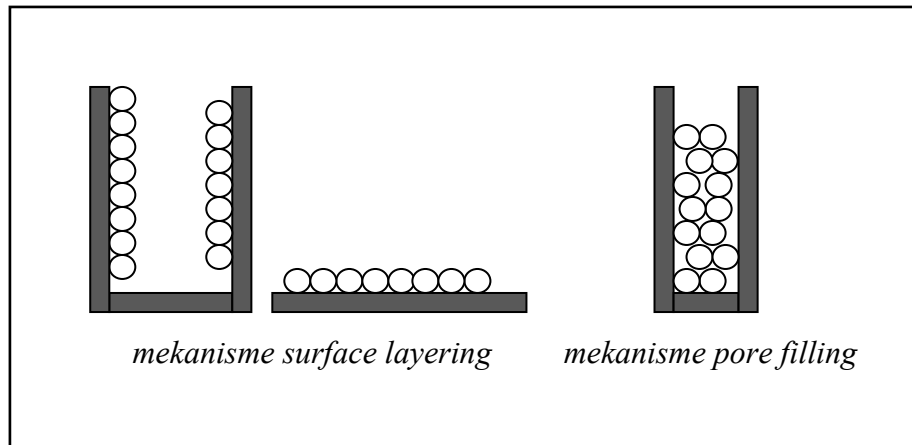
$$r_k = (d - 2t) \begin{cases} \frac{0.810}{\log\left(\frac{P^0}{P}\right)} + \frac{0.5596 \left[ \frac{d}{2t} - 1 - \ln\left(\frac{d}{2t}\right) \right] - 0.068 \left(\frac{d}{2} - t\right)^2}{\left(\frac{d}{2} - t\right) \log(P^0/P)}, & t < 1.00 \text{ nm} & (2.53) \\ \frac{0.810}{\log\left(\frac{P^0}{P}\right)} + \frac{0.6444 \left[ \frac{d}{2t} - 1 - \ln\left(\frac{d}{2t}\right) \right]}{\left(\frac{d}{2} - t\right) \log(P^0/P)} - \frac{0.5932 \left[ \frac{d}{2t} - t - 0.8795 \right] \exp(-1.137t)}{\left(\frac{d}{2} - t\right) \log(P^0/P)} - \frac{0.512 \exp(0.569d)}{\left(\frac{d}{2} - t\right) \log(P^0/P)}, & t > 0.55 \text{ nm} & (2.54) \end{cases}$$

Penyelesaian kedua persamaan tersebut akan memberikan harga diameter pori, ketebalan film dan jari-jari Kelvin.

## 5. Metode Dubinin-Radushkevich

Bering mempelajari adsorpsi dalam mikropori dan menyatakan bahwa

adsorpsi dalam pori kurang dari 15 Å harus mengikuti sebuah mekanisme *pore filling* daripada mekanisme pembentukan layer pada permukaan pori (lihat Gambar 2.19).



**Gambar 2.19.** Mekanisme adsorpsi

Dalam pori yang mempunyai dimensi lebih besar dari 15 Å dan kurang dari 1000 Å, ketika tekanan dinaikkan, adsorpsi oleh layer-layer pada permukaan berubah menjadi *volume filling* oleh mekanisme kondensasi kapiler. Perbedaan antara mekanisme adsorpsi untuk *surface layering* dan *micropore filling* dapat dijelaskan secara termodinamika. Pada kasus *surface layering*, potensial kimia adsorben tidak tergantung jumlah zat teradsorpsi sedangkan pada *micropore filling* potensial kimia merupakan fungsi jumlah zat teradsorpsi. Jumlah adsorben pada *micropore filling* ditentukan sebagai *potential molar work* dari adsorpsi. Potensial adsorpsi dinyatakan:

$$A = R_g T \ln \left( \frac{P^0}{P} \right) \quad (2.55)$$

dan :

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\theta} = 0 \quad (2.56)$$

dengan  $\theta$  adalah fraksi volume mikropori yang ditempati adsorbat. Integrasi persamaan (2.56) memberikan :

$$A = H(\theta) \quad (2.57)$$

Sementara inverse persamaan (2.57) memberikan :

$$\theta = H^{-1}(A) \quad (2.58)$$

Persamaan ini merupakan dasar teori *micropore filling* yang digunakan oleh Dubinin. Potensial adsorpsi,  $A$ , merupakan energi molar yang disebut sebagai energi karakteristik dan dinotasikan sebagai  $E$ , sehingga persamaan (2.58) menjadi :

$$\theta = f\left(\frac{A}{E}, n\right) \quad (2.59)$$

Karakteristik energi adalah suatu pengukuran kekuatan adsorpsi antara adsorbat dan adsorben. Fungsi  $f$  adalah sebuah fungsi distribusi dari pengisian mikropori  $\theta$  terhadap differensial molar work dari adsorpsi dan  $n$  merupakan parameter fungsi distribusi. Untuk dua adsorbat yang berbeda, potensial adsorpsinya harus mengikuti persamaan berikut untuk mencapai derajat pengisian,  $\theta$  yang sama jika parameter  $n$  kedua adsorbat sama.

$$\left(\frac{A}{E}\right) = \left(\frac{A}{E}\right)_o \quad (2.60)$$

Dalam hal ini,  $A$  dan  $E$  adalah potensial adsorpsi dan energi karakteristik adsorbat, sedangkan  $A_o$  dan  $E_o$  adalah adsorbat referensi. Untuk karbon aktif, adsorbat referensinya adalah bensen.

$$\frac{E}{E_o} = \frac{A}{A_o} = \beta \quad (2.61)$$

dengan parameter  $\beta$  adalah koefisien kesamaan. Koefisien diambil sebagai rasio volume molar cairan terhadap uap referensi. Distribusi  $f$  dalam persamaan (2.59) kemudian dibuat lebih fungsional oleh Dubinin mengikuti distribusi Weibull :

$$f\left(\frac{A}{E}, n\right) = \exp[-(A/E)^n] \quad (2.62)$$

Parameter 2 diambil oleh Dubinin dan Raduskevich sehingga kemudian disebut sebagai persamaan Dubinin-Radushkevich (DR) :

$$\theta = \exp[-(A/E)^2] \quad (2.63)$$

dimana potensial adsorpsi didefinisikan dalam persamaan (2.55). Jika mekanisme adsorpsi mengikuti *volume filling*, maka derajat *filling* :

$$\theta = \frac{W}{W_o} \quad (2.64)$$

dengan  $W$  adalah volume adsorbat di dalam mikropori sementara  $W_o$  adalah volume maksimum adsorbat yang dapat menempati pori. Untuk menghitung distribusi ukuran pori, persamaan Dubinin-Radushkevich digabungkan dengan fungsi distribusi Gauss sehingga menghasilkan persamaan :

$$\frac{dW_o}{d\left(\frac{1}{E_o^2}\right)} = \frac{W_o^o}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left[\frac{1}{E_o^2} - \frac{1}{E_o^2}\right]^2 / 2\sigma^2\right] \quad (2.65)$$

dengan  $E_o$  adalah energi karakteristik rata-rata padatan terhadap uap referensi dan  $\sigma$  adalah variasi dalam distribusi Gauss,  $W_o$  adalah total volume mikropori spesifik. Jika diasumsikan pori berbentuk slit, maka hubungan antara energi karakteristik dengan setengah jarak slit adalah :

$$\frac{1}{E_o} = Mx^2 \quad (2.66)$$

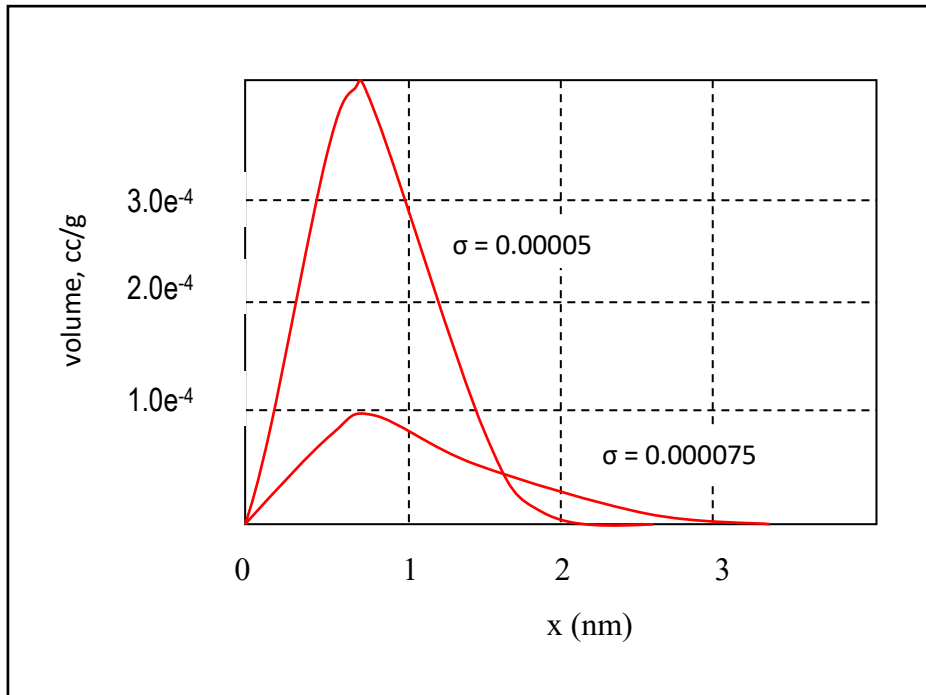
dengan  $M$  adalah konstanta dan  $x$  adalah setengah jarak antar slit.  $E_o$  mempunyai satuan joule/mol, satuan  $x$  adalah nm dan nilai  $M = 6.944 \times 10^{-9} \text{ J}^2\text{nm}^{-2}$ , sehingga substitusi persamaan (2.66) ke (2.65) menghasilkan persamaan distribusi volume mikropori (2.67), dengan kurva distribusi ukuran pori ditunjukkan Gambar 2.20.

$$\frac{dW_o}{dx} = \frac{2 MxW_o^o}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left[\frac{M(x^2 - x^{-2})}{2\sigma^2}\right]^2\right] \quad (2.67)$$

## 6. Metode Dubinin-Astakhov

Untuk sejumlah padatan berpori, isoterm adsorpsi dapat dengan baik dikarakterisasi oleh persamaan Dubinin-Radushkevich. Namun, untuk material mikropori dengan distribusi heterogen atau karbon aktif, persamaan DR tidak dapat diterapkan sehingga kemudian diperbaiki oleh Dubinin-Astakhov (DA) :





**Gambar 2.20.** Distribusi ukuran pori metode Dubinin-Radushkevich dengan  $E_o = 10 \text{ kJ/mol}$

$$W = W_o \exp \left[ - \left( \frac{-RT \ln P/P^o}{E} \right)^n \right] \quad (2.68)$$

dimana :

$W$  = berat zat teradsorpsi pada  $P/P^o$  dan  $T$

$W_o$  = berat total zat teradsorpsi

$R$  = konstanta gas

$T$  = suhu (K)

$E$  = energi karakteristik

$n$  = bilangan non integer ( biasanya antara 1 dan 3)

Persamaan di atas digeneralisasi dari persamaan Dubinin Radushkevich yang mempunyai nilai  $n = 2$ . Untuk menghitung distribusi ukuran pori, dibutuhkan nilai  $n$  dan  $E$ . Nilai  $n$  dihitung dari persamaan (2.68) sedangkan nilai  $E$  dihitung dari persamaan (2.69). Nilai tersebut kemudian dimasukkan ke persamaan (2.70). Untuk setiap nilai  $r$  yang ditentukan, dimasukkan ke persamaan (2.70) sehingga diperoleh

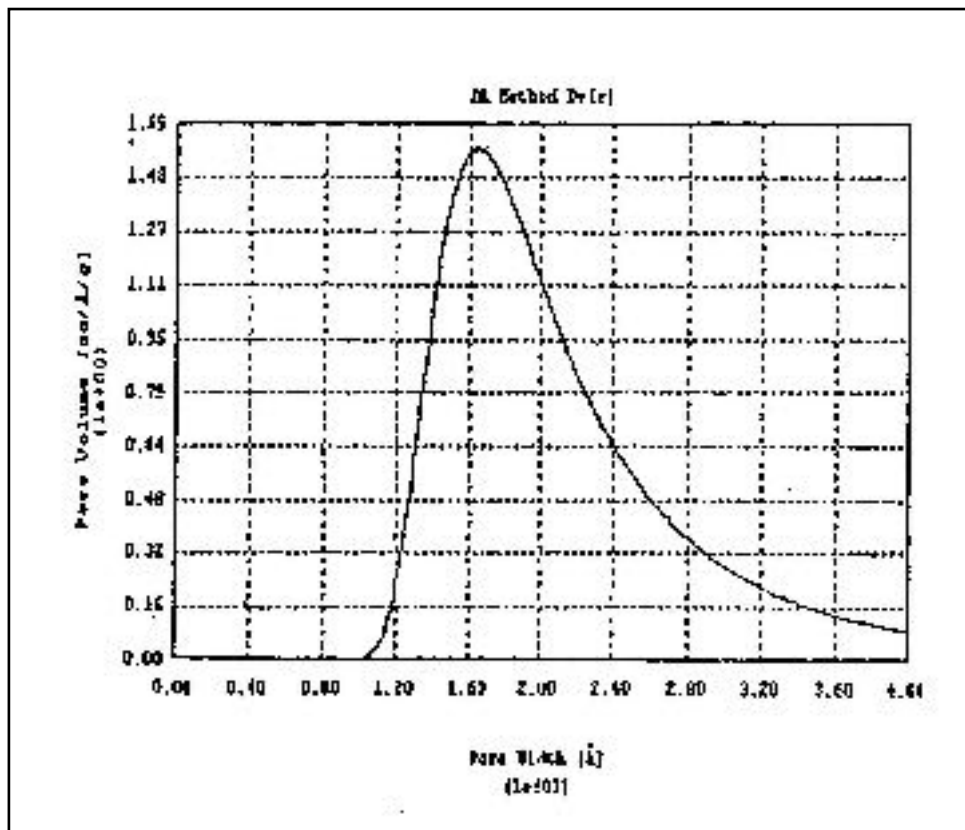
nilai  $d(W/W_0)/dr$ . Plot  $d(W/W_0)/dr$  versus  $r$  akan menghasilkan kurva *pore size distribution*. Metode ini digunakan untuk pori berbentuk silinder.

$$E = RT \left( \ln \frac{P^0}{P} \right) \quad (2.69)$$

$$\frac{d(W/W_0)}{dr} = 3n \left( \frac{K}{E} \right)^n r^{-(3n+1)} \exp \left[ - \left( \frac{K}{E} \right)^n r^{-3n} \right] \quad (2.70)$$

dengan :

$r$  adalah jari-jari pori dan  $K$  merupakan konstanta interaksi = 2.96 kJ.x nm x mol<sup>-1</sup> (N<sub>2</sub>) dan 2.34 kJ x nm<sup>3</sup> x mol<sup>-1</sup> (Ar).



**Gambar 2.21.** Distribusi ukuran pori metode Dubinin-Astakhov

## 7. Metode Horvath-Kawazoe

Metode Horvath-Kawazoe (HK) merupakan metode yang simpel dan populer

untuk menghitung material mikropori, terutama karbon aktif dan zeolit. Metode perhitungannya menggunakan data isotherm adsorpsi pada normal boiling point adsorbat dan biasanya digunakan nitrogen (77 K) atau argon (87 K). Adapun asumsi yang digunakan pada metode ini adalah : 1) terjadi mekanisme *filling micropore adsorption*, 2) efek entropi diabaikan, dan 3) efek *network* dianggap tidak signifikan jika adsorbat lebih kecil dari *channel adsorbent*. Model asli Horvath-Kawazoe digunakan untuk pori berbentuk slit, namun dalam perkembangannya, model tersebut dimodifikasi untuk dapat diterapkan pada pori berbentuk silinder (metode Saito-Foley) dan untuk pori berbentuk bulat (metode Cheng-Yang). Ketiga metode ini tidak diturunkan dari persamaan Kelvin dan menggambarkan fungsi potensial adsorpsi pada mikropori sebagai fungsi lebar pori efektif (Persamaan (2.72), (2.73) dan (2.75)). Dari kurva isotherm adsorpsi, jumlah adsorbat teradsorpsi terhadap total adsorbat yang dialirkan pada tiap-tiap tekanan relatif diketahui. Plot jumlah (volume) zat teradsorpsi versus lebar pori efektif akan menghasilkan kurva *pore size distribution* (lihat Gambar 2.26). Adapun alur perhitungan lebar pori efektif adalah sebagai berikut.

tebak harga L pada tekanan relatif P/P<sup>o</sup> tertentu



hitung jumlah layer molekul adsorbat, M dengan persamaan (2.71)

$$M = \frac{L - d_S}{d_A} \quad (2.71)$$



Hitung  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$  menggunakan persamaan (2.72), (2.73) dan (2.74)

$$\varepsilon_{1(z)} = \frac{N_S A_S}{2 \sigma_S^4} \left[ - \left( \frac{\sigma_S}{d_o} \right)^4 + \left( \frac{\sigma_S}{d_o} \right)^{10} - \left( \frac{\sigma_S}{L - d_o} \right)^4 + \left( \frac{\sigma_S}{L - d_o} \right)^{10} \right] \quad (2.72)$$

$$\varepsilon_{2(z)} = \frac{N_S A_S}{2 \sigma_S^4} \left[ - \left( \frac{\sigma_S}{d_o} \right)^4 + \left( \frac{\sigma_S}{d_o} \right)^{10} \right] + \frac{N_A A_A}{2 \sigma_A^4} \left[ - \left( \frac{\sigma_A}{d_A} \right)^4 + \left( \frac{\sigma_A}{d_A} \right)^{10} \right] \quad (2.73)$$

$$\varepsilon_{2(z)} = 2 \frac{N_A A_S}{2 \sigma_A^4} \left[ - \left( \frac{\sigma_A}{d_A} \right)^4 + \left( \frac{\sigma_A}{d_A} \right)^{10} \right] \quad (2.74)$$



jika  $M < 2$

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 \quad (2.75)$$

jika  $M \geq 2$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{2 \varepsilon_2 + (M-2) \varepsilon_3}{M} \quad (2.76)$$



jika  $RT \ln \left( \frac{P}{P^o} \right) = N_{AV} \bar{\varepsilon}$  maka lebar pori efektif =  $(L-d_S)$

jika tidak, ulangi iterasi dengan mengambil nilai L lain



iterasi dilakukan untuk setiap segmen  $P/P^o$

dengan :

$$A_S = \frac{6 m c^2 \alpha_S \alpha_A}{\frac{\alpha_S}{x_S} + \frac{\alpha_A}{x_A}} \quad (2.77)$$

$$A_A = \frac{3}{2} m c^2 \alpha_S \alpha_A \quad (2.78)$$

$$\sigma_S = \left( \frac{2}{5} \right)^{\frac{1}{6}} d_o \quad (2.79)$$

$$\sigma_A = \left( \frac{2}{5} \right)^{\frac{1}{6}} d_A \quad (2.80)$$

dimana :

$N_S$  = jumlah atom per unit area adsorben

$N_A$  = jumlah molekul per unit area adsorbat

$\alpha_S$  = polarizabiliti adsorben

$\alpha_A$  = polarizability adsorbat

$x_S$  = sifat magnetik adsorben

$x_A$  = sifat magnetik adsorbat

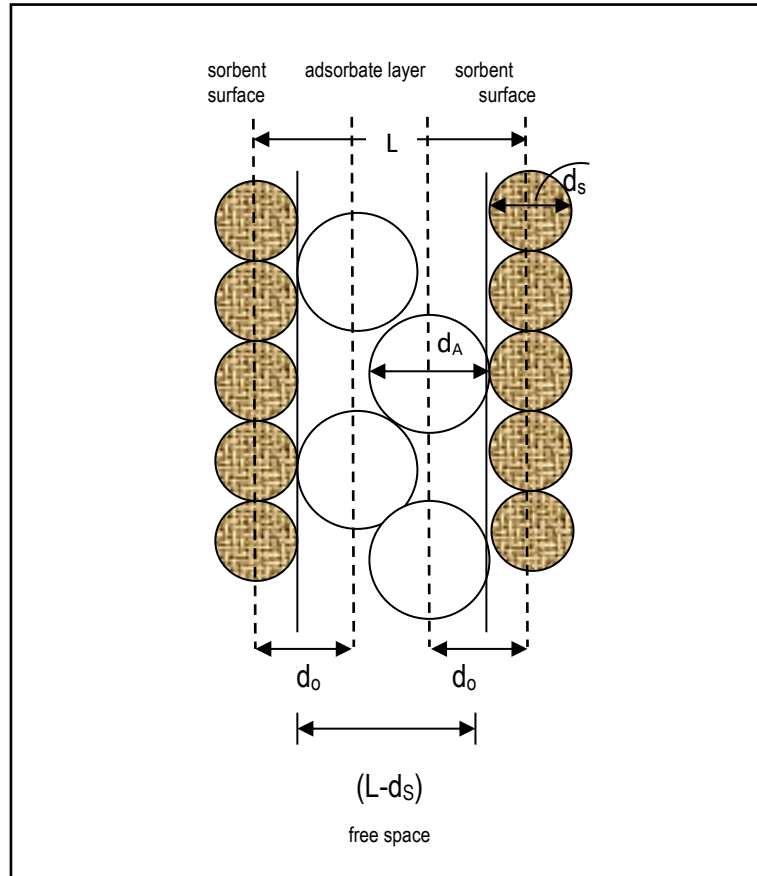
$L - d_S$  = lebar pori efektif

$d_S$  = diameter molekul adsorben

$d_A$  = diameter molekul adsorbat

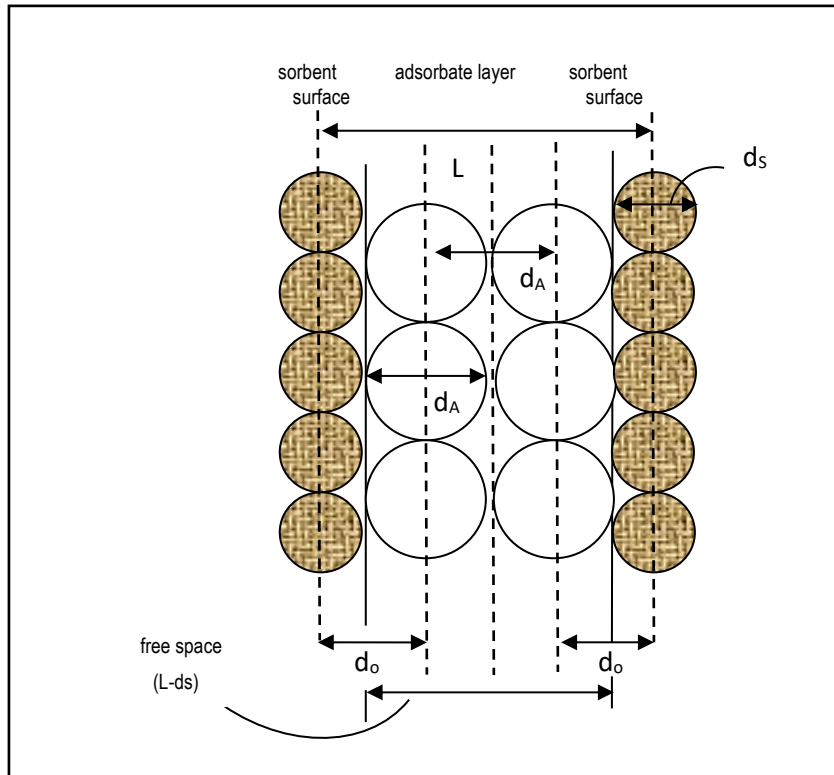
$m$  = massa 1 elektron

$c$  = kecepatan cahaya

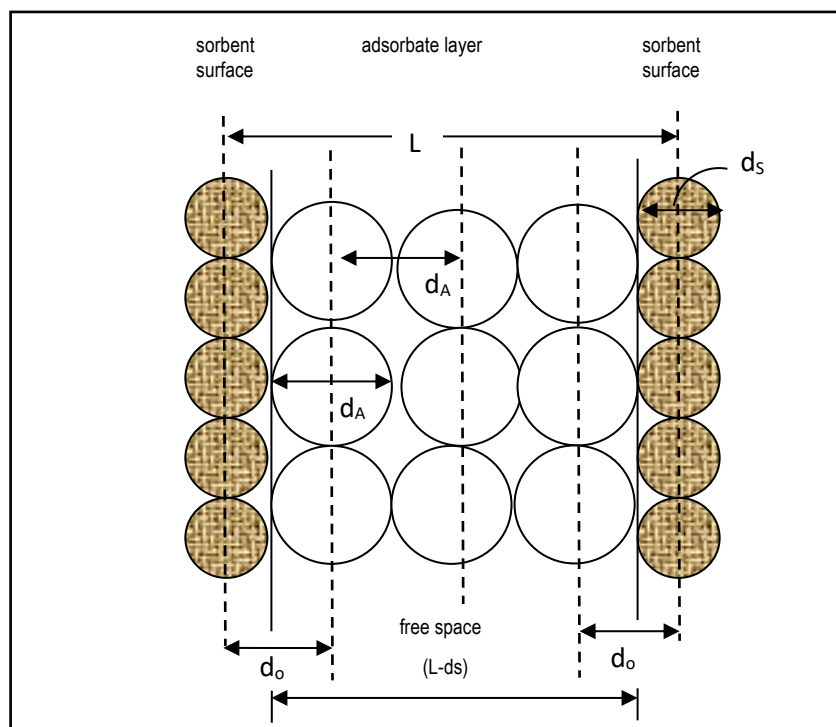


**Gambar 2.22.** *Single layer* molekul adsorbat pada adsorben bentuk slit dengan lebar pori  $L$

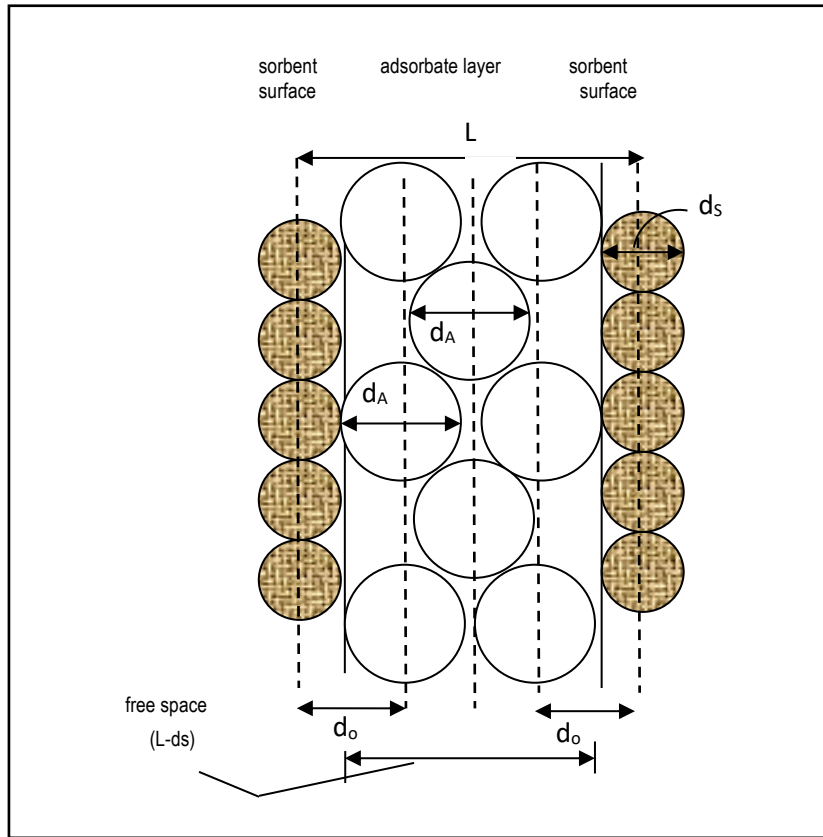
Jika  $1 \leq M < 2$ , hanya ada satu layer molekul yang dapat diakomodasi oleh pori slit seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.22. Pada kasus ini, masing-masing molekul adsorbat akan berinteraksi dengan dinding pori dari adsorben. Energi interaksi untuk monolayer ini dinotasikan sebagai  $\varepsilon_{1(z)}$ . Situasi yang berbeda terjadi jika  $M \geq 2$ . Tiga kasus yang mungkin terjadi pada situasi ini dapat diilustrasikan pada Gambar 2.23, 2.24 dan 2.25, dimana dua tipe layer yang berbeda dapat divisualisasikan. Tipe pertama merupakan dua layer adsorbat dimana satu sisi adsorbat berinteraksi dengan dinding pori adsorben dan sisi yang lain berinteraksi dengan molekul adsorbat lain (Gambar 2.23), sedangkan pada tipe kedua, ada satu layer adsorbat yang kedua sisinya berinteraksi dengan layer adsorbat yang lain. Jarak antara dua atom pada energi interaksi nol pada sistem adsorbat-adsorben dinyatakan sebagai  $\sigma_s$  sedangkan pada sistem adsorbat-adsorbat dinyatakan sebagai  $\sigma_A$ . Jarak antara dua molekul adsorbat dinyatakan sebagai  $d_A$  (lihat Gambar 2.24 dan 2.25).



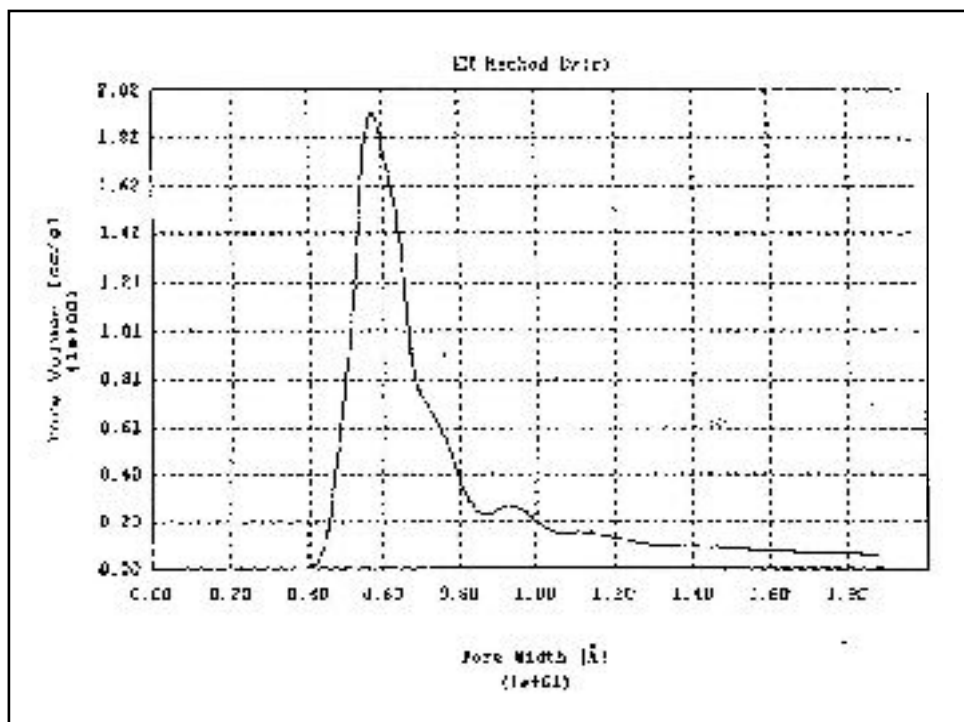
**Gambar 2.23.** Dua *layer* molekul adsorbat pada adsorben slit dengan lebar pori  $L$



**Gambar 2.24.** Tiga *layer* molekul adsorbat pada adsorben bentuk slit dengan lebar pori  $L$



**Gambar 2.25.** Kemungkinan konfigurasi adsorbat dalam pori bentuk slit



**Gambar 2.26.** Distribusi ukuran pori metode Horvath-Kawazoe

Energi interaksi pada tipe pertama dinyatakan sebagai  $\varepsilon_{2(z)}$  dan energi interaksi pada tipe kedua dinyatakan  $\varepsilon_{3(z)}$ . Nilai parameter fisik pada persamaan HK dapat dilihat pada Tabel 2.1 sementara contoh kurva distribusi ukuran pori yang dihitung dengan metode HK tersaji pada Gambar 2.26.

**Tabel 2.1.** Parameter fisik yang digunakan dalam perhitungan distribusi pori  
(Sumber : Yang, 2003)

parameter	adsorben			adsorbat	
	carbon	aluminosilicate oxide iron	aluminophosphate oxide iron	nitrogen	argon
diameter, Å	3.40	2.76	2.60	3.00 3.72	3.82 2.95
polarizability, cm <sup>3</sup>	1.02 x 10 <sup>-24</sup>	2.5 x 10 <sup>-24</sup>	2.5 x 10 <sup>-24</sup>	1.46 x 10 <sup>-24</sup>	1.63 x 10 <sup>-24</sup>
magnetic susceptibility (cm <sup>3</sup> )	1.35 x 10 <sup>-28</sup>	1.3 x 10 <sup>-29</sup>	1.3 x 10 <sup>-29</sup>	2.0 x 10 <sup>-29</sup>	3.24 x 10 <sup>-29</sup>
molecular surface density (molekul/cm <sup>2</sup> )	3.85 x 10 <sup>15</sup>	3.75 x 10 <sup>15</sup> 1.00 x 10 <sup>15</sup> 8.48 x 10 <sup>15</sup> 8.73 x 10 <sup>15</sup> 3.27 x 10 <sup>15</sup>	1.0 x 10 <sup>15</sup>	6.7 x 10 <sup>14</sup>	8.52 x 10 <sup>14</sup>

## 8. Metode Saito-Foley

Metode HK digunakan untuk material yang mempunyai bentuk pori slit, seperti karbon aktif dan clays, sedangkan zeolit lebih signifikan jika diasumsikan pori berbentuk silinder (Lihat Gambar 2.27). Metode Saito Foley merupakan pengembangan metode HK yang dapat diterapkan pada pori bentuk silinder dengan persamaan dan alur perhitungan distribusi ukuran pori yang analog dengan persamaan HK. Hubungan jumlah (volume) zat teradsorpsi versus diameter pori efektif ( $2L-d_s$ ) akan menghasilkan kurva distribusi ukuran pori. Alur perhitungan distribusi ukuran pori sebagai berikut.

tebak harga L pada tekanan relatif P/P<sup>o</sup> tertentu



hitung jumlah layer molekul adsorbat, M dengan persamaan (2.81)

$$M = \text{int} \left[ \left( \frac{2L - d_s}{d_A} - 1 \right) / 2 \right] + 1 \quad (2.81)$$





Hitung energi potensial untuk layer 1 dan layer ke-i :

$$\varepsilon_1 = \frac{3}{4} \pi \frac{N_S A_S}{d_o^4} \left[ \frac{21}{32} a_1^{10} \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k (b_1^{2k}) - a_1^4 \sum_{k=0}^{\infty} \beta_k (b_1^{2k}) \right] \quad (2.82)$$

$$\varepsilon_i = \frac{3}{4} \pi \frac{N_A A_S}{d_A^4} \left[ \frac{21}{32} a_i^{10} \sum_{k=0}^{\infty} \alpha_k (b_i^{2k}) - a_i^4 \sum_{k=0}^{\infty} \beta_k (b_i^{2k}) \right] \quad (2.83)$$

dengan :

$$a_1 = \frac{d_o}{L} \quad (2.84)$$

$$b_1 = \frac{(L-d_o)}{L} \quad (2.85)$$

$$a_i = \frac{d_A}{L-d_o-(i-2)d_A} \quad (2.86)$$

$$b_i = \frac{L-d_o-(i-1)d_A}{L-d_o-(i-2)d_A} \quad (2.87)$$

$$A_S = \frac{6 m c^2 \alpha_S \alpha_A}{\frac{\alpha_S}{X_S} + \frac{\alpha_A}{X_A}} \quad (2.88)$$

$$A_A = \frac{3}{2} m c^2 \alpha_S \alpha_A \quad (2.89)$$

$$\beta = \frac{E}{E_{ref}} \quad (2.90)$$

$$E = RT \left( \ln \frac{P^o}{P} \right) \quad (2.91)$$

dengan  $E_{ref}$  merupakan energi potensial adsorpsi adsorben standar



$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{i=1}^M N_i \varepsilon_i}{\sum_{i=1}^M N_i} \quad (2.92)$$

$$N_i = \frac{\pi}{\sin^{-1} \left[ \frac{d_A}{2(L-d_o-(i-1)d_A)} \right]} \quad (2.93)$$

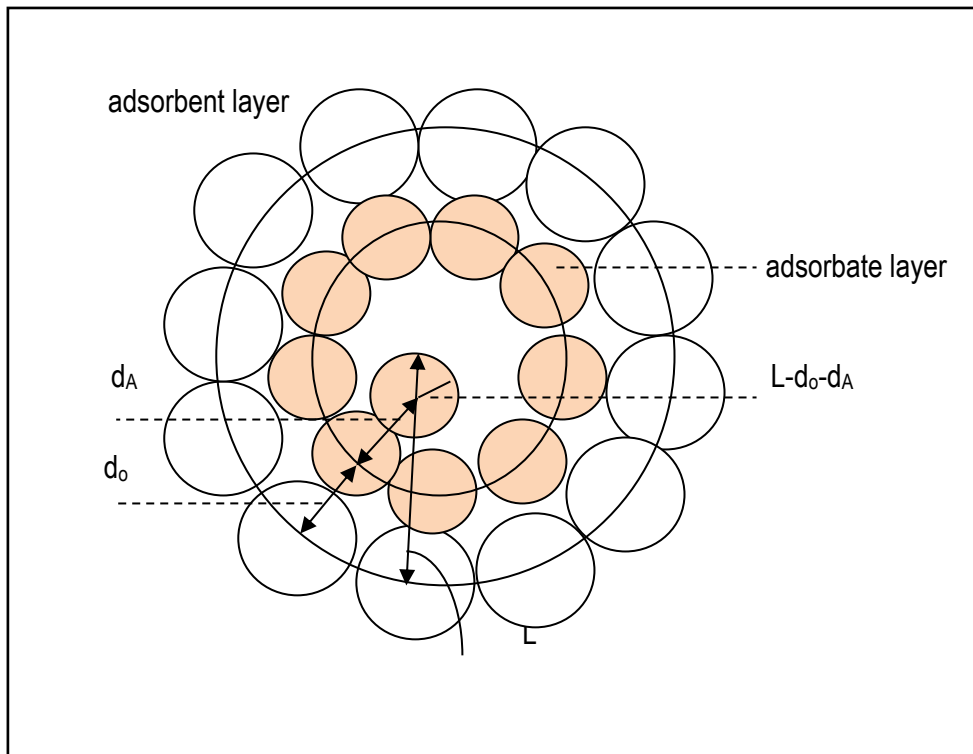


jika  $RT \ln \left( \frac{P}{P^o} \right) = N_{AV} \bar{\varepsilon}$  maka diameter pori efektif =  $2L-d_s$

jika tidak, ulangi iterasi dengan mengambil nilai  $L$  lain



iterasi dilakukan untuk setiap segmen  $P/P^o$

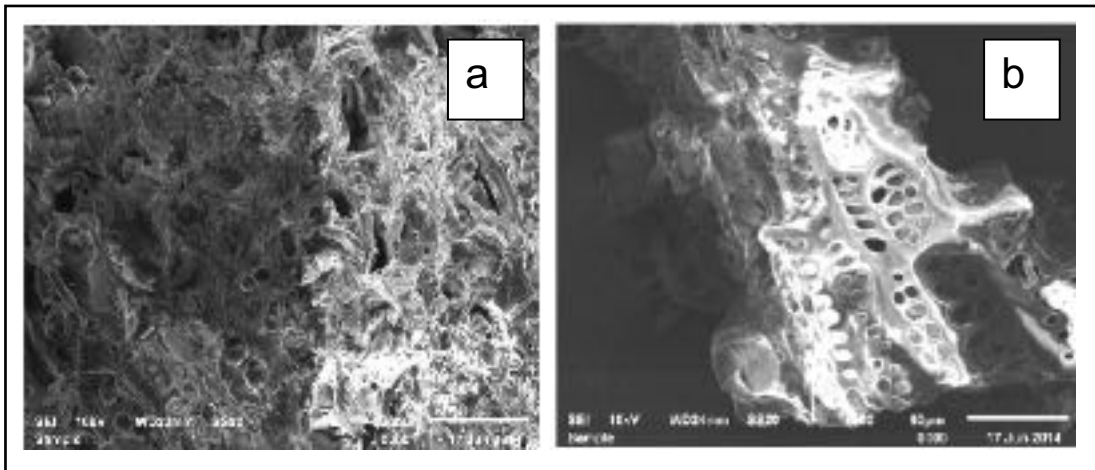


**Gambar 2.27.** Konfigurasi adsorbat pada pori silinder dengan jari-jari  $L$

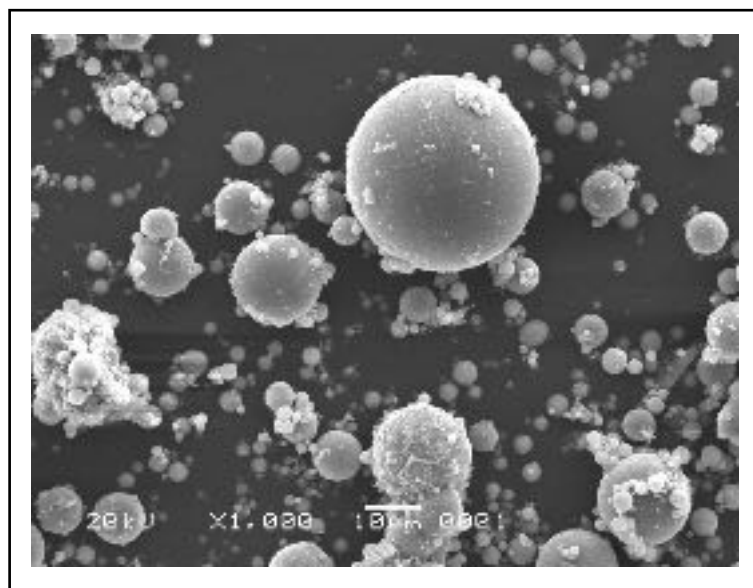
### c. Morfologi Permukaan

Analisis morfologi permukaan suatu padatan, termasuk adsorben, pada umumnya dilakukan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM). SEM adalah sebuah mikroskop elektron yang didesain untuk menyelidiki permukaan dari objek padatan secara langsung. SEM memiliki perbesaran  $10 - 3.000.000x$ , *depth of field*  $4 - 0.4$  mm dan resolusi sebesar  $1 - 10$  nm. Sementara, untuk mengenali jenis atom dipermukaan yang mengandung multi atom, para peneliti lebih banyak menggunakan teknik EDX (*Energy Dispersive X-Ray*). Sebagian besar alat SEM dilengkapi dengan kemampuan ini, namun tidak semua SEM mempunyai fitur ini. EDX dihasilkan dari sinar X karakteristik, dengan menembakkan sinar X pada posisi yang ingin kita ketahui komposisinya sehingga akan muncul puncak-puncak tertentu yang mewakili suatu unsur yang terkandung. Melalui EDX kita juga dapat membuat pemetaan elemen dengan memberikan warna berbeda pada masing-masing elemen di permukaan bahan. Selain itu, EDX juga dapat digunakan untuk menganalisis secara kuantitatif tiap-tiap elemen. Beberapa contoh hasil analisis menggunakan SEM dan

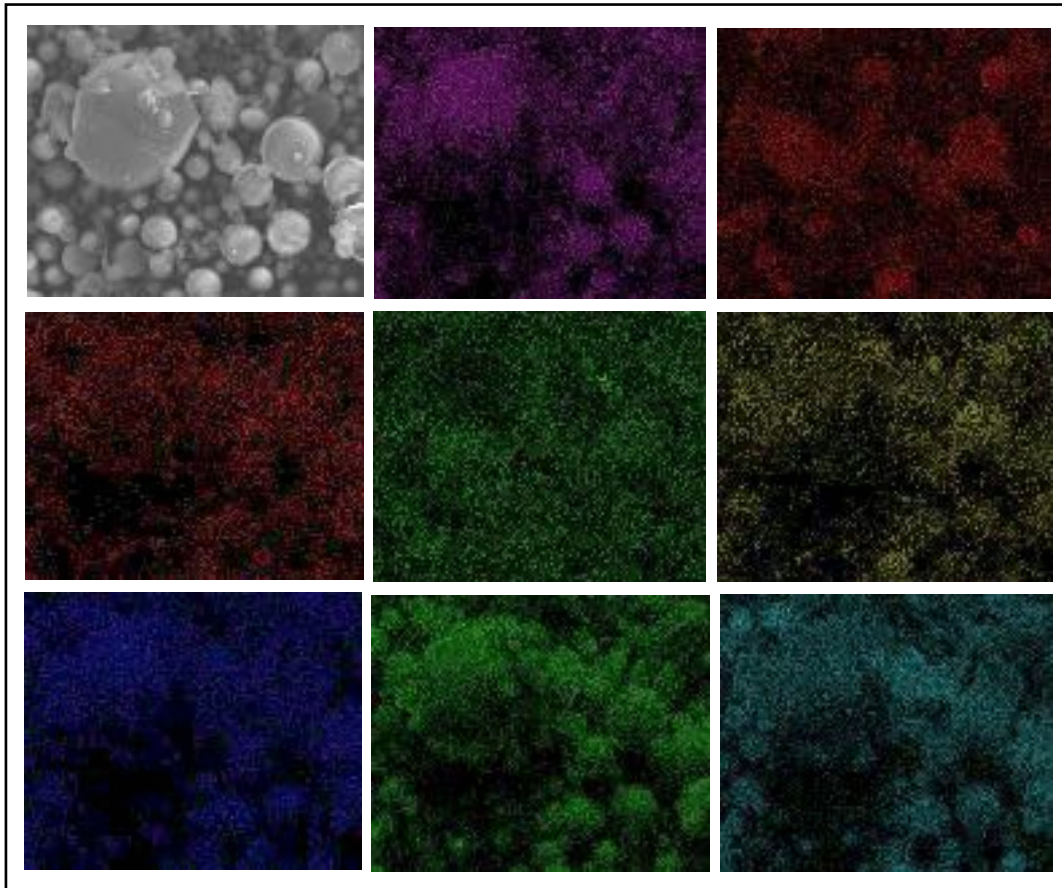
SEM-EDX tersaji pada Gambar 2.28, 2.29, 2.30 dan 2.31. Berdasarkan Gambar tersebut dapat disimpulkan bahwa aplikasi dari teknik SEM-EDX meliputi analisis topografi (permukaan dan tekstur seperti kekerasan, reflektivitas dan sebagainya), morfologi (bentuk dan ukuran benda sampel) maupun komposisi baik secara kualitatif maupun kuantitatif.



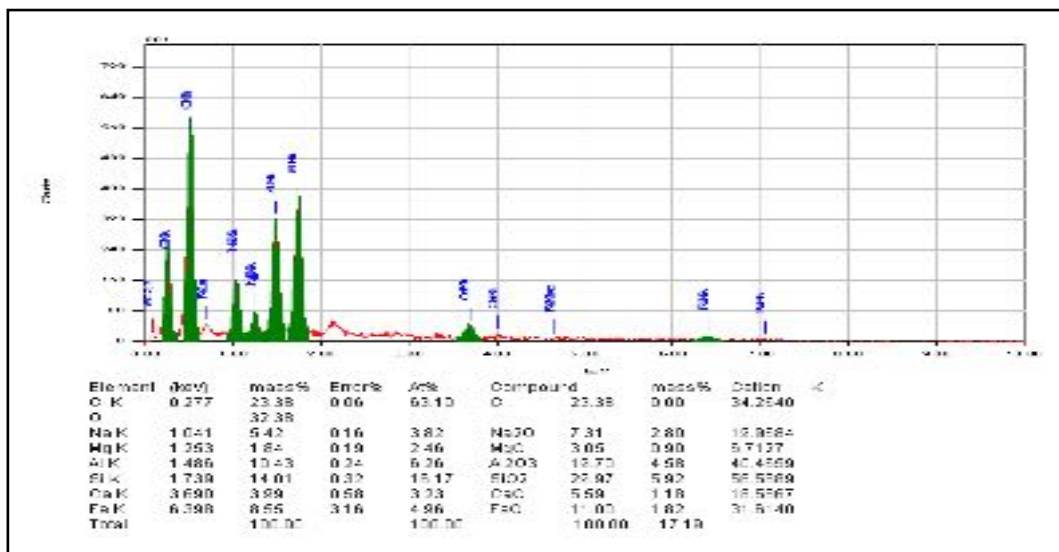
**Gambar 2.28.** Morfologi permukaan serbuk kayu randu (a) asli dan (b) setelah direaksikan dengan NaOH yang dianalisis menggunakan SEM, perbesaran 500x



**Gambar 2.29.** Morfologi permukaan abu layang menggunakan SEM perbesaran 1000x



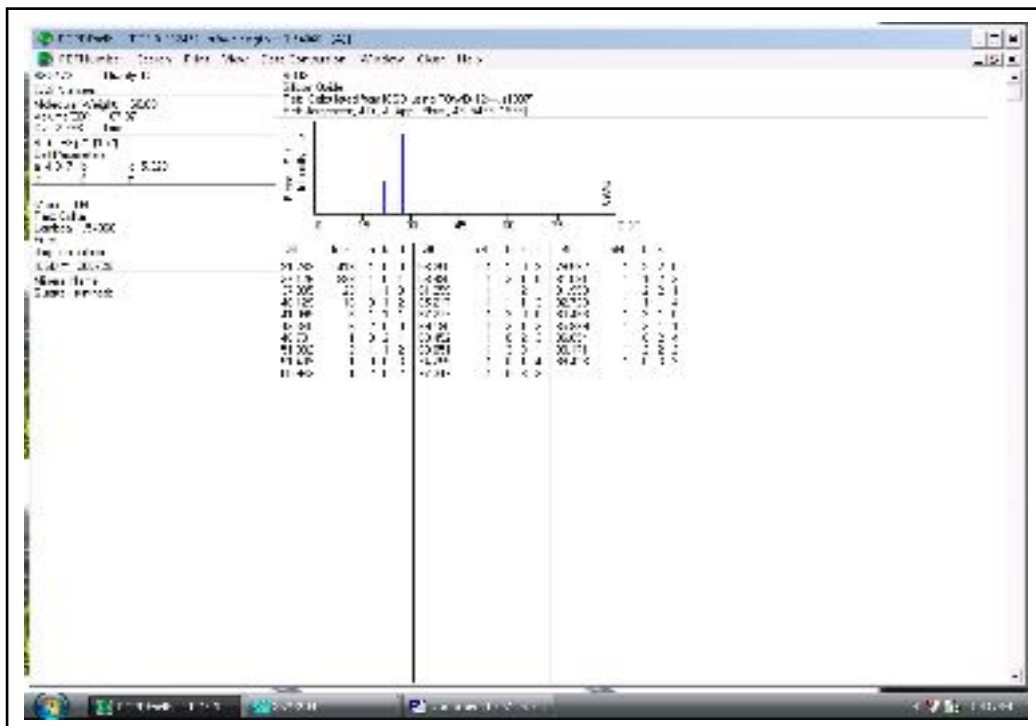
**Gambar 2.30.** Pemetaan elemen abu layang dengan SEM-EDX (a) morfologi (b) Al (c) Ca (d) C (e) Fe (f) Mg (g) Na (h) O dan (i) Si, perbesaran 2000x



**Gambar 2.31.** Komposisi abu layang batu bara setelah direaksikan dengan NaOH yang dianalisis menggunakan SEM-EDX

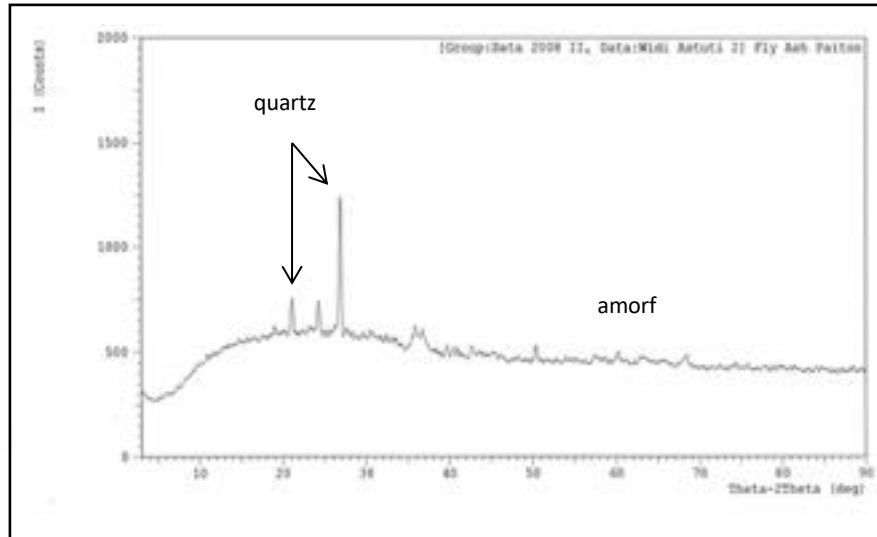
#### d. Kristalinitas

Analisis kristalinitas bertujuan untuk mengetahui tingkat kristalinitas suatu padatan menggunakan metode difraksi sinar X. Metode ini lazim digunakan untuk menentukan struktur kristal tunggal berdasarkan pada pola difraksi dari interaksi antara analit dengan radiasi elektromagnetik sinar X pada panjang gelombang 0,5-2,5 Å dan energi  $\pm 10^7$  eV. Dasar metode ini adalah adanya kekhasan jarak antar bidang kristal (d) pada setiap kristal yang berbeda. Jenis kristal dapat ditentukan dengan cara membandingkan puncak-puncak yang terbentuk pada pola difraksi dengan data JCPDS (*Joint Commitee of Powder Difrraction Standar*). Dalam hal ini, semakin tinggi intensitas puncak, maka tingkat kristalinitasnya semakin besar. Contoh data standar tersaji pada Gambar 2.32. Metode difraksi sinar X juga dapat diaplikasikan untuk penentuan bentuk geometri dan ukuran kristal tunggal, penentuan kemurnian hasil sintetis, identifikasi kristal, pengindeksan bidang kristal, penentuan jumlah atom per sel satuan, deteksi senyawa baru, penentuan kemurnian hasil sintetis dan sebagainya (Skoog, 1984).



Gambar 2.32. Contoh data standard quartz pada JCPDS

Contoh hasil analisis menggunakan X-Ray diffraction tersaji pada Gambar 2.33. Difraktogram pada Gambar 2.33 menunjukkan bahwa abu layang yang diperoleh dari PLTU Paiton mengandung fase kristalin *quartz* disamping fase amorf.



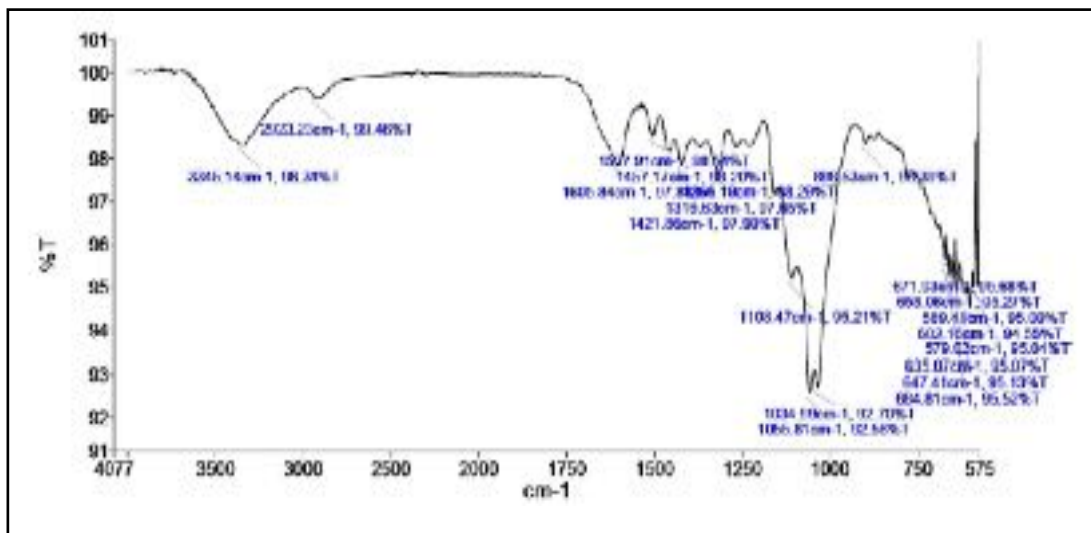
**Gambar 2.33.** Contoh difraktogram abu layang PLTU Paiton

#### e. Gugus Fungsi

Analisis gugus fungsi dilakukan menggunakan *Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer*, yang merupakan suatu metode analisis yang didasarkan pada absorpsi energi pada suatu molekul cuplikan yang dilewatkan radiasi inframerah. Pengabsorpsian energi pada berbagai frekuensi dapat dideteksi oleh spektrofotometer inframerah yang diteruskan melalui cuplikan sebagai fungsi frekuensi (panjang gelombang) radiasi, pada daerah  $200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Preparasi sampel yang berupa padatan dilakukan menggunakan teknik pelet KBr, yang dibuat dengan cara menekan dan menumbuk campuran cuplikan sampel dan kristal KBr dalam jumlah kecil hingga terbentuk pelet transparan. Tablet cuplikan tipis tersebut kemudian diletakkan di tempat sel spektrofotometer IR dengan lubang mengarah ke sumber radiasi (Sastrohamidjojo, 1992). Sementara pada sampel cair, sampel bebas air dioleskan pada *window* NaCl atau *window* KBr, kemudian dipasang pada sel spektrofotometer. Selanjutnya dilakukan pengukuran serapan sehingga diperoleh

puncak-puncak gugus fungsi sebagai petunjuk struktur molekul sampel. Contoh hasil spektra IR dapat dilihat pada Gambar 2.34.

Gugus fungsi ini berhubungan erat dengan kapasitas adsorpsi suatu adsorben dan menjadi faktor penting terutama jika adsorpsi yang terjadi bersifat kimia, karena menyediakan situs aktif dimana proses kemisorpsi terjadi. Dalam hal ini, efektivitas situs aktif dalam menjerap adsorbat sangat dipengaruhi oleh pH larutan. Budhyantoro (2005) telah meneliti adsorpsi ion Ni(II) oleh abu layang batu bara pada berbagai pH larutan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pH larutan sangat berpengaruh terhadap kemampuan adsorpsi abu layang. Pada pH larutan rendah, situs aktif pada SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, yang merupakan komponen utama abu layang, dapat terprotonasi menjadi bermuatan positif, sehingga sulit menjerap ion Ni(II) yang juga bermuatan positif.



Gambar 2.34. Spektra IR kayu randu

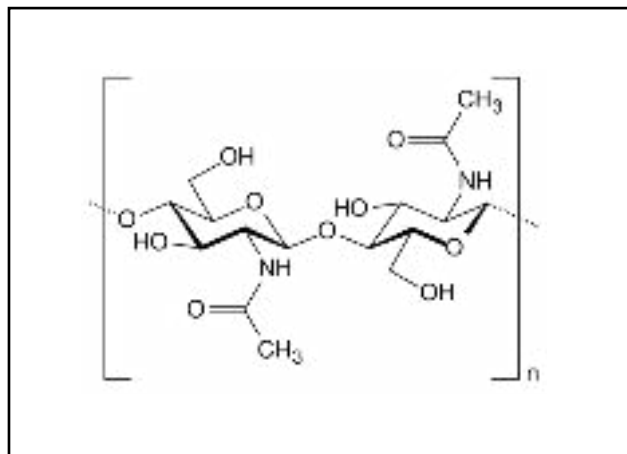
### 3. Jenis Adsorben

#### a. Kitin

Kitin merupakan suatu polisakarida alami dan merupakan polimer organik alam terbesar kedua setelah selulosa. Kitin secara alami merupakan suatu polimer golongan polisakarida yang tersusun atas monomer  $\beta$ -(1-4)-2-deoksi-D-glukosa yang

dapat dipertimbangkan sebagai suatu senyawa turunan selulosa dengan gugus hidroksil pada atom C-2 digantikan oleh gugus asetamida. Monomer dari kitin ini adalah disakarida dari N-asetil-D-glukosamin yang disebut kitobiosa. Kitin mempunyai rumus molekul  $[C_8H_{13}O_5N]_n$  dan berat molekul  $[203,19]_n$ . Kitin dapat larut dalam HCl kuat, asam sulfat dan asam acetat glasial serta tidak larut dalam air, larutan asam encer, pelarut alkali dan pelarut organik. Kitin banyak ditemukan dalam dinding sel mikroorganisme seperti jamur, yeast, kutikula dan pada invertebrata seperti kerang-kerangan, udang, kepiting, cumi-cumi dan serangga. Selain dari kerangka hewan invertebrata, kitin juga ditemukan pada bagian insang ikan, trachea, dinding usus. Kandungan kitin pada crustaceae mencapai 60-70%, pada serangga 18-44%, molusca 3-6% dan jamur 2-42%. Keberadaan kitin dapat diuji dengan menambahkan KI yang memberikan warna coklat, kemudian jika ditambahkan asam sulfat berubah warnanya menjadi violet.

Peran kitin dalam proses adsorpsi lebih disebabkan oleh strukturnya, sebagaimana terlihat pada Gambar 2.35, sehingga kitin dapat mengadsorpsi ion-ion logam tertentu seperti  $Na^+$ . Keterbatasan ini disebabkan tidak adanya gugus aktif dalam struktur kitin sehingga adsorpsi yang terjadi hanya secara fisis melalui porinya. Jika kemampuan adsorpsi kitin akan ditingkatkan, maka harus dilakukan deasetilasi terhadap kitin menjadi kitosan sehingga gugus  $-NHCOCH_3$  berubah menjadi gugus aktif  $-NH_2$ . Gugus aktif inilah berperan dalam adsorpsi kimia.

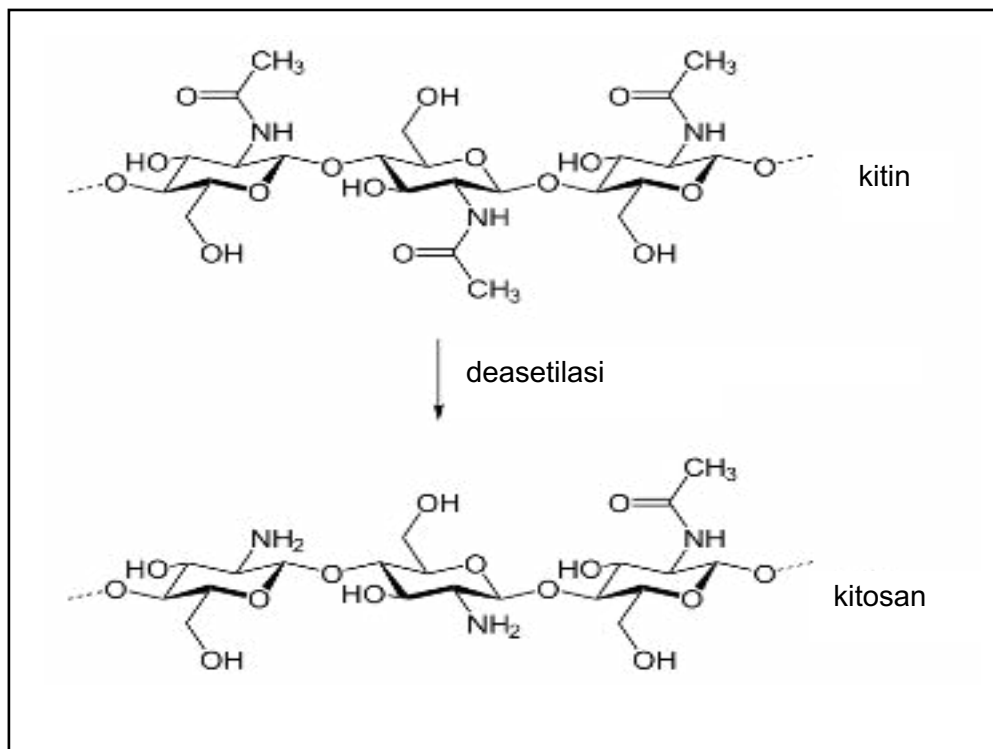


**Gambar 2.35.** Struktur Kitin



## b. Kitosan

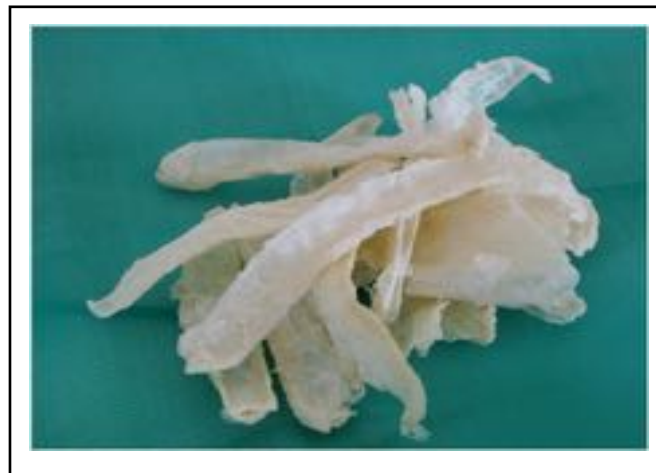
Kitosan merupakan senyawa makromolekul berantai panjang (polimer) yang termasuk kelompok karbohidrat. Kitosan adalah hasil deasetilasi kitin, yaitu kitin yang dihilangkan gugus asetilnya. Kitosan dihasilkan dari reaksi kitin dengan alkali kuat seperti NaOH dan KOH pada konsentrasi tinggi serta pada suhu dan waktu tertentu. Berat molekul kitosan sekitar  $1,2 \cdot 10^5$ , bergantung pada degradasi yang terjadi selama proses deasetilasi. Proses deasetilasi ini selengkapnya tersaji pada Gambar 2.36, sementara contoh kitosan yang terbuat dari kulit udang tersaji pada Gambar 2.37 dan 2.38.



**Gambar 2.36.** Reaksi deasetilasi kitin menjadi kitosan

Sifat kitosan sebagai adsorben dihubungkan dengan struktur mikropori dan gugus aktif yang dimilikinya. Adanya gugus aktif amino (-NH<sub>2</sub>) dan hidroksil (-OH) yang terikat menyebabkan kitosan mempunyai reaktifitas yang tinggi dan menyumbangkan sifat polielektrolit kation sehingga dapat berperan sebagai amino

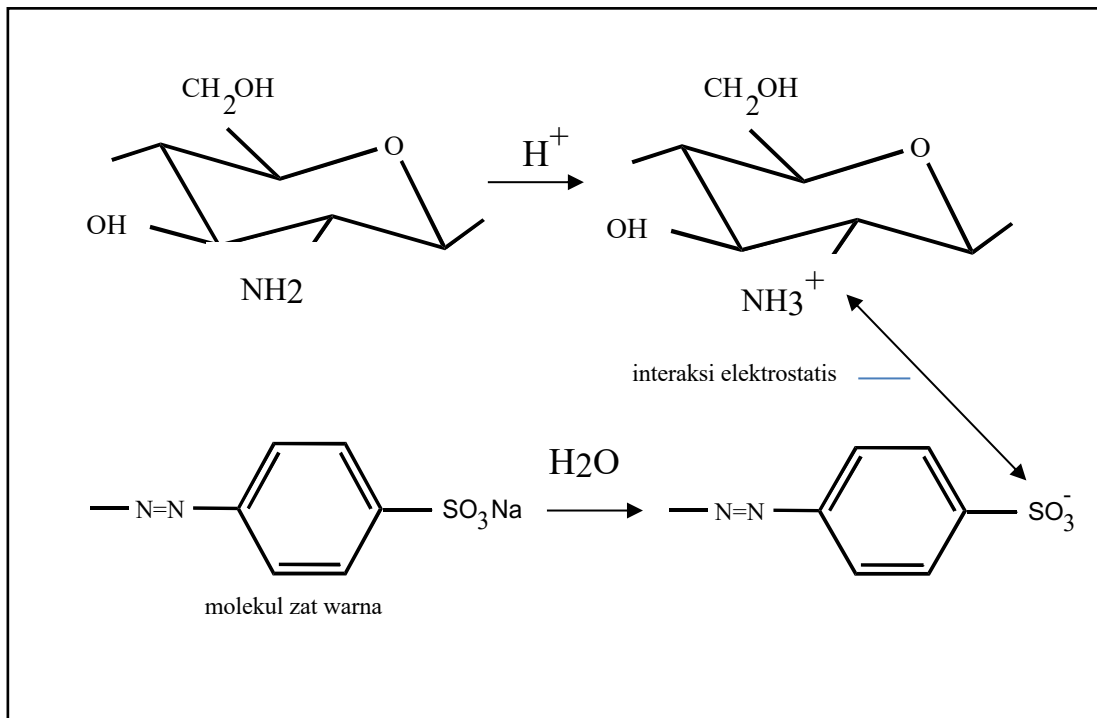
pengganti (*amino exchanger*). Adsorben kitosan mempunyai kemampuan mengikat lebih kuat daripada kitin karena gugus aktifnya tersebut. Gugus aktif  $-NH_2$  yang merupakan gugus aktif mayoritas pada permukaan kitosan, akan berubah menjadi  $-NH_3^+$  dan menimbulkan muatan positif pada medium air dan medium yang asam. Muatan ini harus dimbangi dengan muatan yang berlawanan supaya netral. Oleh karena itu, kitosan dalam larutan yang bersifat asam (pH 4,8) dapat menarik molekul lain yang bermuatan negatif, misalnya zat warna asam yang dalam air akan terion menjadi anion zat warna, melalui gaya elektrostatis seperti terlihat pada Gambar 2.39. Dengan demikian, adsorpsi zat warna asam oleh kitosan efektif pada pH asam.



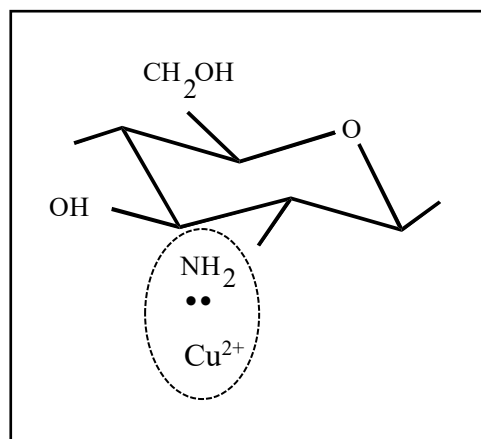
**Gambar 2.37.** Kitosan dari kulit udang



**Gambar 2.38.** Kitosan serbuk



**Gambar 2.39.** Mekanisme reaksi adsorpsi zat warna tekstil oleh kitosan



**Gambar 2.40.** Mekanisme reaksi adsorpsi logam oleh kitosan

Sementara, kemampuan kitosan dalam mengadsorpsi ion logam, disebabkan oleh terjadinya ikatan kovalen koordinasi antara gugus aktif  $\text{-NH}_2$  dengan ion logam (kation) yang pada umumnya adalah logam-logam transisi, karena logam ini menyediakan orbital kosong yang akan ditempati oleh elektron bebas pada  $\text{-NH}_2$ .

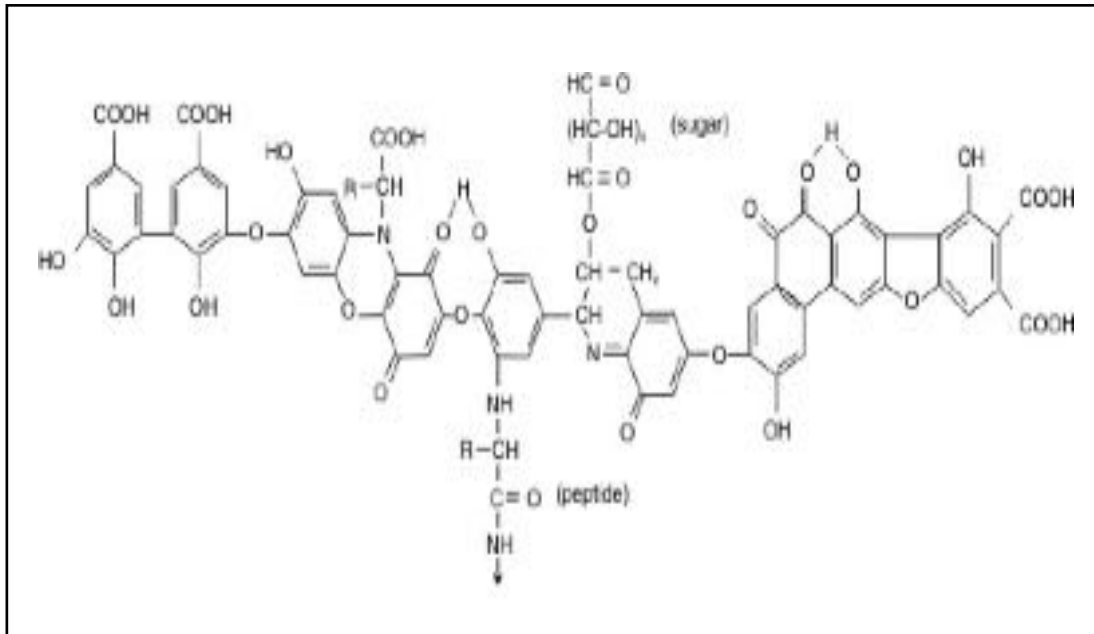
Jika  $-\text{NH}_2$  menjadi  $-\text{NH}_3^+$ , maka akan terjadi kompetisi antara  $-\text{NH}_3^+$  dengan ion logam (kation) sehingga serapannya menjadi rendah. Dengan demikian, reaksi  $-\text{NH}_2$  menjadi  $-\text{NH}_3^+$  seperti yang terjadi pada mekanisme reaksi Gambar 2.40 harus dicegah, dengan cara mengkondisikan agar pH tidak terlalu asam. Namun demikian, pH adsorpsi juga tidak boleh terlalu basa karena ion logam (kation) akan berubah menjadi hidroksidanya dan membentuk endapan yang justru dapat menutup pori-pori adsorben (kitosan) sehingga mengurangi proses adsorpsi itu sendiri. Dengan demikian, adsorpsi ion logam oleh kitosan baik dilakukan pada sekitar pH 6-7.

### c. Asam Humat

Senyawa humat merupakan bahan organik tanah yang berhasil diekstrak dan diisolasi dari tanah gambut. Bahan organik tanah dapat dibedakan menjadi bahan terhumifikasi dan tak terhumifikasi. Fraksi terhumifikasi dikenal sebagai humus atau sekarang disebut sebagai senyawa humat. Senyawa humat merupakan molekul dengan berat molekul tinggi mencapai 20.000. Istilah senyawa humat pertama kali dikemukakan oleh Berzelius. Ia membagi fraksi humat menjadi tiga golongan yaitu asam humat sebagai fraksi yang larut dalam basa, asam krenik dan apokrenik sebagai fraksi yang larut dalam air, serta humia sebagai bagian yang tidak larut dan inert.

Struktur molekul asam humat terdiri dari sekumpulan gugus aktif atau misel yang membentuk polimer secara alamiah dengan struktur dasar cincin aromatis sebagaimana terlihat pada Gambar 2.41. Namun demikian, struktur asam humat tidak dapat dinyatakan secara pasti karena sangat kompleks sehingga hanya diberikan dalam bentuk struktur hipotetik. Struktur asam humat yang saat ini dianggap memenuhi konsep yang telah ada dikemukakan oleh Stevenson (Stevenson, 1994). Pada struktur hipotetik ini, asam humat mengandung gugus  $-\text{OH}$  fenolat,  $-\text{COOH}$  yang terikat pada cincin aromatik dan kuinon yang dijembatani oleh nitrogen dan oksigen. Keasaman total akan kapasitas tukar senyawa-senyawa humat dalam tanah disebabkan oleh adanya proton yang dapat terdisosiasi atau ion-ion  $\text{H}^+$  pada gugus-gugus karboksilat aromatik, alifatik dan gugus  $-\text{OH}$  fenolat. Secara umum, asam humat dicirikan oleh keasaman total dan kandungan gugus karboksilat lebih rendah dibandingkan asam fulvat. Asam fulvat memiliki kandungan gugus karboksilat 2-3

kali lebih tinggi dibandingkan pada asam humat, tetapi kandungan gugus  $-OH$  fenolat pada asam humat dan fulvat relatif sama atau tidak jauh berbeda.



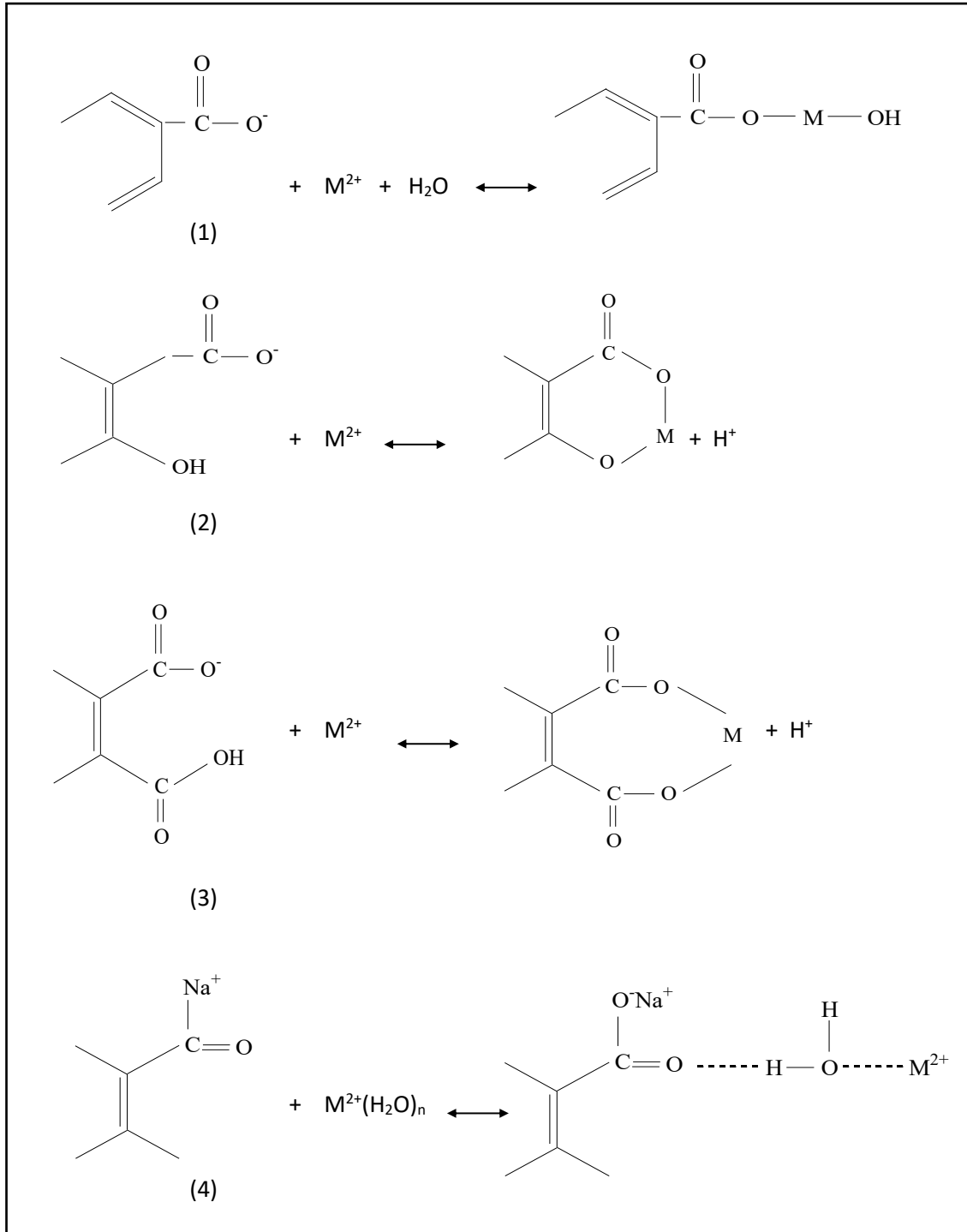
**Gambar 2.41.** Model struktur asam humat menurut Stevenson

(Sumber : Stevenson, 1994)

Kemampuan senyawa humat berinteraksi dengan kation logam disebabkan oleh sebagian besar gugus-gugus fungsional asam humat mengandung atom oksigen seperti  $-COOH$ , fenolat, enolat,  $-OH$  alkoholat dan  $-C=O$ . Berdasarkan keberadaan senyawa humat yang heterogen, interaksi kation logam dengan senyawa humat terjadi pada sejumlah besar sisi aktif dengan afinitas berbeda.

Secara umum, interaksi senyawa humat (asam humat) dengan kation logam meningkat dengan bertambahnya konsentrasi asam humat dan pH tetapi menurun dengan bertambahnya konsentrasi logam. Tipe dan macam gugus fungsional yang digunakan untuk model interaksi asam humat dengan kation logam bervariasi, namun model yang mendasarkan pada dua sisi pengikatan (1 karboksil dan 1 hidroksil) terlihat sesuai. Sebagian besar model mengasumsikan interaksi elektrostatik meskipun terdapat fakta bahwa tipe ini bukan satu-satunya tipe yang mungkin terjadi. Interaksi ion logam divalen maupun trivalen dengan asam humat atau asam fulvat dalam medium air pada pH mendekati 7 dapat berlangsung melalui

pembentukan ikatan hidrogen, elektrostatik atau pertukaran ion, ikatan koordinasi dan melalui struktur cincin khelat seperti dimodelkan pada Gambar 2.42.



**Gambar 2.42.** Mekanisme reaksi asam humat dengan logam

Mekanisme interaksi yang terjadi dapat melalui salah satu atau lebih dari keempat model tersebut, bahkan kemungkinan melibatkan keempat model mekanisme tersebut secara simultan. Menurut reaksi (1), salah satu gugus  $\text{-COOH}$  bereaksi dengan ion logam membentuk suatu garam anorganik atau kompleks monodentat. Persamaan (2) menggambarkan suatu reaksi dimana 1 gugus  $\text{-COOH}$  dan 1 gugus  $\text{-OH}$  bereaksi secara simultan dengan ion logam membentuk kompleks atau khelat bidentat. Pada persamaan (3), dua gugus  $\text{-COOH}$  terdekat bereaksi secara simultan dengan ion logam untuk membentuk khelat bidentat. Persamaan (4) menunjukkan suatu situasi dimana ion logam terikat dengan asam fulvat melalui pengikatan elektrostatis dan juga melalui molekul air dalam bungkus hidrasi primernya lewat suatu ikatan hidrogen ke gugus  $\text{C=O}$ . Interaksi jenis ini sangat penting jika kation memiliki energi pemecahan yang tinggi, dengan demikian dapat mempertahankan bungkus hidrasi primernya. Pengikatan kation logam terjadi satu kali melalui interaksi yang menghasilkan kompleks yang stabil yaitu membentuk ikatan koordinasi dan struktur cincin. Pembentukan ikatan melalui interaksi yang lebih lama terjadi apabila sisi aktif yang mengikat logam dengan kuat telah jenuh.

Diantara koloid tanah, senyawa humat merupakan bahan pengompleks yang bersifat multi ligan karena mempunyai gugus-gugus pengompleks dalam jumlah besar untuk setiap molekul senyawa humat. Karakteristik molekular yang berpengaruh terhadap kemampuan pengompleks dicirikan oleh sifat-sifat multielektrolit, hidrofobik dan reaksi intermolekuler yang berpengaruh pada pembentukan molekuler. Gugus fungsi pada asam humat memiliki kemampuan yang berbeda dalam fungsinya sebagai ligan dalam pembentukan kompleks dengan kation logam. Penurunan afinitas beberapa gugus fungsional mengikuti deret  $\text{-O- (enolat)} > \text{-NH}_2 \text{ (amina)} > \text{-N=N (azo)} > \text{-N- (cincin)} > \text{-COOH (karboksil)} > \text{-O- (eter)} > \text{-C=O (karbonil)}$ . Gugus-gugus fungsional asam humat yang mengandung atom oksigen seperti  $\text{-OH}$  dan  $\text{-COOH}$  merupakan gugus yang paling reaktif dalam berikatan dengan kation. Studi spektroskopi inframerah menunjukkan bahwa gugus karboksilat memainkan peran penting dalam pembentukan kompleks kation logam oleh asam humat dan asam fulvat. Selain gugus karboksilat, kompleks ion logam dengan asam humat dan asam fulvat juga melibatkan gugus keton terkonjugasi.

Salah satu karakteristik utama asam humat adalah kemampuannya mengadsorpsi bahan organik dan anorganik. Schnitzer (1986) telah menguji interaksi 11 ion logam dengan asam humat dan hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa dengan meningkatnya derajat keasaman atau pH, efisiensi adsorpsi ion logam pada asam humat juga meningkat sedangkan efisiensi adsorpsi akan berkurang dengan berkurangnya konsentrasi logam. Pada pH 2,4 urutan adsorpsinya  $Hg > Fe > Pb > Cu = Al > Ni > Cr = Zn = Cd = Co = Mn$ . Pada pH 3,7 urutan adsorpsinya  $Hg > Fe > Al > Pb > Cu > Cr > Cd = Zn = Ni = Co = Mn$ , sedangkan pada pH 4,7 urutannya  $Hg = Fe = Pb = Al = Cr > Cd > Ni = Zn > Co > Mn$ . Pada pH 5,8 urutan adsorpsinya  $Hg = Fe = Pb = Al = Cr = Cu > Cd > Zn > Ni > Co > Mn$ .

Pengikatan kation logam pada ligan permukaan, seperti halnya pengikatan kation logam oleh ligan terlarut sangat dipengaruhi derajat keasaman. Pada derajat keasaman tinggi, ligan permukaan cenderung terprotonasi sehingga kation logam juga berkompetisi dengan  $H^+$  untuk terikat pada ligan permukaan. Sebaliknya pada derajat keasaman rendah dimana jumlah ion  $OH^-$  besar, ligan permukaan cenderung terdeprotonasi sehingga pada saat yang sama terjadi kompetisi antara ligan permukaan dengan ion  $OH^-$  untuk berikatan dengan kation logam.

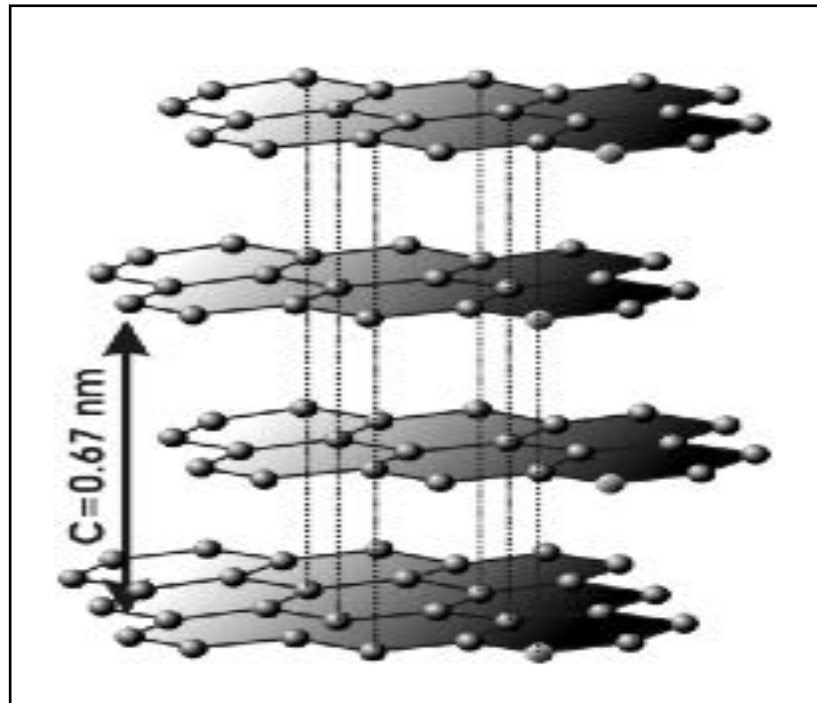
#### **d. Karbon aktif**

Struktur berpori (tekstur) dan sifat kimia karbon aktif berkaitan dengan keadaan fisik kristalnya. Struktur seperti grafit yang amorf merupakan satuan struktur dasar karbon aktif, namun terdapat beberapa penyimpangan seperti jarak antara layer tidak sama yakni dalam rentang 0,34-0,35 nm. Orientasi masing-masing layer umumnya menunjukkan penyimpangan dari struktur grafit. Struktur karbon aktif ini tersaji pada Gambar 2.43.

Karbon aktif banyak digunakan sebagai adsorben dan pengemban katalis dimana karbon aktif merupakan tipe adsorben yang tidak mempunyai situs aktif namun mempunyai struktur pori yang sangat kompleks, meliputi makropori, mesopori dan mikropori sehingga mempunyai *internal surface area* yang sangat besar. Sifat karbon aktif sangat tergantung pada bahan baku dimana karbon aktif tersebut diperoleh, disamping metode dan kondisi proses produksi. Sifat karbon aktif yang sangat penting adalah derajat pengembangan dan struktur kapilernya sebagai



akses molekul adsorbat ke dalam karbon aktif. Rata-rata karbon aktif memiliki struktur internal terkembang dengan kuat dan *internal surface areanya* seringkali melebihi 1000 bahkan kadang-kadang sampai 3000 m<sup>2</sup>/g dan biasanya terciirikan oleh struktur kapiler polidispers yaitu pori-pori menampakkan karbonisasi tak sempurna dan terdistribusi di dalam volume total karbon aktif.



**Gambar 2.43.** Struktur karbon aktif

Unit grafit dalam karbon aktif biasanya tersusun atas 6-7 layer dengan diameter rata-rata dari masing unit kira-kira 10 nm. Ukuran dari unit ini dapat ditingkatkan melalui proses grafitisasi dan biasanya dilakukan pada suhu diatas 1000°C dan inert. Jaringan antara unit grafit memungkinkan akan terjadinya jaringan silang yang kuat sehingga membentuk jaringan pori sebagai mesopori dan makropori. Karakteristik karbon aktif dapat dilihat pada Tabel 2.2 sementara contoh karbon aktif dapat dilihat pada Gambar 2.44.

Makropori karbon aktif yang mempunyai ukuran lebih besar dari 100 nm normalnya tidak berisi adsorbat. Volume makropori pada umumnya berkisar 0,2-0,5 cc/g dan kontribusi yang diberikan area makropori terhadap kapasitas adsorpsi lebih kecil jika dibandingkan kontribusi yang diberikan mikroporinya, yaitu 0,5 m<sup>2</sup>/g.

Namun demikian, makropori berperan penting dalam proses difusi molekul adsorbat dari larutan ke dalam pori adsorben. Mesopori karbon aktif mempunyai ukuran 2 – 100 nm dengan volume 0,1-0,4 cc/g dan surface area 10-100 m<sup>2</sup>/g. Sama seperti makropori, mesopori juga lebih berperan dalam proses difusi molekul adsorbat dari larutan ke dalam adsorben.

**Tabel 2.2.** Karakteristik karbon aktif

(Sumber : Do, 1998)

<i>True density</i>	2,2 g/cc
<i>Particle density</i>	0,73 g/cc
<i>Total porosity</i>	0,71
<i>Macropore porosity</i>	0,31
<i>Micropore porosity</i>	0,40
<i>Macropore volume</i>	0,47 cc/g
<i>Micropore volume</i>	0,44 cc/g
<i>Specific surface area</i>	1200 m <sup>2</sup> /g
<i>Mean macropore radius</i>	800 nm
<i>Mean micropore half width</i>	1-2 nm



**Gambar 2.44.** Karbon aktif

Mikropori mempunyai ukuran lebih kecil dari 2 nm. Pori ini mempunyai bentuk yang sangat sempit dan karena kekuatan dispersinya yang tinggi maka

mampu menyimpan molekul adsorbat dalam proses adsorpsi fisis, yaitu adsorpsi melalui pengisian dan penempelan adsorbat pada pori adsorben (Do, 1998).

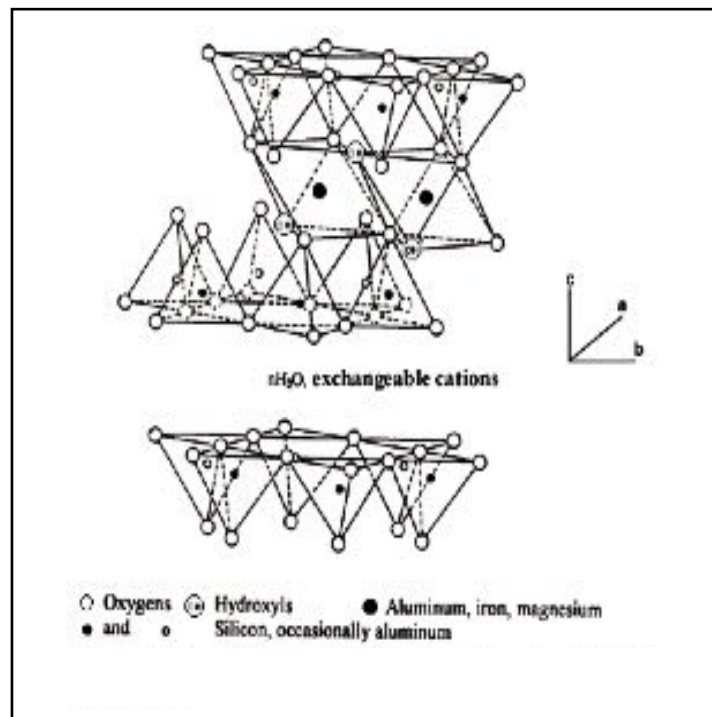
Meskipun karbon aktif tidak mempunyai situs aktif, namun kapasitas adsorpsinya terhadap ion logam juga dipengaruhi oleh derajat keasaman atau pH. Pada derajat keasaman rendah atau pH tinggi dimana konsentrasi  $\text{OH}^-$  tinggi, ion logam akan membentuk hidroksida yang kemudian menutup pori karbon aktif. Hal ini menyebabkan turunnya kapasitas adsorpsi. Beberapa peneliti melakukan modifikasi terhadap karbon aktif dengan memasukkan gugus fungsi untuk meningkatkan kapasitas adsorpsinya terhadap ion logam. Modifikasi tersebut diantaranya menggunakan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ , dan asam sitrat. Adsorpsi ion logam maupun zat warna menggunakan karbon aktif termodifikasi sangat dipengaruhi derajat keasaman, dimana semakin rendah derajat keasaman, kapasitas adsorpsi semakin besar. Hal ini disebabkan pada derajat keasaman tinggi terjadi kompetisi antara ion  $\text{H}^+$  dengan ion logam ataupun kation pada zat warna untuk berikatan dengan gugus fungsi karbon aktif.

#### **e. Clay**

Clay atau lempung adalah mineral sedimen yang merupakan fraksi koloid dari tanah, sedimen, batu dan air yang diklasifikasikan sebagai phyllosilicates. Lempung terdiri dari dua tipe lapisan dasar. Lapisan pertama berupa lembaran tetrahedra silika-oksigen  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Lapisan kedua disusun dari aluminium-oksigen  $[\text{Al}(\text{OH})_6]$  atau magnesium-oksigen  $[\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$  yang membentuk lembaran oktahedral. Adanya simetri yang analog dan dimensi yang hampir sama dalam lembaran tetrahedral dan oktahedral memungkinkan penggunaan pasangan bersama atom oksigen diantara lembaran ini. Ada dua susunan dari gabungan lapisan. Pertama, lembaran tetrahedral dan oktahedral digambarkan sebagai T:O atau 1:1. Contohnya kaolinit dan khristolit. Kedua, pengulangan unit dari lapisan tetrahedral : oktahedral dan digambarkan dengan susunan 2:1. Contoh mineral lempung yang memiliki tipe ini adalah illit, montmorillonit, biotit. Salah satu lempung yang banyak digunakan adalah smektit yang meliputi montmorillonit dan hektorit.

Bentonit merupakan endapan karang yang dibentuk dari perubahan tempat dari abu vulkanis, komposisi terbesar dari tanah liat montmorillonit yang pada

umumnya mempunyai kemampuan cukup besar untuk menyerap air, juga dipakai secara komersial dalam cairan drilling, katalis, cat, pengisi plastik dan sebagainya. Ciri khas bentonit yaitu jika diraba seperti lilin dan teksturnya seperti sabun. Bentonit mempunyai struktur layer (berlapis) yang terdiri dari kristal alumino-silikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah dalam kerangka tiga dimensi. Ion-ion logam tersebut dapat diganti oleh kation lain tanpa merusak struktur bentonit dan dapat menyerap air secara reversibel. Bentonit tidak dapat diidentifikasi hanya berdasarkan analisis komposisi kimianya saja, melainkan harus dianalisis strukturnya. Struktur kristal bentonit, semua atom Si dalam bentuk tetrahedral sedangkan atom Al dalam bentuk oktahedral sebagaimana terlihat pada Gambar 2.45.



**Gambar 2.45.** Struktur kristal bentonit

(Sumber : Grim, 1968)

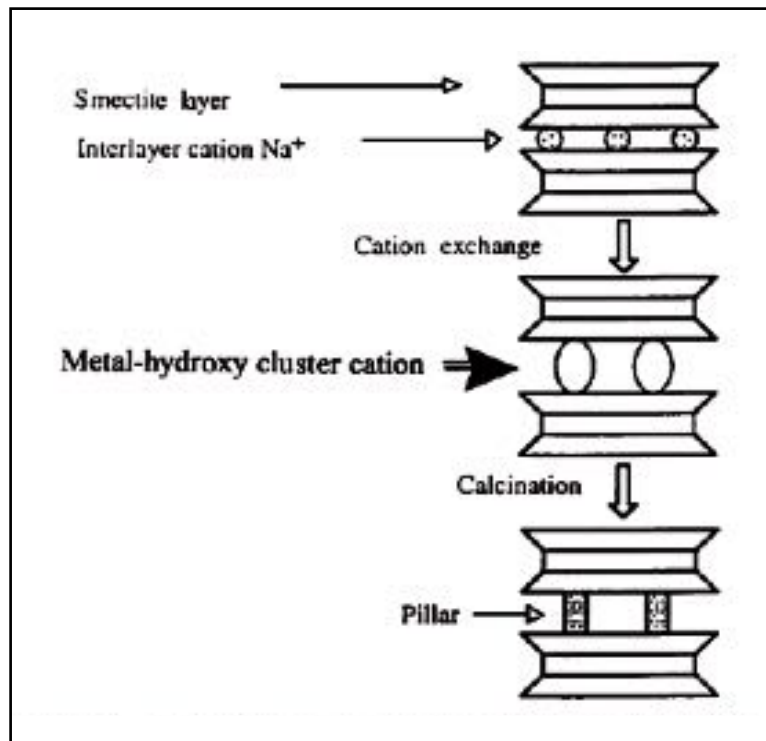
Pada lembar tetrahedral,  $\text{Si}^{4+}$  dapat diganti dengan  $\text{Al}^{3+}$  sehingga dalam unit tetrahedral terjadi kelebihan muatan negatif yang akan diseimbangkan oleh kation penyeimbang yang dapat ditukar. Posisi kation yang dapat ditukar ini berada dalam ruang antar lapisnya sehingga bentonit bersifat sebagai penukar kation. Kation ini merupakan alkali. Bila bentonit kontak dengan air atau uap air maka akan terbentuk

kation terhidrat dalam struktur antar lapis yang menyebabkan terjadinya proses pengembangan ruang antar lapis. Besarnya pengembangan struktur antar lapis ini tergantung kation penyeimbang dalam struktur bentonit.

Pemanasan pada temperatur 100-200°C menyebabkan bentonit kehilangan molekul air yang mengisi ruang antar layer sehingga struktur semula menjadi hilang. Perubahan ini bersifat reversibel, tetapi akan menjadi permanen apabila dipanaskan di atas temperatur 200°C. Pemanasan pada 200°C dengan variasi konsentrasi menunjukkan intensitas panjang gelombang yang berbeda pula. Hal ini berarti bahwa struktur pada ikatan H<sub>2</sub>O mengalami perubahan. Stretching Si-O-Si mengalami peningkatan, hal ini terjadi karena semakin tinggi konsentrasi maka semakin besar pula kandungan Si-O-Si yang terikat pada Na-bentonit. Pemanasan yang semakin tinggi dapat mengakibatkan puncak bentonit menjadi semakin melebar dan meluas sehingga pada akhirnya benar-benar runtuh pada temperatur 300°C. Pemanasan di atas 500-700°C menyebabkan proses pengeluaran molekul-molekul air dari rangkaian kristal (framework), sehingga dua gugus OH yang berdekatan saling melepaskan satu molekul air.

Kelemahan dari lempung alam adalah rusaknya struktur lapis dan hilangnya porositas karena pemanasan pada suhu tinggi. Salah satu usaha untuk mengatasi masalah ini yaitu dengan melakukan proses penyisipan ion atau molekul ke dalam *interlayer* yang dikenal dengan proses interkalasi. Pemanasan interkalat akan menghasilkan pilar, sehingga proses ini lebih dikenal dengan sebutan proses pilarisasi. Dengan demikian, proses pilarisasi dapat dikatakan sebagai suatu rekayasa nano yang mengubah senyawa berlapis menjadi material mikropori atau mesopori dengan tetap mempertahankan struktur berlapisnya. Material hasil proses pilarisasi ini disebut sebagai senyawa terpilar atau padatan berlapis terpilar. Senyawa terpilar ini memiliki sifat yang khas yaitu (1) ruang antar lapisan dalam struktur material ditopang secara vertikal dan tidak rusak pada proses pelepasan pelarut, (2) minimum peningkatan ruang basal spacing akibat proses pilarisasi adalah sebesar diameter molekul nitrogen (N<sub>2</sub>), (3) agen pemilar memiliki dimensi molekuler dan terletak secara lateral pada ruang antar lapisan. Ada dua tahapan proses dalam proses pilarisasi, tahapan pertama adalah proses pertukaran kation antara kation dalam ruang antar lapis (*interlamellar small*) dengan ruah kation (*bulky ions*) atau

polikation dari agen pemilar. Tahapan kedua adalah pembentukan pilar oksida logam dengan cara kalsinasi. Pilar oksida yang terbentuk ini adalah senyawa yang stabil dan terikat kuat pada struktur lapisan lempung. Skema proses pilarisasi menggunakan agen pemilar seperti dapat dilihat pada Gambar 2.46.



**Gambar 2.46.** Skema proses pilarisasi  
(Sumber : Moore dan Reynolds, 1997)

Pilarisasi dapat dilakukan dengan cara menginterkalasi polikation hidroksi terhadap lempung. Berbagai jenis kation dapat digunakan sebagai agen pemilar, diantaranya ion-ion alkil ammonium, kation amina bisiklis, dan beberapa kation kompleks seperti kelat serta kation hidroksi logam polinuklir dari Al, Zr, Ti, dan Fe. Ketika lempung didispersikan ke dalam larutan yang berisi senyawa pemilar akan terjadi proses pertukaran kation antara kation penyeimbang dalam lempung dengan kation pemilar sehingga kation pemilar akan masuk pada struktur lapisan lempung. Pada awalnya, beberapa molekul organik mampu mempilarisasi ruang antar lapisan dalam lempung menghasilkan ruang antar lapisan basal spacing pengembangan sebesar 2,2-4,0 Å. Tetapi pilar yang terbentuk biasanya kurang kuat dan stabilitas

termalnya hanya sampai pada suhu 250°C sedangkan agen pemilar jenis molekul anorganik menghasilkan pilar yang lebih stabil. Molekul anorganik yang banyak digunakan adalah hidroksi alumunium, alumunium klorohiral  $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}(H_2O)^{12+}$ , hidroksi kromium, larutan zirkonium klorida dan larutan besi hidroksi.

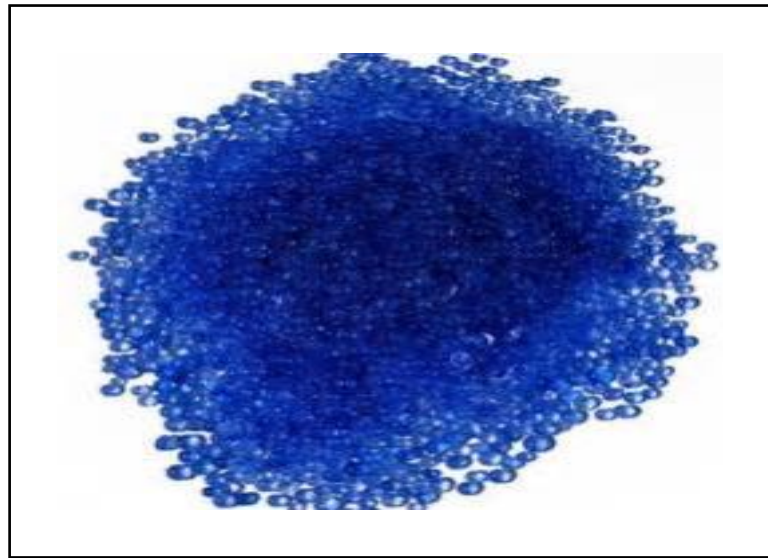
Proses pilarisasi pada umumnya diikuti dengan proses kalsinasi membentuk pilar-pilar oksida logam. Jika lempung yang sudah terinterkalasi tidak dilakukan kalsinasi, maka kation logam tersebut tidak akan mampu membentuk pori yang permanen di dalam lempung tersebut sehingga menyebabkan lempung tersebut tidak stabil dalam melakukan adsorpsi dan bahkan dapat kembali lagi menjadi senyawa berlapis. Lempung yang terpilarisasi mempunyai struktur yang permanen dalam keadaan hidrasi maupun dalam keadaan dehidrasi dan memiliki beberapa kelebihan diantaranya stabilitas termal yang lebih tinggi, volume pori dan luas permukaan yang lebih besar potensial digunakan sebagai adsorben.

Beberapa peneliti menemukan adanya korelasi antara pH dengan kapasitas adsorpsi bentonit terhadap ion logam. Adanya kenaikan pH yang disertai dengan kehadiran ion  $OH^-$  menyebabkan terjadinya hidrolisis kation pada permukaan bentonit. Hal ini menyebabkan naiknya muatan negatif pada permukaan bentonit karena tidak ada kation yang menetralkannya. Kenaikan muatan negatif ini menyebabkan naiknya kapasitas adsorpsi terhadap ion logam karena ion logam dibutuhkan untuk menetralkan kembali muatan negatif pada permukaan. Namun demikian, jika jumlah ion  $OH^-$  terlalu banyak, dimana NaOH ditambahkan untuk meningkatkan pH dari 4 menjadi 6, kapasitas adsorpsinya terhadap ion logam seng justru akan menurun karena terbentuknya hidroksida seng yang menghambat adsorpsi pada permukaan bentonit.

#### **f. Silika gel**

Silika gel merupakan silika morf yang terdiri atas globula-globula  $SiO_4$  tetrahedral yang tersusun secara tidak teratur dan beragregasi membentuk kerangka tiga dimensi yang lebih besar, 1-25  $\mu m$  (Oscik, 1982). Sifat makropori silika gel tergantung pada kondisi preparasinya, rata-rata berdiameter 2200-2600 pm sedangkan luas permukaan dari silika gel antara 300-800  $m^2/g$  dengan densitas 0,67-0,75  $g/cm^3$ . Rumus kimia silika gel secara umum adalah  $SiO_2 \cdot xH_2O$  dimana struktur

satuan mineral silika pada dasarnya mengandung kation  $\text{Si}^{4+}$  yang terkoordinasi secara tetrahedral dengan anion  $\text{O}^{2-}$ , namun susunan tetrahedral  $\text{SiO}_4$  pada silika gel tidak beraturan. Silika gel banyak digunakan sebagai adsorben, desikan dan pengisi pada kromatografi. Bentuk silika gel dapat dilihat pada Gambar 2.47.

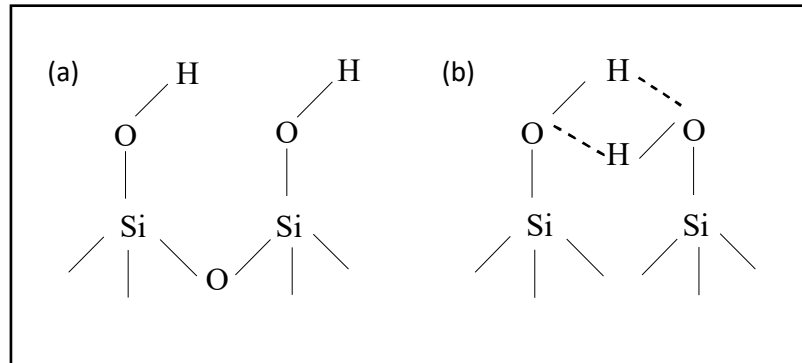


**Gambar 2.47.** Silika gel

Nilai pH larutan pada lingkungan silika gel dapat mempengaruhi keadaan muatan listrik permukaan silika gel. Pada keadaan lingkungan asam, pada umumnya silika gel memiliki muatan netto positif sedangkan pada keadaan lingkungan basa memiliki muatan netto negatif. Pada pH 2-9 silika gel memiliki kelarutan rendah yaitu hanya 100-140 mg/L dan akan meningkat drastis pada pH diatas 9. Mekanisme pelarutan silika gel pada kondisi basa dipacu oleh bentuk koordinasi  $\text{OH}^-$  pada atom Si diatas 4 yang akan semakin banyak keberadannya pada pH tinggi. Keberadaan atom Si dengan bilangan koordinasi lebih dari 4 menyebabkan melemahnya ikatan siloksan didekatnya sehingga ikatan Si-O pada tingkat ini akan putus. Ikatan siloksil didekatnya kemudian terhidrolisis menjadi silanol. Pada permukaan silika gel terdapat dua jenis gugus hidroksil ( $-\text{OH}$ ) yaitu gugus  $-\text{OH}$  bebas dengan jarak gugus  $-\text{OH}$  dengan  $-\text{OH}$  lain sebesar 0,5-0,52 nm dan gugus  $-\text{OH}$  terikat dengan jarak gugus  $-\text{OH}$  dengan  $-\text{OH}$  lain sebesar 0,25-0,26 nm yang dapat berinteraksi melalui ikatan hidrogen sebagaimana terlihat pada Gambar 2.48 (Oscik, 1998).

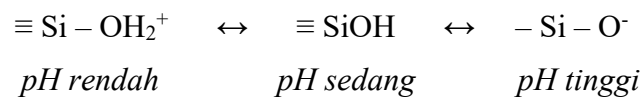


Silika gel dengan memiliki gugus silanol bebas dan gugus siloksan sehingga dilaporkan mampu mengadsorpsi ion logam keras seperti  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{Fe}^{2+}$  tanpa dimodifikasi terlebih dahulu. Interaksi ion-ion alkali dan alkali tanah dengan silika gel dapat menstabilkan spesies silikat.



**Gambar 2.48.** (a) Gugus OH bebas dan (b) gugus OH terikat

Interaksi ion logam dengan ligan dalam larutan selain ditentukan oleh sifatnya sendiri juga sangat dipengaruhi oleh derajat keasaman atau pH larutan. Silika gel bermuatan netto negatif pada derajat keasaman rendah (kondisi larutan basa) sedangkan pada kondisi larutan asam akan bermuatan netto positif sampai netral. Pada derajat keasaman tinggi atau pH rendah, gugus aktif permukaan adsorben dapat terprotonasi sehingga dapat mengganggu proses adsorpsi.



Disamping pengaruhnya pada padatan silika gel, derajat keasaman sistem juga mempengaruhi keberadaan spesies ion-ion logam pada fase cair. Pada derajat keasaman rendah, ion logam  $\text{Fe(III)}$  dan  $\text{Cu(II)}$  ada dalam bentuk spesies hidroksida yang terkadang memiliki muatan yang sama dengan muatan adsorben sehingga saling bertolakan.

### g. Zeolit

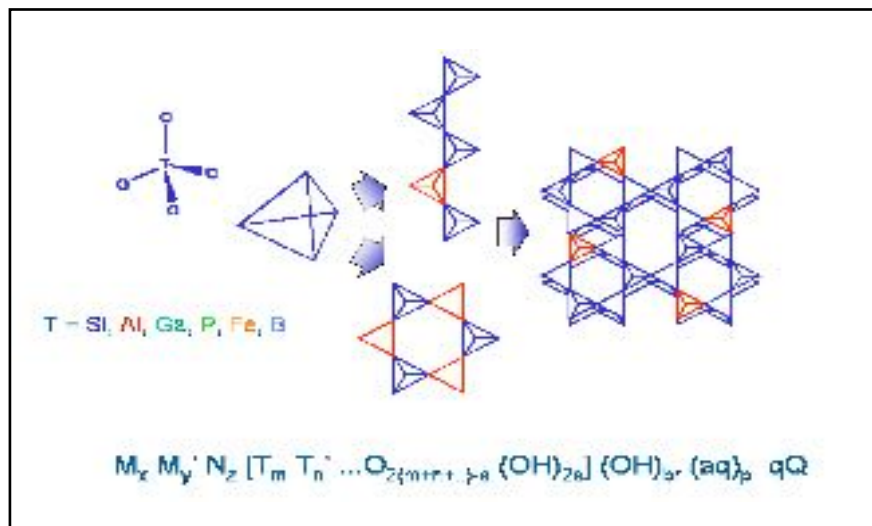
Mineral zeolit ditemukan pertama kali oleh Cronsted pada tahun 1756. Zeolit berasal dari bahasa Yunani, zeo yang berarti mendidih dan lithos yaitu batuan, sehingga zeolit merupakan batuan yang sifatnya mendidih dan mengeluarkan uap jika dipanaskan. Hal ini karena pemanasan menyebabkan molekul air mudah lepas sehingga menjadikan zeolit spesifik sebagai adsorben, molecular sieving, penukar ion dan katalisator. Bentuk zeolit dapat dilihat pada Gambar 2.49.



**Gambar 2.49.** Zeolit alam

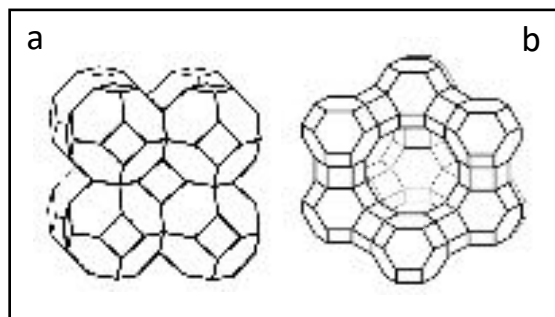
Zeolit merupakan kristal aluminosilikat terhidrasi yang mengandung kation alkali dan alkali tanah dalam kerangka tiga dimensinya, secara empiris mempunyai rumus  $M_{x/n} [ \{Al_2O_3\}_x \{SiO_2\}_y ] \cdot zH_2O$  dengan M adalah kation golongan IA dan IIA dalam sistem periodik unsur, n adalah valensi logam alkali, x adalah bilangan tertentu alumina yaitu 2-10, y adalah bilangan tertentu silika yaitu 2-7 dan z adalah jumlah molekul air. Struktur zeolit dapat digambarkan seperti sarang lebah dengan saluran dan rongga yang dihasilkan oleh sambungan kaku tetrahedral. Struktur kristal dari mineral zeolit termasuk anggota kelas aluminosilikat. Pada umumnya zeolit tersusun oleh satuan unit pembangun primer yang merupakan satuan unit terkecil tetrahedral  $SiO_4$  dan  $AlO_4$ . Dalam struktur zeolit, atom Si dan O tidak memiliki muatan sedangkan atom Al bermuatan negatif sehingga struktur rantai aluminosilikat tersebut akan dinetralkan oleh kation seperti  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ , dan  $K^+$ .

Berdasarkan susunan unit pembangunnya, struktur zeolit meliputi unit pembangun primer, sekunder, dan tersier. Unit pembangun primer berupa tetrahedral  $\text{SiO}_4$  dan  $\text{AlO}_4$  yang merupakan satuan terkecil. Unit pembangun sekunder terbentuk dari rangkaian unit pembangun primer dengan cara setiap satu atom oksigen secara bersama sebagai sudut 2 tetrahedral, membentuk cincin tunggal maupun ganda dengan 4, 5, 6 atau 8 tetrahedral. Unit pembangun tersier atau struktur ruang terbentuk dari ikatan unit pembangun sekunder satu sama lain dengan berbagai kombinasi. Kristal zeolit merupakan rangkaian tiga dimensi unit tersier tersebut.



**Gambar 2.50.** Unit pembangun zeolit

Adapun bentuk-bentuk dasar yang terkombinasi akan membentuk kristal berpori dengan pola dan dimensi saluran-saluran sejajar yang saling terhubung oleh saluran lain yang tegak lurus dengan variasi ukuran tertentu. Molekul tamu, yaitu molekul yang teradsorpsi atau berinteraksi dengan bantuan permukaan zeolit, berdifusi menyusuri saluran pori untuk mencapai permukaan dalam zeolit. Berdasarkan ukuran pori zeolit terbagi dalam tiga kelompok besar yaitu sistem pori cincin 8 oksigen, 10 oksigen dan 12 oksigen. Contoh struktur zeolit dapat dilihat pada Gambar 2.51.



**Gambar 2.51.** Struktur (a) sodalit (b) faujasit

Zeolit mempunyai sifat dehidrasi yaitu melepaskan molekul  $H_2O$  jika dipanaskan. Pada umumnya, struktur kerangka zeolit akan menyusut, tetapi kerangka dasarnya tidak mengalami perubahan secara nyata. Di sini, molekul  $H_2O$  seolah-olah mempunyai posisi yang spesifik dan dapat dikeluarkan secara reversibel. Sifat zeolit sebagai adsorben dan penyaring molekul dimungkinkan karena struktur zeolit yang berongga sehingga zeolit mampu menyerap sejumlah besar molekul yang berukuran lebih kecil atau sesuai dengan ukuran rongganya. Selain itu, kristal zeolit yang telah terhidrasi merupakan adsorben yang selektif dan mempunyai efektivitas adsorpsi tinggi. Kemampuan zeolit sebagai adsorben dan katalis juga berkaitan dengan tersedianya pusat-pusat aktif dalam saluran antar zeolit. Pusat-pusat aktif tersebut terbentuk karena adanya gugus fungsi asam tipe bronsted dan lewis. Perbandingan kedua jenis asam ini tergantung pada proses aktivasi zeolit dan kondisi reaksi. Pusat-pusat aktif yang bersifat asam ini selanjutnya dapat mengikat molekul-molekul basa secara kimiawi, sedangkan sifat zeolit sebagai penukar ion disebabkan karena adanya kation logam alkali dan alkali tanah. Kation tersebut dapat bergerak bebas di dalam rongga dan dapat dipertukarkan dengan kation logam lain dengan jumlah yang sama. Akibat struktur zeolit berongga, anion atau molekul berukuran lebih kecil atau sama dengan rongga dapat masuk dan terjebak.

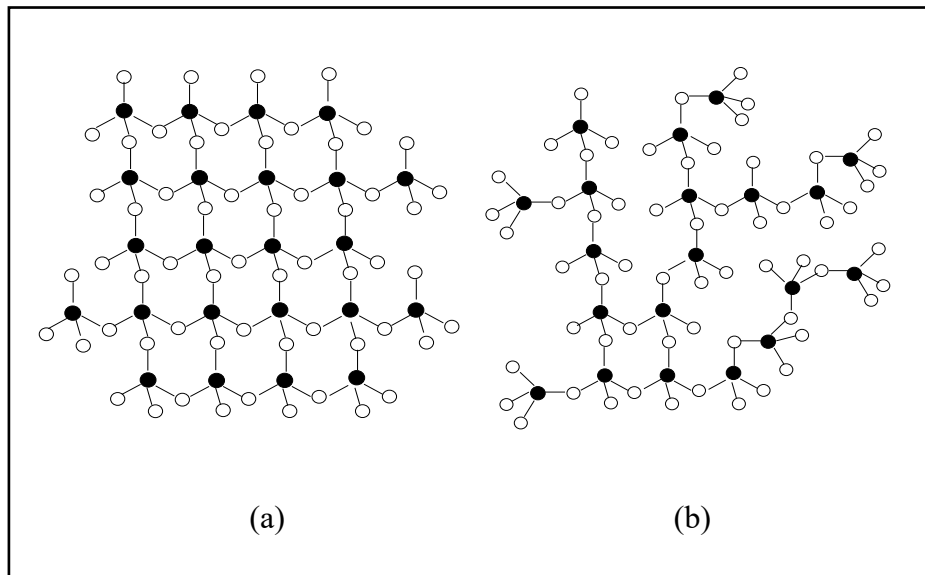
Keberadaan situs asam pada struktur zeolit menyebabkan derajat keasaman sangat berpengaruh pada proses adsorpsi. Pada derajat keasaman tinggi atau pH rendah dimana konsentrasi  $H^+$  tinggi, jumlah situs asam bronsted bertambah sehingga kemampuan zeolit untuk adsorpsi kimia akan meningkat.

## h. Silika

Silika merupakan nama umum untuk senyawa yang terdiri dari dua unsur, yaitu silikon dan oksigen dengan rasio stoikiometri 1:2 sehingga membentuk  $\text{SiO}_2$ . Seperti halnya air ( $\text{H}_2\text{O}$ ) dan karbondioksida ( $\text{CO}_2$ ), silika tidak berdiri sendiri tetapi berikatan satu dengan lainnya membentuk struktur makromolekul dengan unit dasar tetrahedral  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Antara dua unit dasar yang berdekatan berikatan melalui atom oksigen yang digunakan secara bersama.

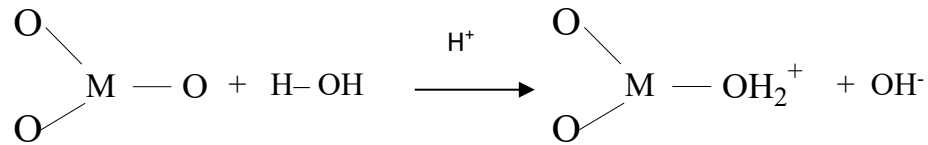
Silika, baik silika alam maupun buatan, terdapat dalam dua bentuk yaitu kristalin dan amorf. Quartz merupakan silika fase kristalin yang paling banyak terdapat di alam dalam bentuk granit dan pasir, sedangkan silika amorf banyak terkandung dalam tanah diatomae.

Struktur morfologi silika tergantung pada tingkat kristalinitas dan bagaimana silika disintesis sehingga silika mempunyai luas permukaan yang sangat bervariasi, 0,1-1000  $\text{m}^2/\text{g}$ . Untuk keperluan adsorpsi yang membutuhkan luas permukaan tinggi, fase kristalin silika dapat diturunkan sehingga silika berada dalam fase amorf.

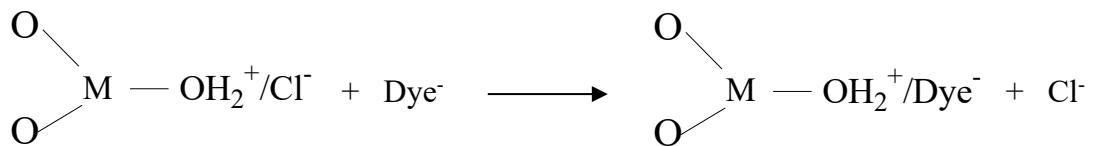


**Gambar 2.52.** Struktur silika fase (a) kristalin (b) amorf

Bertambahnya derajat keasaman larutan pada adsorpsi zat warna anion mengakibatkan bertambahnya kapasitas adsorpsi akibat adanya disosiasi asam basa pada *interface* padatan larutan, dengan mekanisme sebagai berikut.



dengan M adalah Al, Ca, Si dan sebagainya. Karena larutan diasamkan dengan HCl maka permukaan luar dari padatan bermuatan positif dan akan bergabung dengan ion Cl<sup>-</sup>. Ion klorida dipertukarkan dengan anion zat warna seperti mekanisme berikut.



Adanya permukaan positif dari adsorben sebagai akibat protonasi menyebabkan tarikan elektrostatis antara adsorben terhadap anion zat warna meningkat. Oleh karena itu, pada derajat keasaman tinggi, adsorpsi meningkat. Sebaliknya, pada derajat keasaman rendah atau pH tinggi, permukaan adsorben menjadi bermuatan negatif atau setidaknya mengalami penurunan muatan positif sehingga menimbulkan tolakan. Dengan demikian, tarikan elektrostatis adsorben terhadap anion zat warna berkurang. Akibat selanjutnya, adsorpsi pada derajat keasaman rendah berkurang. Hal sebaliknya terjadi pada adsorpsi logam. Situs aktif pada atom O mengakibatkan silika mempunyai sifat seperti elektron dan mempunyai muatan negatif. Hal ini mengakibatkan terjadinya interaksi yang baik dengan ion logam melalui gaya elektrostatis. Namun jika derajat keasaman ditingkatkan dimana konsentrasi H<sup>+</sup> dalam larutan menjadi tinggi, akan terjadi kompetisi antara ion H<sup>+</sup> dengan ion logam sehingga kapasitas adsorpsi menjadi turun. Dengan demikian, adsorpsi logam lebih baik dilakukan pada derajat keasaman netral, mengingat jika

derajat keasaman terlalu rendah, ion logam akan membentuk hidroksidanya sehingga kapasitas adsorpsi juga akan menurun.

#### i. Alumina

Alumina merupakan adsorben yang sering digunakan di industri untuk menghilangkan air dalam aliran gas. Hal ini disebabkan adanya situs aktif yang bersifat polar dalam struktur molekul alumina sehingga dapat digunakan dengan baik untuk mengadsorpsi senyawa yang juga bersifat polar seperti air. Jenis alumina yang sering digunakan adalah  $\gamma$ -alumina dengan karakterisasi tersaji pada Tabel 2.3. Berdasarkan Tabel 2.3 tersebut, terlihat bahwa alumina juga mempunyai struktur mikropori sehingga sangat baik digunakan sebagai adsorben. Selain silika, alumina merupakan komponen terbesar penyusun abu layang batu bara.

Sebagaimana halnya silika, adsorpsi logam oleh alumina juga dipengaruhi oleh derajat keasaman. Situs aktif pada atom O mengakibatkan alumina mempunyai muatan negatif. Hal ini mengakibatkan terjadinya interaksi yang baik dengan ion logam melalui gaya elektrostatis. Namun jika derajat keasaman ditingkatkan dimana konsentrasi  $H^+$  dalam larutan menjadi tinggi, maka terjadi kompetisi antara ion  $H^+$  dengan ion logam sehingga kapasitas adsorpsi menjadi turun. Dengan demikian, adsorpsi logam lebih baik dilakukan pada derajat keasaman netral, mengingat jika derajat keasaman rendah, ion logam akan membentuk hidroksidanya sehingga kapasitas adsorpsi menurun.

**Tabel 2.3.** Karakterisasi  $\gamma$ -alumina

(Sumber : Do, 1998)

True density	2,9 - 3,3 g/cc
Particle density	0,65 - 1,0 g/cc
Total porosity	0,7 - 0,77
Macropore porosity	0,15 - 0,35
Micropore porosity	0,4 - 0,5
Macropore volume	0,4 - 0,55 cc/g
Micropore volume	0,5 - 0,6 cc/g
Specific surface area	200 - 300 m <sup>2</sup> /g
Mean macropore radius	100 - 300 nm
Mean micropore radius	1,8 - 3 nm

## Pustaka

- Budhyantoro, A. 2005. Konversi Abu Layang Batu bara Sebagai Material Pengemban Logam Nikel dan Uji Ketahanan Struktur Padatan Terhadap Panas. *Jurnal Ilmu Dasar*. 6(1) : 24-32.
- Crittenden, Barry, Thomas, W.J. 1998. *Adsorption : Technology and Design*. Elsevier, United Kingdom.
- Do, D.D. 1998. *Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press. London, England.
- Grim, R.E.1968. *Clay Mineralogy*. 2<sup>nd</sup> ed. McGraw-Hill, New York.
- Lowell, S., Shields, J.E. 1984. *Powder Surface Area and Porosity*. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA.
- Moore, D.M., Reynolds Jr., R.C. 1997. *X-Ray Diffraction and The Identification and Analysis of Clay Minerals*. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford University press, Oxford.
- Oscik, J. dan Cooper. 1982. *Adsorption*. John Wiley and Sons. New York.
- Sastrohamidjojo, H. 1992. *Spektroskopi Inframerah*. Liberty. Yogyakarta, Indonesia.
- Schnitzer, M. 1986. *Pengikatan Bahan Humat oleh Koloid Mineral Tanah* (dalam Huang, P.M. and Schnitzer, M., 1986, Interaksi Mineral Tanah dengan Organik Alami dan Mikroba, Terjemahan Goenadi, D.H, 1997). Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Skoog, D.A. 1984. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing. Florida, USA.
- Stevenson, F.J. 1994. *Humus Chemistry : Genesis, Composition, Reaction*. 2<sup>nd</sup> ed. Wiley, New York.
- Yang, R.T. 2003. *Adsorbents : Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Inc, Canada.



### 1. Karakter Abu Layang Batu bara

Abu layang batu bara merupakan material sisa atau pengotor dari batu bara, seperti lempung, feldspar dan *quartz* yang tidak habis terbakar, berukuran 1-100  $\mu\text{m}$  dan relatif homogen. Selama proses pembakaran batu bara, abu layang bersama-sama aliran gas memasuki cerobong asap dan terkumpul pada alat pengontrol emisi atau keluar melalui cerobong asap dan akan berterbangan menyebar di udara karena ukurannya yang relatif kecil. Abu layang mempunyai warna lebih terang (keabu-abuan) dibandingkan dengan abu dasar yang tertinggal pada oven pembakar sebagai butiran abu padat atau leburan kerak, dan merupakan komponen terbesar abu batu bara, kira-kira 85% dari total abu yang dihasilkan (Sukandarrumidi, 2006). Namun, warna abu layang ini sangat bervariasi dari abu-abu hingga hitam tergantung pada jumlah karbon yang tidak terbakar dalam abu. Semakin cerah warnanya maka semakin rendah kandungan karbonnya, sebagaimana terlihat pada Gambar 3.1.



**Gambar 3.1.** Berbagai jenis abu layang batu bara

Abu layang yang dihasilkan PLTU di seluruh dunia mencapai 500 juta ton per tahun (Ahmaruzzaman, 2010). Sebagian dari abu layang tersebut telah dimanfaatkan dalam industri konstruksi, produksi semen dan pembuatan keramik. Selain itu, abu layang juga telah dimanfaatkan untuk reklamasi dan stabilisasi daerah berlumpur. Namun sebagian besar abu layang hanya dimanfaatkan sebagai tanah penimbun di sekitar area PLTU, sebagaimana terlihat pada Gambar 3.2, sehingga menimbulkan masalah lingkungan, diantaranya penurunan aktivitas mikroba dan peningkatan pH tanah.



**Gambar 3.2.** Timbunan abu layang di sekitar area PLTU

Abu layang batu bara secara umum terdiri dari mineral yang tersusun atas berbagai oksida, terutama  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang mengandung situs aktif dan sisa karbon yang tidak terbakar. Selain  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abu layang juga mengandung oksida  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  dan  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Beberapa abu layang batu bara juga mengandung oksida  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$  dalam jumlah kecil. Meskipun abu layang mengandung sejumlah kecil senyawa yang bersifat racun, uji leaching menunjukkan bahwa senyawa tersebut cenderung cukup stabil dalam matriks aluminosilikat. Oleh karena itu, Amerika tidak menggolongkan abu layang dalam limbah berbahaya. Namun, Kementerian Lingkungan Israel melarang penggunaan abu layang sebagai tanah penimbun karena adanya kromium heksavalen

yang dapat membahayakan lingkungan. Jumlah, komposisi kimia dan karakteristik abu layang yang dihasilkan tergantung pada jenis batu bara dan sistem pembakarannya. Berdasarkan atas adanya perbedaan komposisi kimia, abu layang dibedakan menjadi kelas C dan kelas F. Perbedaan kelas C dan F terletak pada jumlah oksida kalsium dan oksida besi yang terkandung di dalamnya. Jika kandungan oksida kalsium sebesar 30-40 persen maka abu layang digolongkan sebagai kelas C, sementara jika kandungan kalsiumnya 1-12 persen maka abu layang digolongkan dalam kelas F. Komposisi kimia abu layang dari berbagai jenis batu bara tersaji pada Tabel 3.1, sementara komposisi kimia abu layang dari PLTU Tanjungjati Jepara tersaji pada Tabel 3.2.

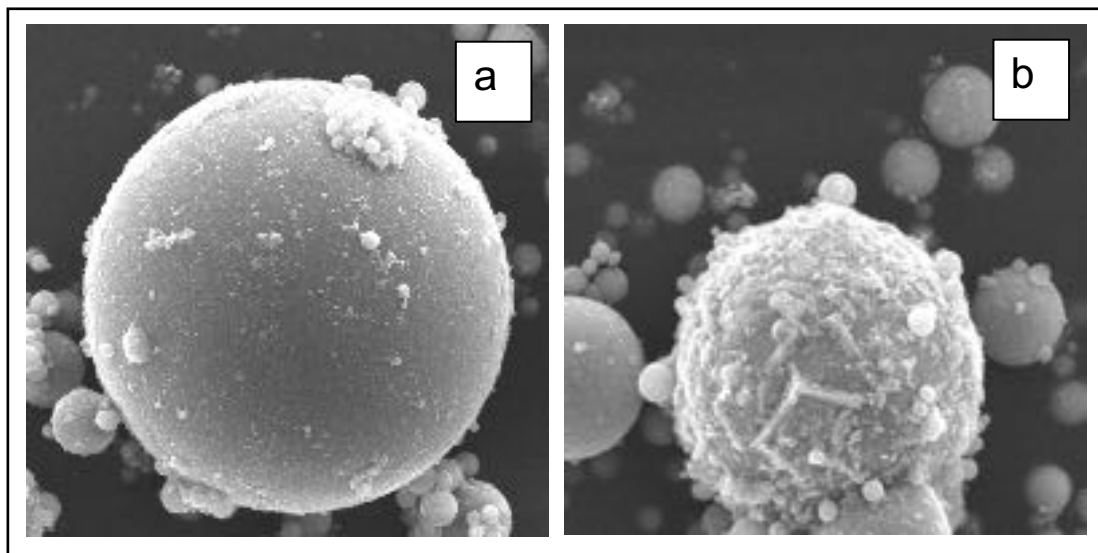
**Tabel 3.1.** Komposisi kimia abu layang dari berbagai jenis batu bara  
(Sukandarrumidi, 2006)

Komponen	Kadar (% massa)		
	bituminus	subbituminus	lignit
SiO <sub>2</sub>	20-60	40-60	15-45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-35	20-30	10-25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-40	4-10	4-15
CaO	1-12	5-30	15-40
MgO	0-5	1-6	3-10
SO <sub>3</sub>	0-4	0-2	0-10
Na <sub>2</sub> O	0-4	0-2	0-10
K <sub>2</sub> O	0-3	0-4	0-4
LOI	0-15	0-3	0-5

Sebagian besar partikel penyusun abu layang batu bara, terutama mineralnya berbentuk bola, sebagian berongga dan lainnya terisi oleh partikel amorf dan kristal-kristal yang lebih kecil. Permukaan mineral tersebut pada umumnya halus dan menjadi kasar jika tertutup karbon, sebagaimana tersaji pada Gambar 3.3 dan 3.4. Selain menutup permukaan mineral, karbon juga terdistribusi secara acak sebagai material berpori, sebagaimana tersaji pada Gambar 3.5.

**Tabel 3.2.** Komposisi kimia abu layang PLTU Tanjungjati Jepara  
(Astuti dkk., 2014)

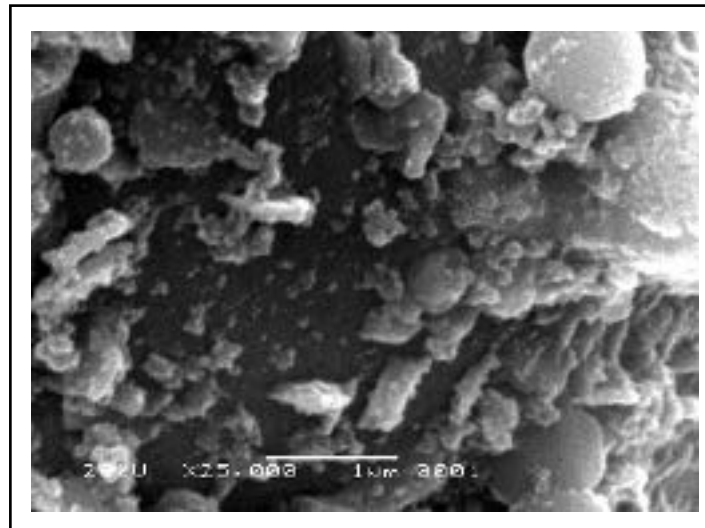
Komponen	Kadar (% massa)
SiO <sub>2</sub>	36.47
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.27
CaO	6.56
MgO	2.94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.74
MnO	0.07
Na <sub>2</sub> O	1.76
K <sub>2</sub> O	1.77
CuO	0.01
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.25
SO <sub>3</sub>	1.04
C	19.11



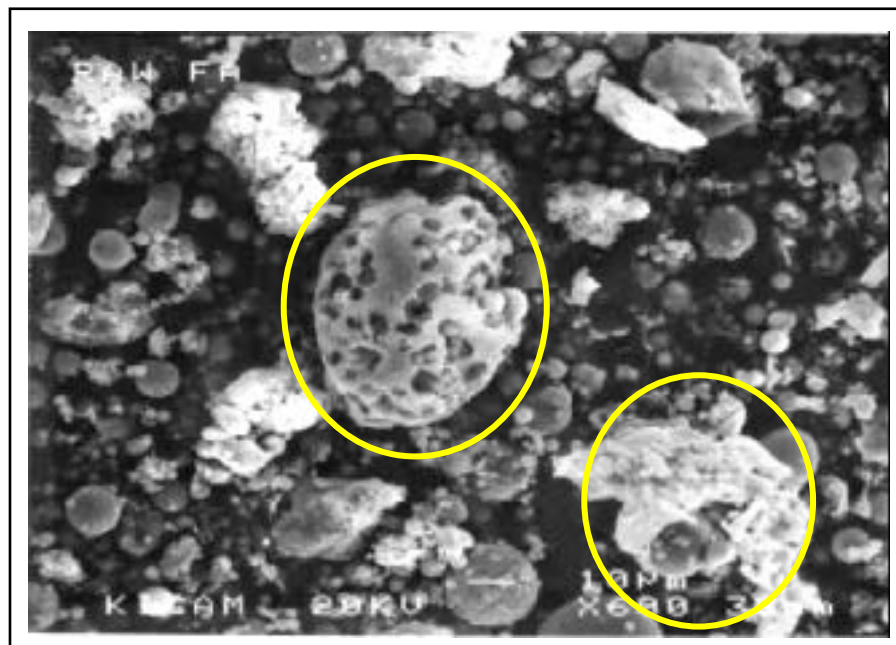
**Gambar 3.3.** Permukaan mineral yang (a) tidak tertutup karbon dan (b) tertutup karbon dengan perbesaran 1.000 x (Astuti dkk., 2014)

X-ray diffraction pada umumnya digunakan untuk menggambarkan mineralogi abu layang dimana masing-masing abu layang teridentifikasi mempunyai kandungan mineral yang berbeda. Namun, pada umumnya abu layang mengandung mineral utama *glass*, *mullite*, *quartz*, *magnetit* dan *haematit*. Beberapa abu layang

juga ditemukan mengandung mineral *anhydrite*, *crystalite*, *calcite*, *sodalite*, *gehlenite*, *lime*, *mica*, *merwinite*, *illite*, *enstatite*, *kianite* dan *silimanite*.

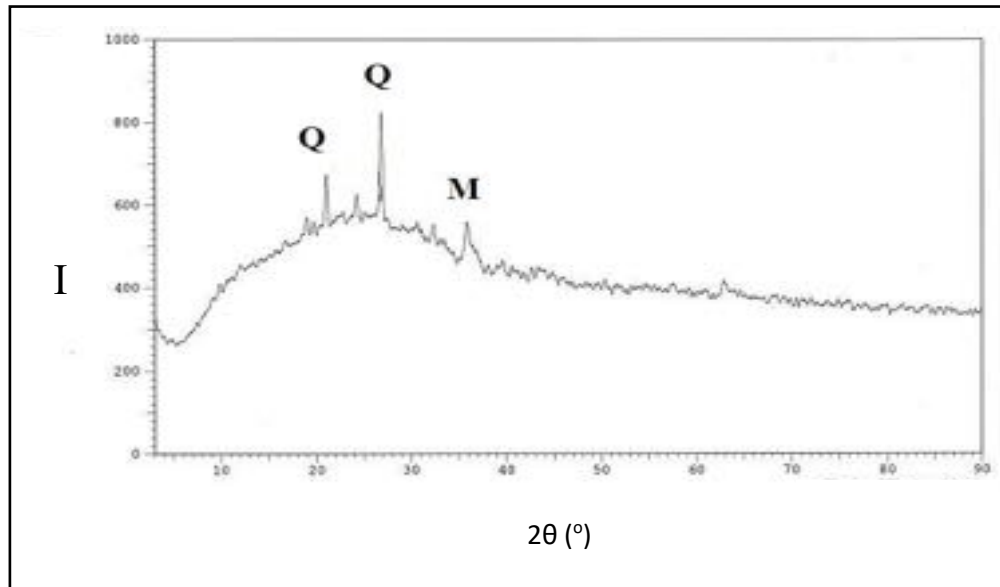


**Gambar 3.4.** Permukaan mineral yang tertutup karbon dengan perbesaran 25.000 x  
(Astuti dkk., 2013)



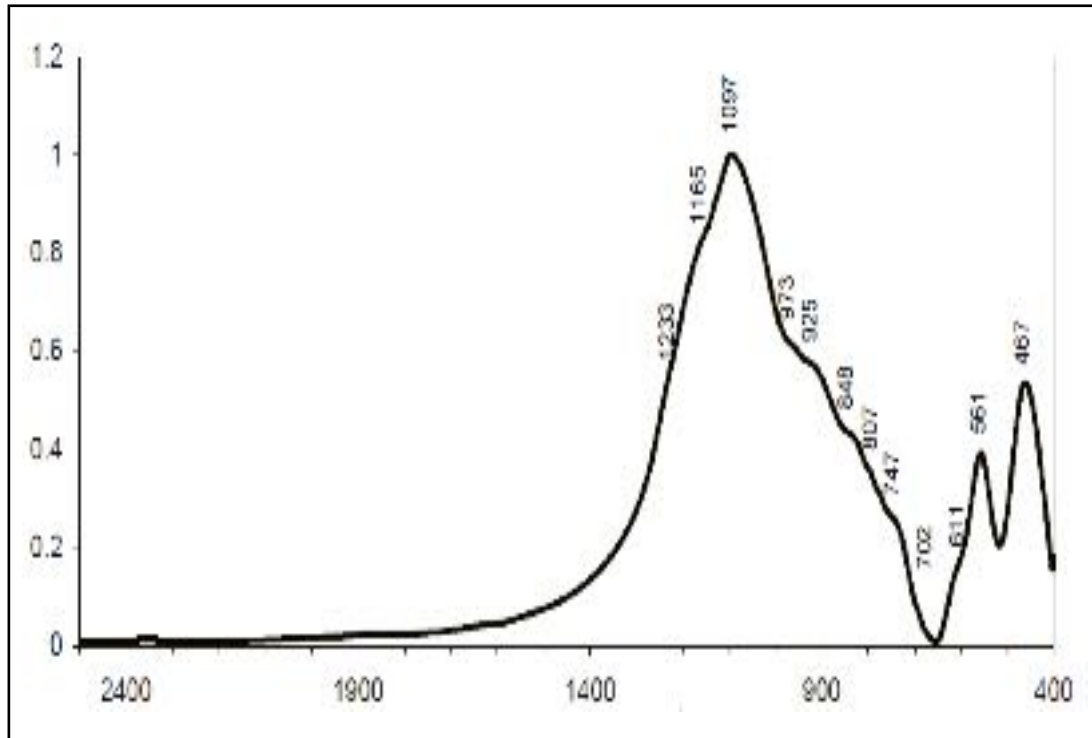
**Gambar 3.5.** Karbon yang terdistribusi acak dalam abu layang  
(Ahn dkk., 1999)

Difraktogram abu layang PLTU Tanjungjati Jepara menunjukkan adanya kandungan *quartz* ( $\text{SiO}_2$ ) dan *mullite* ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) secara dominan, yang ditunjukkan adanya puncak tajam pada  $2\theta = 20,97$ ;  $2\theta = 26,7$ ; dan  $2\theta = 35,8$  yang berturut-turut merupakan puncak karakteristik dari kristal *quartz* dan *mullite*, sebagaimana tersaji pada Gambar 3.6.



**Gambar 3.6.** Difraktogram abu layang Tanjungjati  
*Kode Q menandakan quartz, M menandakan mullite dan I menandakan intensitas*  
(Astuti dkk., 2010)

Spektra Infrared dapat menunjukkan keberadaan gugus fungsi dalam abu layang. Sebagai contoh Landman (2003) menyebutkan bahwa spektra IR abu layang batu bara menunjukkan adanya pita serapan pada  $1080\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya vibrasi rentangan Si-O-Si antisimetrik dan pada  $792\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya vibrasi rentangan Si-O-Si simetrik. Pita serapan pada  $1135\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi rentangan Si-O-Al dan pada  $700\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi rentangan Si-O-Al simetrik. Pita serapan pada  $950\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan Si-O-Na, pada  $800$  dan  $481\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya kehadiran *crystalite* dan pada  $700\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya kehadiran *mullite*, sebagaimana terlihat pada Gambar 3.7.



**Gambar 3.7.** Spektra IR abu layang  
(Landmann, 2003)

Luas permukaan spesifik pada umumnya dianalisis menggunakan metode Brunauer, Emmet dan Teller (BET) yang didasarkan pada adsorpsi gas N<sub>2</sub> pada 77K dan analisis ini dapat dilakukan simultan dengan pengukuran distribusi ukuran pori. Abu layang asli mempunyai luas permukaan spesifik yang relatif sangat kecil dan pada umumnya berkisar 10-20 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Abu layang Tanjungjati mempunyai luas permukaan 10,4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> dengan ukuran pori terbanyak 3,055 nm.

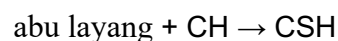
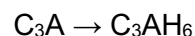
Keberadaan karbon yang tidak terbakar dalam abu layang telah dipelajari oleh Ahn dkk. (1999). Secara morfologi, karbon ini mempunyai struktur yang bagus sebagai adsorben, namun luas permukaan spesifiknya hanya 11-163 m<sup>2</sup>/g. Hwang dkk. (2002) juga menyatakan bahwa karbon dalam abu layang merupakan material berpori dengan luas permukaan spesifik 25-58 m<sup>2</sup>/g, sementara Montagnaro dan Santoro (2009) menyatakan bahwa luas permukaan spesifik dan volume pori abu layang dengan diameter butiran hingga 20 nm meningkat dengan bertambahnya kadar karbon. Struktur karbon yang merupakan material berpori, sebagaimana terlihat pada Gambar 3.5, menyebabkan karbon dapat digunakan sebagai adsorben.

Wang dkk. (2005) dan Hwang dkk. (2002) telah memisahkan karbon dari mineral abu layang kemudian menggunakannya untuk menyerap *methylene blue* (Wang dkk., 2005) dan mercury (Hwang dkk., 2002). Montagnaro dan Santoro (2009) membandingkan adsorpsi *methylene blue* oleh abu layang dan karbon, namun ternyata abu layang mempunyai kapasitas adsorpsi untuk *methylene blue* yang lebih besar (27,7 mg/g) daripada karbonnya (22,8 mg/g).

## 2. Pemanfaatan Abu Layang Batu bara

### a. Abu Layang Sebagai Bahan Campuran Beton

Sifat pozzolan yang dimiliki abu layang batu bara mengakibatkan abu layang dapat digunakan sebagai bahan campuran dalam pembuatan beton. Pozzolan adalah bahan yang mengandung senyawa silika dan alumina dimana bahan pozzolan itu sendiri tidak mempunyai sifat seperti semen, akan tetapi dengan bentuknya yang halus dan dengan adanya air, maka senyawa-senyawa tersebut akan bereaksi secara kimiawi dengan kalsium hidroksida (senyawa hasil reaksi antara semen dan air) pada suhu kamar membentuk senyawa kalsium aluminat hidrat yang mempunyai sifat seperti semen. Pada umumnya, penambahan abu layang dapat mengurangi konsumsi air pada semen, mengurangi panas hidrasi dan menambah kekuatan beton dalam jangka panjang. Proses pengerasan ini dapat dijelaskan melalui reaksi sebagai berikut, dengan jumlah energi dihasilkan pada saat hidrasi tersaji pada Tabel 3.3.



Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa pemanfaatan abu layang batu bara sebagai campuran beton mendatangkan efek ganda pada tindak penyelamatan lingkungan, yaitu dapat memangkas dampak negatif jika abu layang ini dibuang begitu saja dan sekaligus mengurangi penggunaan semen portland dalam pembuatan beton. Beton yang mengandung 10 persen abu layang memperlihatkan kekuatan awal lebih tinggi yang diikuti dengan peningkatan yang signifikan pada kekuatan



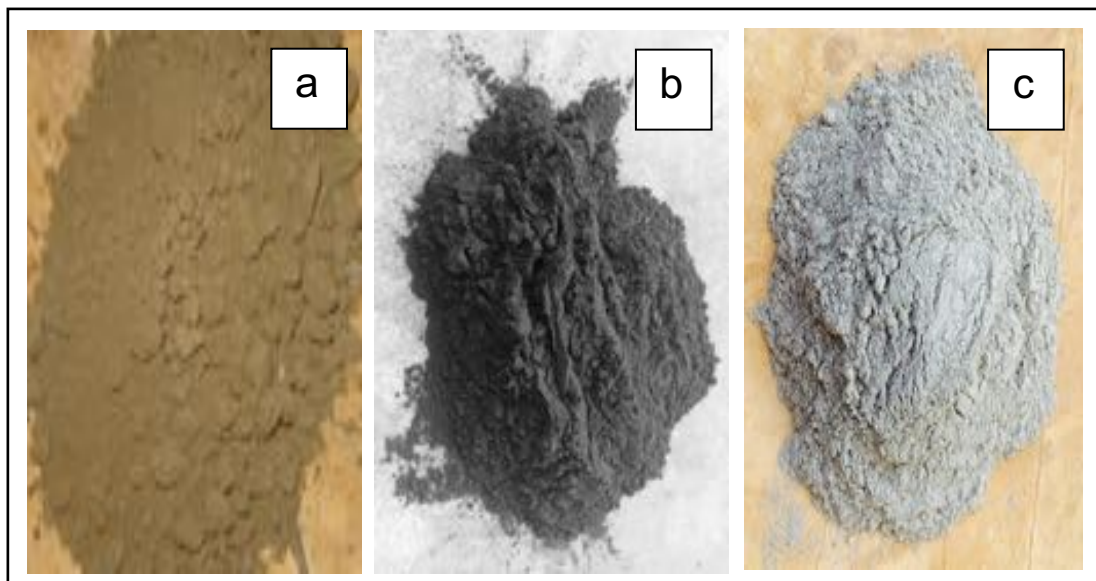
selanjutnya, yang mencapai 20 persen, dibandingkan dengan beton tanpa abu layang. Penambahan abu layang juga memberikan peningkatan kekuatan tarik dan modulus elastis. Menurut Sukandarrumidi (2006), abu layang yang digunakan sebagai bahan campuran beton harus memiliki karakteristik sebagai berikut.

**Tabel 3.3.** Energi yang diperoleh pada saat hidrasi  
(Taylor dalam Sukandarrumidi, 2006)

Reaksi	Perolehan energi, J.mol <sup>-1</sup>
$C_3S \rightarrow CSH + CH$	31,59
$C_2S \rightarrow CSH + CH$	20,25
$C_3A \rightarrow C_3AH_6$	52,17
Abu layang + CH $\rightarrow$ CSH	20,25

### **Warna**

Warna abu layang dipengaruhi oleh waktu pembakaran batu bara pada tungku pembakar. Semakin muda warnanya maka hasil pembakaran tersebut semakin sempurna dan mutu abu layang semakin baik. Pada umumnya, abu layang berwarna abu-abu dan biasanya bervariasi hingga hitam, sebagaimana tersaji pada Gambar 3.8.



**Gambar 3.8.** Abu layang dari PLTU (a) Paiton (b) Tanjungjati (c) Suralaya

### **Komposisi kimia**

Sesuai dengan ASTM C.618 tentang standar spesifikasi abu layang batu bara dan senyawa pozzolan sebagai bahan campuran beton, komposisi abu layang harus mengandung minimum 70 persen senyawa oksida seperti  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  minimum 70 persen dengan kandungan sulfat maksimum 3 persen.

### **Hilang pijar**

Hilang pijar disebabkan oleh adanya batu bara dan karbon yang tidak terbakar. Semakin besar hilang pijarnya, efektivitas abu layang sebagai bahan pozzolan semakin berkurang. Abu layang yang mempunyai hilang pijar lebih dari 10 persen jarang digunakan dalam pembuatan beton.

### **Sifat fisik abu layang**

Kekuatan beton merupakan fungsi dari besar butiran abu layang batu bara. Semakin banyak jumlah abu layang yang lolos ayakan 325 mesh maka semakin besar pengaruhnya pada kekuatan beton.

## **b. Abu Layang Sebagai Bahan Baku Semen**

Kandungan  $\text{SiO}_2$  yang cukup tinggi (45-48 persen) dalam abu layang batu bara dapat menggantikan penggunaan pasir kuarsa sebagai bahan baku dalam pembuatan semen. Sementara, kandungan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang mencapai 18-23 persen dapat menggantikan senyawa kimia yang umumnya terdapat pada lempung. Namun, mengingat batu bara mempunyai sifat heterogen sehingga abu layang yang dihasilkan juga mempunyai sifat heterogen, maka sebelum abu layang dipertimbangkan untuk dimanfaatkan sebagai salah satu bahan baku dalam pembuatan semen, maka komposisi kimia abu layang harus diketahui terlebih dahulu.

Tingkat pemanfaatan abu layang dalam produksi semen saat ini masih tergolong sangat rendah. Cina baru memanfaatkan sekitar 15 persen sementara India kurang dari lima persen. Sebagian besar abu layang yang digunakan sebagai campuran semen adalah abu berkalsium rendah yang dihasilkan dari pembakaran *anthracite* atau batu bara *bituminous*. Abu layang ini memiliki sedikit atau tidak ada

sifat semen tetapi memiliki sifat pozzolan. Sementara, abu layang berkalsium tinggi yang dihasilkan dari pembakaran lignit atau batu bara *subbituminous*, memiliki sifat-sifat semen di samping sifat pozzolan. Penambahan abu layang pada semen berkisar 15-25 persen. Namun, jumlah ini bervariasi tergantung sifat abu layang, batas spesifikasi dan aplikasi semennya.

### c. Abu Layang Sebagai Adsorben

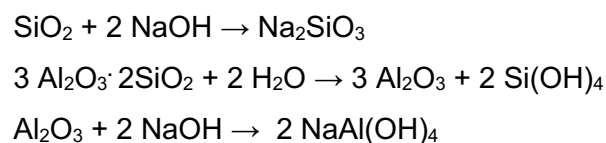
Adsorben merupakan material yang digunakan untuk menjerap molekul adsorbat dalam suatu proses adsorpsi. Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, abu layang batu bara terdiri atas karbon yang berpori serta mineral yang tersusun atas berbagai oksida terutama  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang mengandung situs aktif. Hal ini memungkinkan abu layang dapat digunakan sebagai adsorben beberapa kontaminan dalam air seperti methylen blue (Montagnaro dan Santoro, 2009), rhodamin B (Yamada dkk., 2003), kobalt (Musapatika dkk., 2010), mercury (Hwang dkk., 2002), kadmium (Montagnaro dan Santoro, 2009) dan timbal (Woolard dkk., 2000).

Montagnaro dan Santoro (2009) membandingkan kemampuan adsorpsi abu layang dengan kandungan karbon berbeda terhadap zat warna *methylen blue*. Selain digunakan abu layang asli (CCA), untuk memperoleh abu layang dengan kandungan karbon berbeda, abu tersebut diayak dan abu yang digunakan adalah abu yang mempunyai ukuran lebih besar dari 100  $\mu\text{m}$  (abu layang ini disebut F100). Mengingat ukuran karbon lebih besar daripada ukuran mineral abu layang, maka abu layang yang mempunyai ukuran lebih besar dari 100  $\mu\text{m}$  mempunyai kandungan karbon yang lebih besar. Selain itu, juga dilakukan proses demineralisasi terhadap abu layang menggunakan larutan HCl dan HF (abu layang hasil demineralisasi ini disebut DEM). Karakter ketiga abu layang tersebut tersaji pada Tabel 3.4.

**Tabel 3.4.** Karakter abu layang hasil penelitian Montagnaro dan Santoro

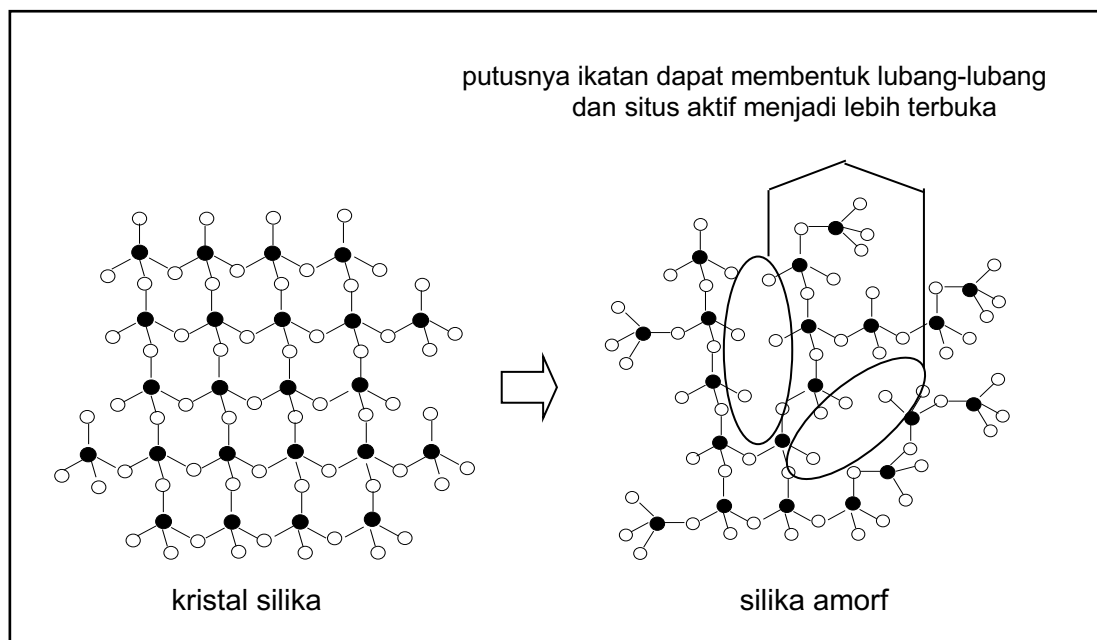
Karakteristik	CCA	F100	DEM
Si, wt%	18,34	10,88	-
Al, wt%	12,38	7,02	2,04
specific mesoporosity, $\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	11,00	17,40	40,00
specific porosity, $\text{mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	18,10	31,00	103,00
specific surface area, $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	19,00	32,00	68,00

Data pada tabel 3.4 tersebut memang tidak menunjukkan jumlah kandungan karbon dalam tiap sampel abu layang. Namun demikian, dapat dipahami bahwa kandungan karbon pada F100 lebih besar daripada kandungan karbon pada CCA tetapi lebih kecil dibandingkan dengan kandungan karbon pada DEM. Hal ini karena proses ayakan mampu mengurangi kandungan mineral pada abu layang secara fisis, sementara proses demineralisasi dapat menghilangkan mineral secara kimia, hingga kandungan Si dan Al dalam abu layang hampir tidak ada. Semakin kecil fraksi mineral dalam abu layang maka fraksi karbon akan semakin besar. Berdasarkan data pada Tabel 3.4 tersebut juga terlihat bahwa semakin kecil fraksi mineral dalam abu, yang berarti semakin besar fraksi karbonnya maka luas permukaan spesifik dan porositasnya semakin besar. Dengan demikian jelaslah bahwa keberadaan karbon dalam abu layang memberikan kontribusi terhadap luas permukaan spesifik dan porositas abu layang. Namun demikian, kapasitas adsorpsi DEM terhadap methylen blue justru paling rendah dibandingkan CCA dan F100, yaitu sebesar 23 mg.g<sup>-1</sup>, sementara kapasitas adsorpsi F100 dan CCA berturut-turut 27 dan 70 mg.g<sup>-1</sup>. Pembakaran batu bara untuk keperluan pembangkit tenaga listrik yang memerlukan suhu tinggi menyebabkan tingginya tingkat kristalinitas SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sehingga SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tersebut berada pada fase kristalnya, sebagai *quartz* (SiO<sub>2</sub>) dan *mullite* (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>), yang mempunyai kemampuan rendah dalam menyerap kontaminan. Salah satu usaha untuk memperbesar kemampuan adsorpsi abu layang adalah menurunkan tingkat kristalinitas *quartz* dan *mullite*, sehingga menjadi amorf dan situs aktif pada SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menjadi lebih terbuka (Astuti dkk., 2014). Reaksi abu layang dengan NaOH disertai pemanasan diperkirakan dapat menurunkan kristalinitas *quartz* dan *mullite* dalam abu layang, yang sejalan dengan terjadinya peningkatan amorphous abu layang batu bara, menurut reaksi sebagai berikut.



Akibat reaksi tersebut, sebagian *quartz* dan *mullite* menjadi rusak, membentuk natrium silikat (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) dan natrium aluminat (NaAl(OH)<sub>4</sub>) yang larut

dalam air. Distorsi yang disertai dengan pemecahan ikatan pada silika fase kristal (*quartz*) membuat struktur silika menjadi lebih terbuka, sebagaimana terlihat pada Gambar 3.9. Situs aktif menjadi lebih terbuka sehingga lebih mudah berikatan dengan adsorbat. Kerusakan sebagian *quartz* dan *mullite* membentuk  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dan  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  yang larut dalam air ini dapat membentuk lubang atau pori, sehingga luas permukaan spesifik dan ukuran pori menjadi lebih besar (Astuti dkk., 2014).

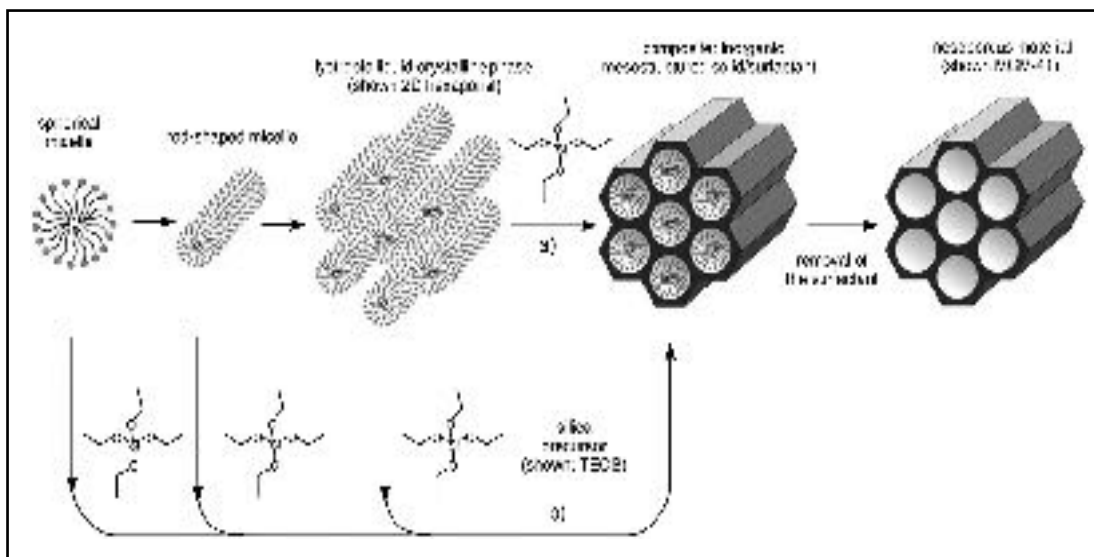


**Gambar 3.9.** Pembentukan silika fase amorf

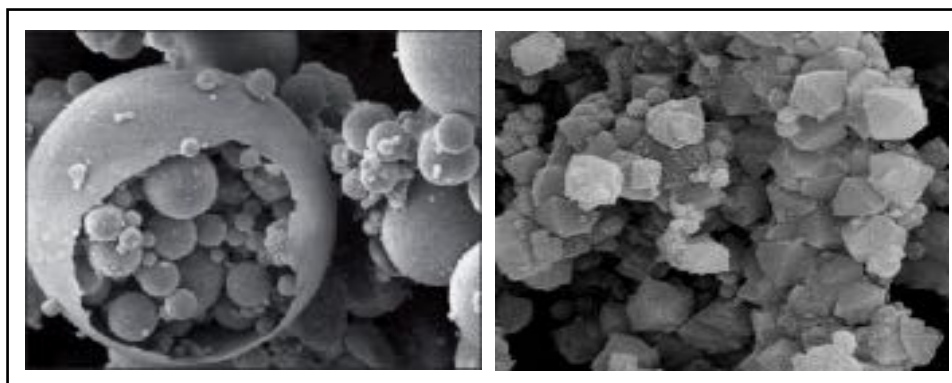
#### **d. Abu Layang Sebagai Bahan Dasar Sintesis Zeolit**

Mengingat komponen utama abu layang adalah  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , yang secara kimia sesuai dengan kerangka zeolit, maka abu layang dapat digunakan sebagai bahan dasar dalam sintesis zeolit. Sutarno (2005) melakukan sintesis faujasit dari abu layang melalui peleburan abu layang dengan  $\text{NaOH}$  secara hidrotermal. Reaksi diawali dengan pelarutan kuarsa dan aluminosilikat amorf dalam abu layang yang kemudian diikuti dengan proses kristalisasi fasa aluminosilikat amorf. Pada waktu reaksi dan konsentrasi  $\text{NaOH}$  tinggi, faujasit dapat mengalami transformasi fasa menjadi hidroksisodalit. Sutarno (2005) juga melakukan sintesis MCM-41 dari abu layang. Dalam hal ini, rasio berat  $\text{Na}$  terhadap abu layang yang lebih rendah

dan pH yang lebih rendah akan menghasilkan MCM-41 yang lebih teratur. Namun, MCM-41 juga dapat terbentuk pada kondisi konsentrasi Na yang relatif tinggi selama reaksi dilakukan dalam keadaan pH terkontrol. Chang dkk. (1999) juga telah melakukan sintesis MCM-41 dari abu layang. Sintesis ini diawali dengan proses fusi yaitu mereaksikan abu layang dan serbuk NaOH dengan rasio 1:1,2 pada suhu 550°C selama 1 jam. Campuran tersebut selanjutnya dilarutkan dalam air hingga terbentuk larutan natrium metasilikat. Larutan inilah yang selanjutnya direaksikan dengan surfaktan *cationic cetyltrimethylammonium bromide* (CTAB),  $C_{16}H_{33}(CH_3)_3NBr$  secara hidrotermal hingga terbentuk MCM-41. Skema pembentukan MCM-41 tersaji pada Gambar 3.10.



**Gambar 3.10.** Pembentukan MCM 41



**Gambar 3.11.** Morfologi (a) abu layang batu bara dan (b) zeolit Na-P1

Woolard dkk. (2000) melakukan sintesis zeolit Na-P1 dan hidroksisodalit dari abu layang yang direaksikan dengan larutan NaOH secara hidrotermal. Zeolit Na-P1 tersebut diperoleh pada penggunaan konsentrasi NaOH = 3M. Kenaikan konsentrasi NaOH menyebabkan berkurangnya pembentukan zeolit Na-P1 dan meningkatkan pembentukan hidroksisodalit. Perubahan morfologi abu layang batu bara menjadi zeolit Na-P1 tersaji pada Gambar 3.11.

## Pustaka

- Ahmaruzzaman, M. 2010. A Review on The Utilization of Fly Ash. *Progress in energy and Combustion Science*. 36 : 327-363.
- Ahn. Y., Kil, D.S., Yang, J.I., Chung, H.S. 1999. *Characteristic of Unburned Carbon Particles Recovered from Fly Ash*. Thirteenth US-Korea Joint Workshop on Energy & Environment. Conference Proceedings.
- Astuti, W., Wahyuni, E.T., Prasetya, A. 2013. The Character of Dual Site Adsorbent on Coal Fly Ash Toward Pb(II) Adsorption. *IOSR Journal of Engineering*. 3(11) : 31-35.
- Astuti, W., Wahyuni, E.T., Prasetya, A., Bendiyasa, I M. 2014. The Character of Dual Site Adsorbent on Coal Fly Ash Toward Benzene Adsorption. *European Journal of Sustainable Development*. 3(3) : 227-234.
- Chang, H.L., Chun, C.M., Aksay, I.A., Shih, W.H. 1999. Conversion of Fly Ash into Mesoporous Aluminosilicate. *Ind. Eng. Chem. Res*. 38 : 973-977.
- Hwang, J.Y., Sun, X., Li, Z. 2002. Unburned Carbon from Fly Ash for Mercury Adsorption : I. Separation and Characterization of Unburned Carbon. *Journal of Minerals and Materials Characterization & Engineering*. 1(1) : 39-60.
- Landmann, A.A. 2003. *Literature Review of Fly Ash in Aspects of Solid-State Chemistry of Fly Ash and Ultramarine Pigments*. University of Pretoria etd.
- Montagnaro, F., Santoro, L. 2009. Reuse of Coal Combustion Ashes as Dyes and Heavy Metal Adsorbents : Effect of Sieving and Demineralization on Waste Properties and Adsorption Capacity. *Chemical Engineering Journal*. 150 : 174-180.
- Musapatika, E.T., Onyango, M.S., Aoyi, O. 2010. Cobalt (II) Removal From Synthetic Waste Water by Adsorption on South African Coal Fly Ash. *S.Afr.J.Sci*. 106(9/10) : 1-7.
- Sukandarrumidi. 2006. *Batu bara dan Pemanfaatannya*. Gadjah Mada University Press. Yogyakarta, Indonesia.
- Sutarno. 2005. *Synthesys of Faujasite and MCM-41 from Fly Ash and its Application for Hydrocracking Catalyst of Heavy Petroleum Destillate*. Disertasi. Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

- Wang, S., Li, L., Wu, H., Zhu, Z.H. 2005. Unburned Carbon as A Low Cost Adsorbent for Treatment of Methylene Blue. *Journal of Colloid & Interface Science*. 292(2) : 336-343.
- Woolard, C.D., Petrus, K., Horst, M.V.D. 2000. The Use of a Modified Fly Ash as an Adsorbent for Lead. *Water SA*. 26(4) : 531 – 536.
- Yamada, K., Haraguchi, K., Gacho, C.C., Wongsiri, B.P., Pena, M.L. 2003. *Removal of Dyes from Aqueous Solution by Sorption*. International Ash Utilization Symposium. Paper 116.



## AKTIVITAS ABU LAYANG BATU BARA SEBAGAI ADSORBEN

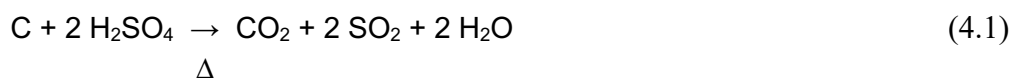
---

### 1. Kontribusi Karbon Dalam Abu Layang Batu bara

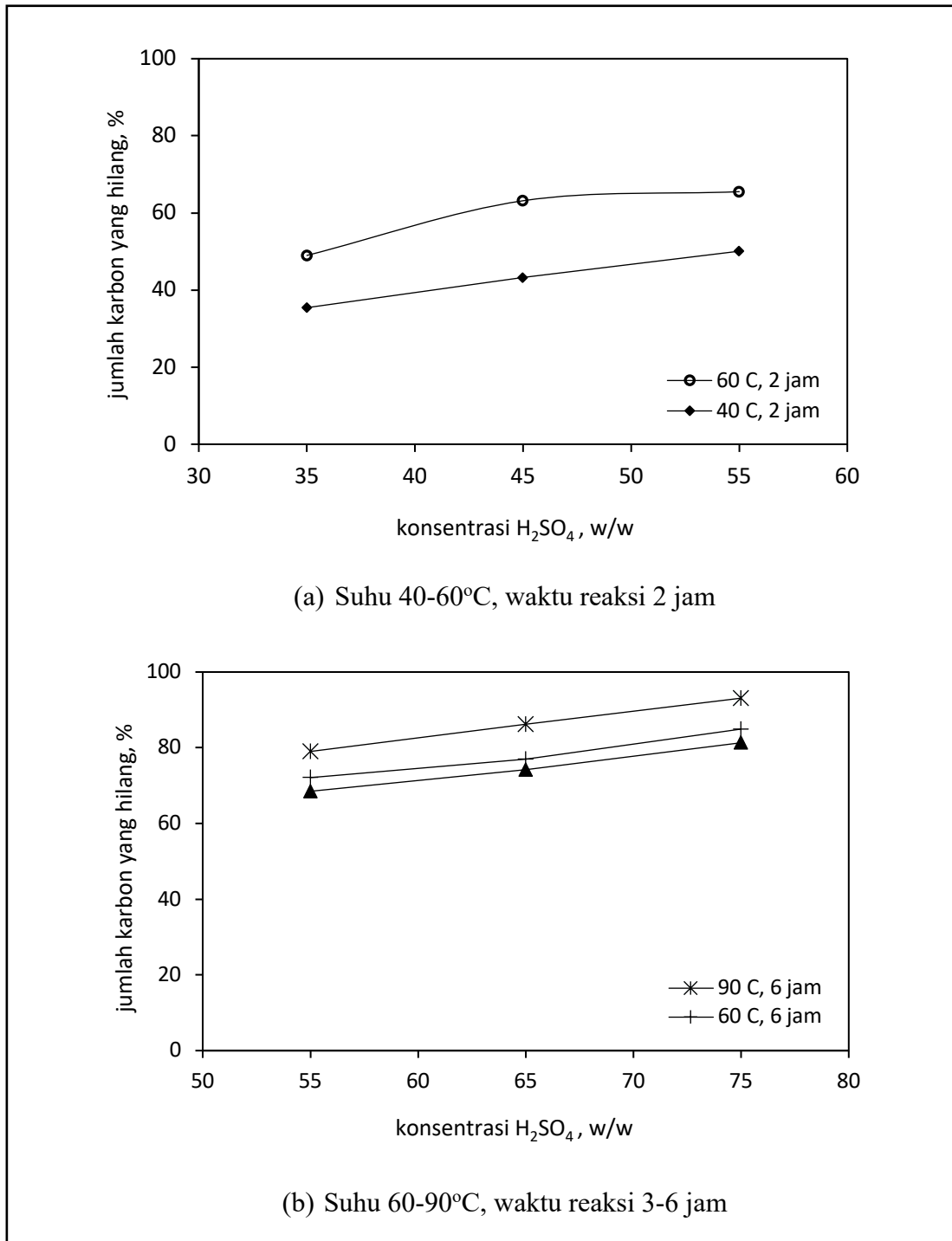
Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, abu layang mengandung karbon serta oksida dominan  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bagaimanakah peran ketiganya dalam proses adsorpsi ? Untuk mempelajari hal tersebut, maka dilakukan berbagai modifikasi untuk memperoleh abu layang dengan kadar karbon yang bervariasi, melalui penurunan kadar karbon secara terkontrol dengan cara oksidasi menggunakan asam sulfat dan pembakaran, serta melalui peningkatan kadar karbon dengan cara penghilangan mineral non karbon, yang lolos ayakan 100 mesh. Dalam hal ini, digunakan abu layang Tanjungjati yang memiliki kadar karbon tinggi sehingga lebih mudah dilakukan modifikasi.

#### a. Modifikasi Kadar Karbon dalam Abu Layang Batu bara

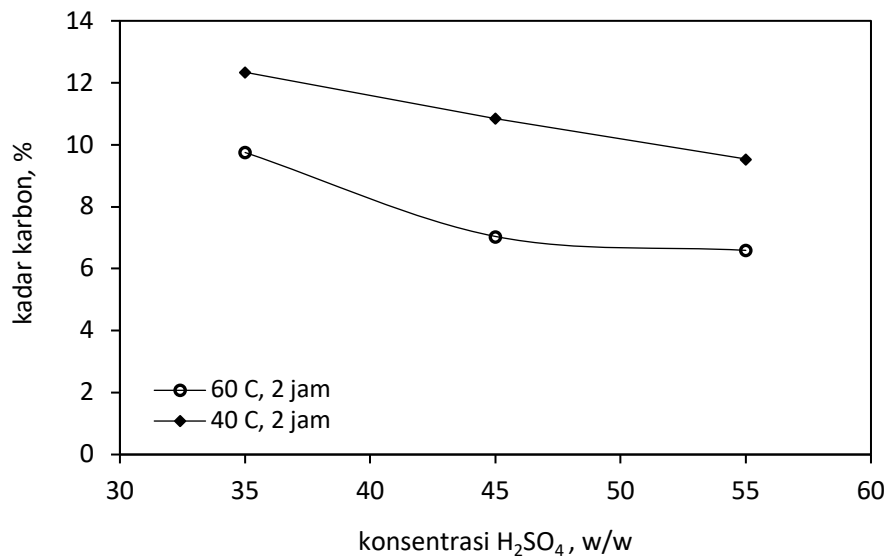
Salah satu cara penurunan kadar karbon dalam abu layang batu bara adalah melalui oksidasi menggunakan asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Dalam hal ini, karbon dapat bereaksi dengan asam sulfat membentuk gas  $\text{CO}_2$  sehingga kadar karbon dalam abu layang berkurang.



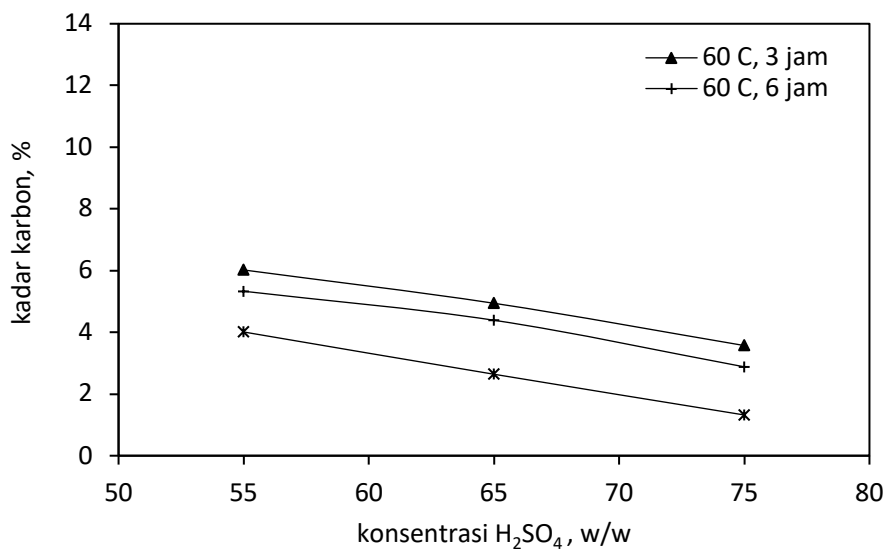
Kemampuan asam sulfat dalam menurunkan kadar karbon pada abu layang batu bara tersaji pada Gambar 4.1 dan 4.2. Gambar 4.1a,b dan 4.2a,b menunjukkan bahwa pada berbagai suhu dan waktu reaksi, semakin besar konsentrasi asam sulfat, jumlah karbon yang hilang semakin besar atau dengan kata lain, kadar karbon dalam abu layang menjadi semakin kecil.



**Gambar 4.1.** Pengaruh konsentrasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> terhadap jumlah karbon hilang (Kadar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98%, ρ 1,84 kg/L, volume larutan 300 mL, berat abu layang 50 g)



(a) Suhu 40-60°C, waktu reaksi 2 jam



(b) Suhu 60-90°C, waktu reaksi 3-6 jam

**Gambar 4.2.** Pengaruh konsentrasi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> terhadap kadar karbon  
(Kadar karbon abu layang asli 19,11%)

Pada suhu yang lebih rendah (Gambar 4.1a dan 4.2a), peningkatan konsentrasi asam sulfat hanya dapat menghilangkan karbon dalam jumlah kecil, sehingga kadar karbon dalam abu layang relatif masih tinggi. Sementara pada

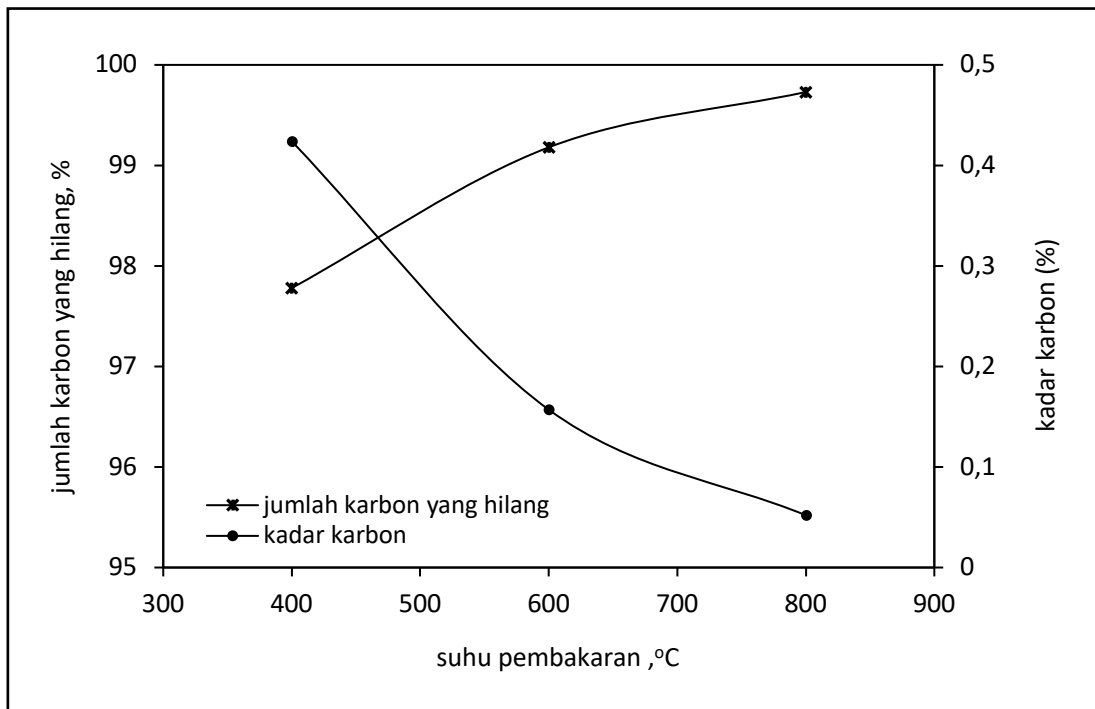
suhu yang lebih tinggi, jumlah karbon yang hilang dengan semakin tingginya konsentrasi  $H_2SO_4$  menjadi lebih besar. Akibatnya, kadar karbon dalam abu layang relatif lebih kecil. Hal ini karena pada suhu tinggi, gerak molekul reaktan lebih efektif sehingga reaksi oksidasi lebih mudah terjadi. Gambar 4.1b dan 4.2b juga menunjukkan bahwa pada suhu yang lebih tinggi dan waktu reaksi lebih lama, jumlah karbon yang dapat dihilangkan dengan semakin tingginya konsentrasi asam sulfat semakin besar atau dengan kata lain, kadar karbon dalam abu layang semakin kecil. Hal ini karena gerak molekul reaktan yang lebih efektif pada suhu tinggi mempunyai kesempatan lebih lama untuk bereaksi, sehingga reaksi lebih efektif.

Penghilangan karbon juga dapat dilakukan melalui reaksi pembakaran pada suhu 400, 600 dan 800°C. Pada proses ini, karbon bereaksi dengan  $O_2$  membentuk gas  $CO_2$  (Prakash dkk., 2004), sehingga kadar karbon dalam abu layang berkurang. Pengaruh suhu pembakaran terhadap jumlah karbon yang hilang dan kadar karbon ditampilkan pada Gambar 4.3. Secara umum terlihat bahwa semakin tinggi suhu pembakaran maka penghilangan karbon juga semakin besar, sehingga diperoleh abu layang dengan kadar karbon yang semakin kecil. Pada suhu 400°C, terlihat adanya penurunan kadar karbon yang sangat tinggi. Hal ini karena karbon mulai terbakar secara perlahan pada suhu di atas 300°C (Hwang dkk., 2002), sehingga pada suhu 400°C hampir semua karbon telah terbakar.

Abu layang dengan kadar karbon lebih besar dari kadar karbon mula-mula, diperoleh melalui penghilangan mineral non karbon berukuran kecil yang lolos ayakan 100 mesh. Melalui cara ini, karbon yang mempunyai ukuran lebih besar dari 100 mesh tertinggal di atas ayakan (Montagnaro dan Santoro, 2009), sehingga kadar karbon dalam abu layang meningkat. Perbandingan kadar karbon pada abu layang yang tidak lolos ayakan 100 mesh dengan abu layang awal tersaji pada Tabel 4.1.

**Tabel 4.1.** Perbandingan kadar karbon pada abu layang yang tidak lolos ayakan 100 mesh dengan abu layang awal

	abu layang awal	abu layang yang tidak lolos ayakan 100 mesh
kadar karbon (%)	19,11	46,15



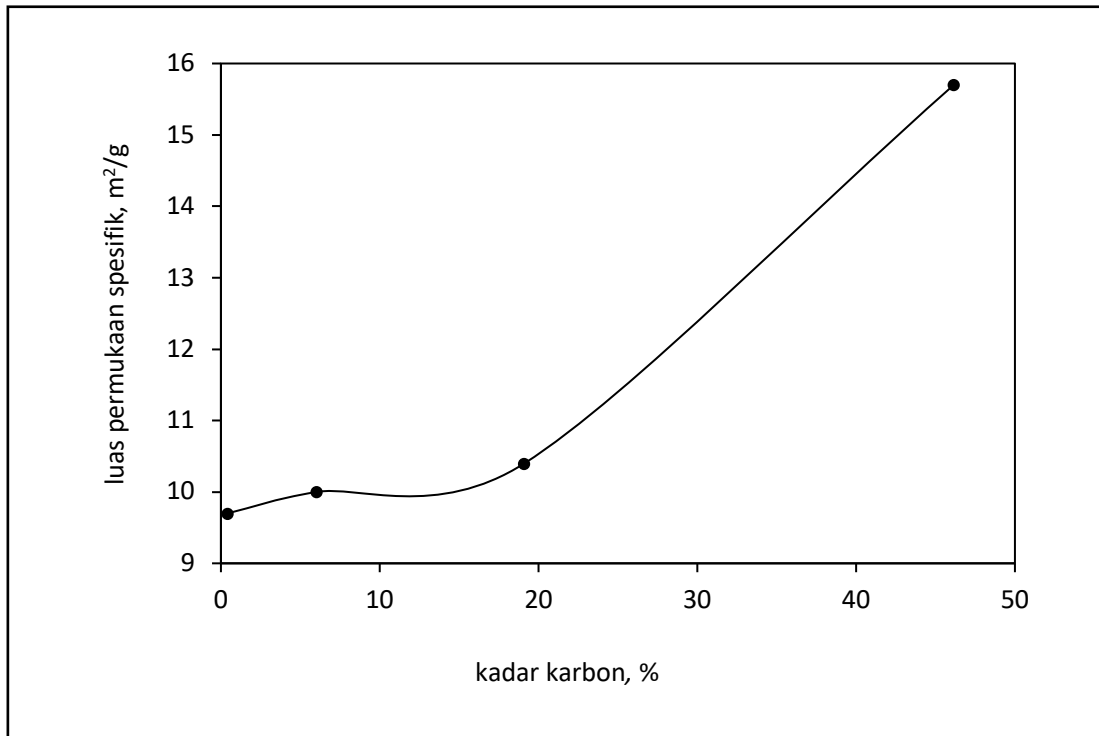
**Gambar 4.3.** Pengaruh suhu pembakaran terhadap jumlah karbon yang hilang dan kadar karbon (Kadar karbon abu layang asli 19,11%)

#### **b. Efek Karbon Terhadap Karakter Abu Layang Batu bara**

Keberadaan karbon dalam abu layang batu bara dapat mengubah karakter abu layang tersebut. Pengaruh kadar karbon terhadap luas permukaan spesifik abu layang batu bara yang dihitung dengan metode Brunauer, Emmet, Teller (BET), ditunjukkan pada Gambar 4.4. Secara umum terlihat bahwa kontribusi karbon terhadap kenaikan luas permukaan spesifik abu layang tidak cukup besar, karena karbon ini merupakan sisa pembakaran batu bara dan bukan karbon aktif. Secara absolut, kenaikan kadar karbon dari 0,42 hingga 46,15 % memang hanya meningkatkan luas permukaan spesifik dari 9,7 menjadi 15,7 m<sup>2</sup>/g. Namun, jika dilihat dari persentasenya, kenaikan luas permukaan spesifik ini mencapai 62 %. Hal ini menunjukkan bahwa karbon memberi kontribusi terhadap luas permukaan spesifik abu layang.

Keberadaan karbon juga berpengaruh terhadap ukuran pori abu layang. Pengaruh kadar karbon terhadap diameter pori abu layang tersaji pada Tabel 4.2. Abu layang dengan kadar karbon yang lebih besar mempunyai diameter pori yang lebih besar pula. Hal ini karena karbon merupakan material mesopori (Landmann,

2003). Hwang dkk. (2002) juga menyatakan bahwa karbon merupakan material berpori dengan diameter pori terbanyak 4,99 nm.



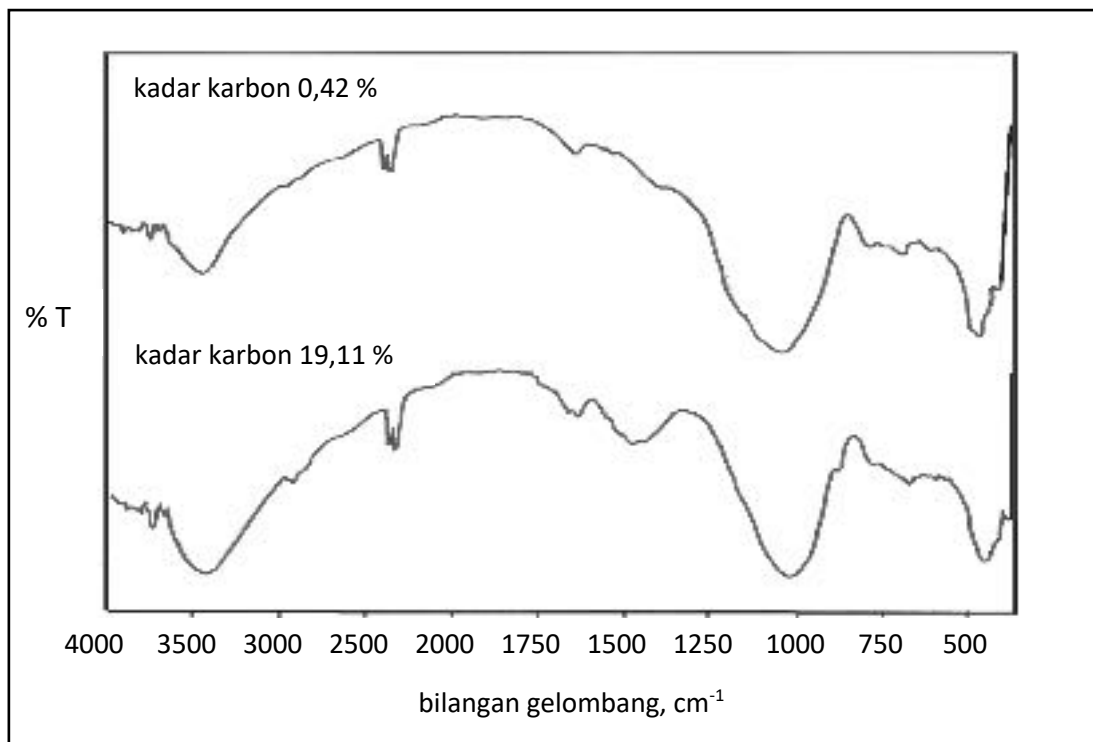
**Gambar 4.4.** Pengaruh kadar karbon terhadap luas permukaan spesifik abu layang

**Tabel 4.2.** Pengaruh kadar karbon terhadap diameter pori abu layang

	kadar karbon (%)	
	19,11	46,15
diameter pori terbanyak (nm)	3,055	3,384

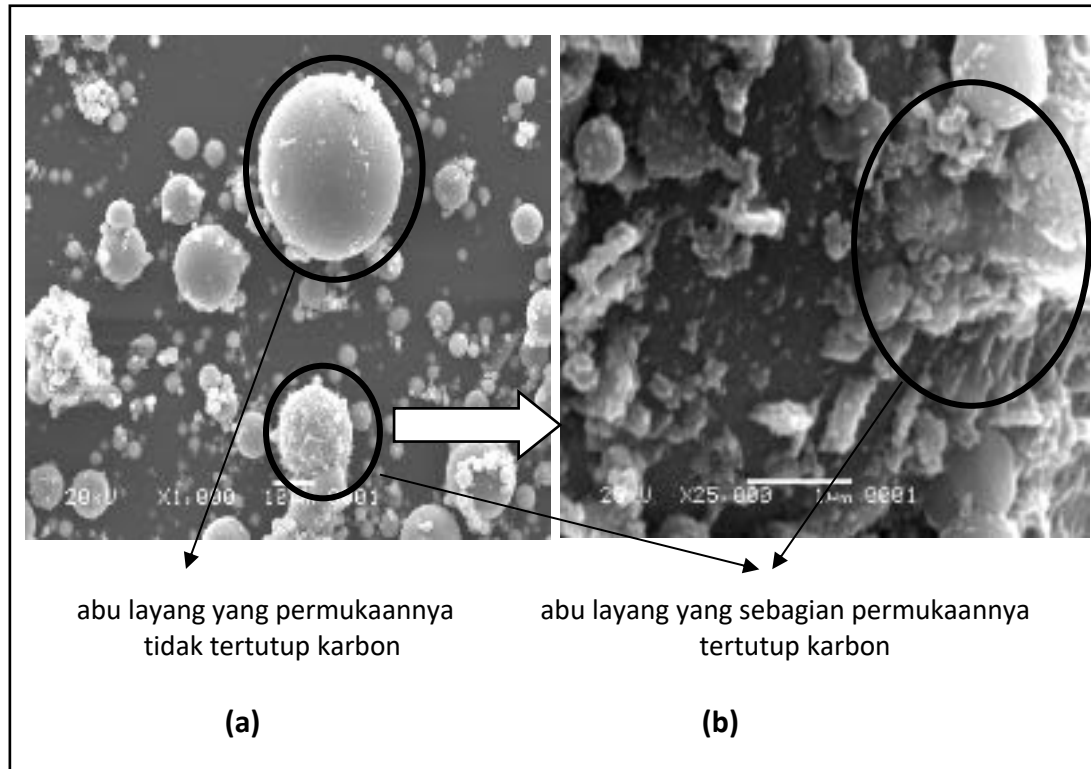
Keberadaan karbon juga mengubah konfigurasi gugus fungsi sebagaimana teridentifikasi melalui spektra IR pada Gambar 4.5, yang menunjukkan perbedaan pada abu layang dengan kandungan karbon 0,42 dan 19,11 %. Spektra IR abu layang dengan kandungan karbon lebih besar (19,11%) memperlihatkan adanya puncak-puncak pada bilangan gelombang  $3400\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya ikatan intramolekuler H (-OH) groups, pada  $2925$  dan  $2854\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya alifatik C-H groups, pada  $1745\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya cyclic lactones (isolated carbonyl groups), pada  $1655\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya C=O

*stretching vibration* pada *aromatic rings*, pada  $1429\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya  $\text{C}=\text{C}$  *stretching vibration* pada *aromatic rings* serta pada  $1162\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya  $\text{C}-\text{O}$  *stretching vibration* pada *lactones, ether, phenols* (Gad dan Daifullah, 2007 ; Wang dan Baxter, 2007). Penurunan kadar karbon dari 19,11 ke 0,42 % menyebabkan hilangnya puncak pada bilangan gelombang  $1429\text{ cm}^{-1}$ , sementara puncak-puncak pada bilangan gelombang 3400, 1655 dan  $1162\text{ cm}^{-1}$  mengalami penurunan intensitas. Hal ini menegaskan adanya gugus fungsi pada karbon, dan jumlah gugus fungsi lebih kecil pada abu layang dengan kadar karbon yang lebih rendah.



**Gambar 4.5.** Spektra IR abu layang dengan kadar karbon bervariasi

Morfologi permukaan abu layang yang dianalisis menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) tersaji pada Gambar 4.6. Berbeda dengan permukaan mineral abu layang yang tidak tertutup oleh karbon dimana terlihat berbentuk bulat dan halus, permukaan abu layang yang tertutup karbon terlihat lebih kasar dan tidak rata.



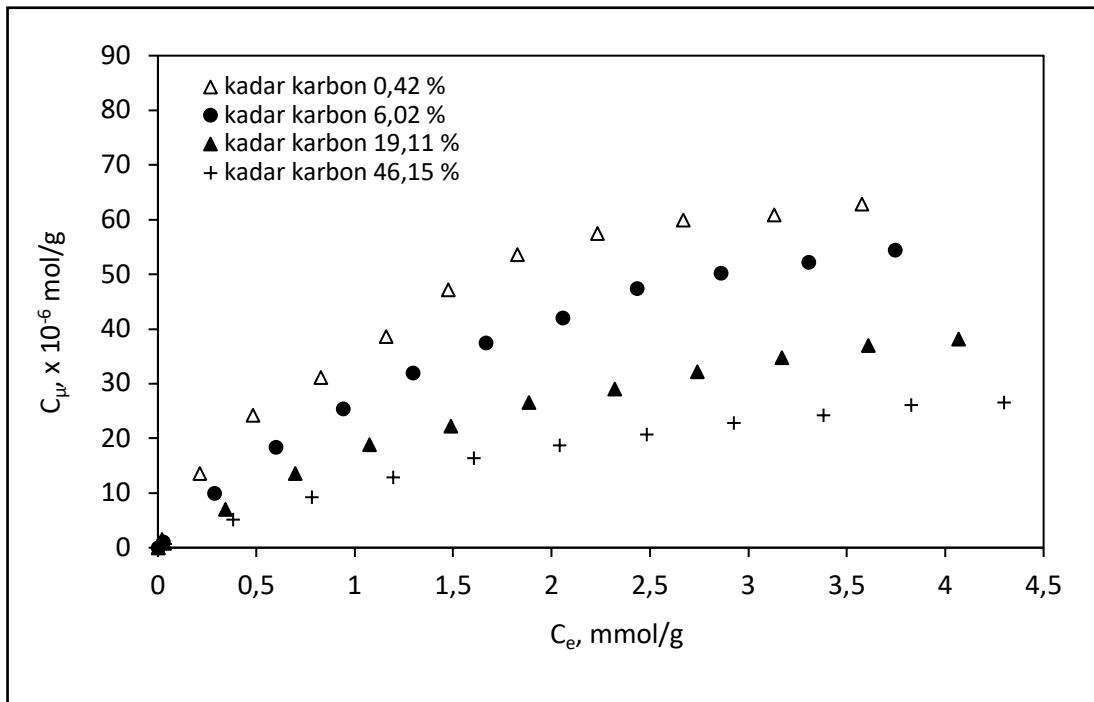
**Gambar 4.6.** Abu Layang dengan permukaan tertutup karbon  
(a) perbesaran 1000 x (b) perbesaran 25.000 x

### c. Efek Karbon Terhadap Kemampuan Adsorpsi Abu Layang Batu bara

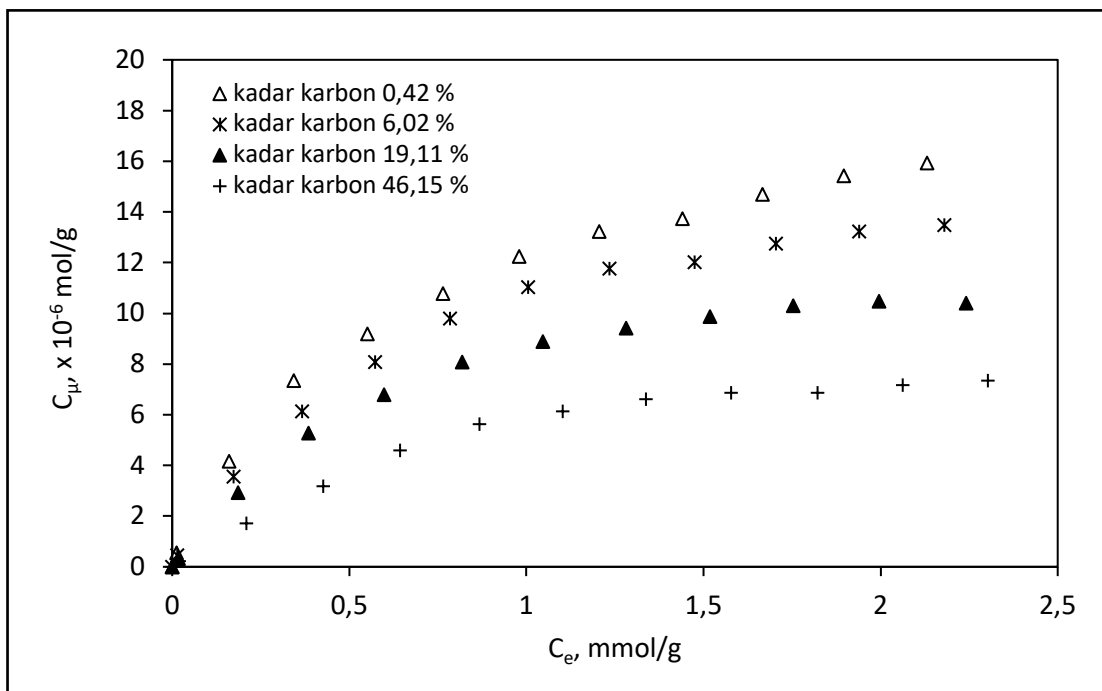
Pengaruh karbon terhadap kemampuan adsorpsi abu layang untuk ion Pb(II) dan metil violet berturut-turut tersaji pada Gambar 4.7 dan 4.8. Kedua gambar tersebut memperlihatkan bahwa secara umum, peningkatan kadar karbon menyebabkan penurunan kemampuan adsorpsi abu layang, yang dinyatakan sebagai konsentrasi atau jumlah ion Pb(II) dan metil violet di permukaan abu layang pada keadaan setimbang,  $C_{\mu}$ .

Adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet yang bersifat polar oleh abu layang batu bara dominan terjadi pada situs aktif  $:O:^{\ominus}$  pada  $SiO_2$  dan  $Al_2O_3$ , yang juga bersifat polar, melalui interaksi elektrostatik yang bersifat kuat sebagaimana terlihat pada Gambar 4.9a dan b. Karbon yang bersifat non polar dalam hal ini dapat memberikan pengaruh negatif, yaitu menutup sebagian situs aktif di permukaan mineral abu layang sehingga tidak dapat menjerap ion Pb(II) dan metil violet.

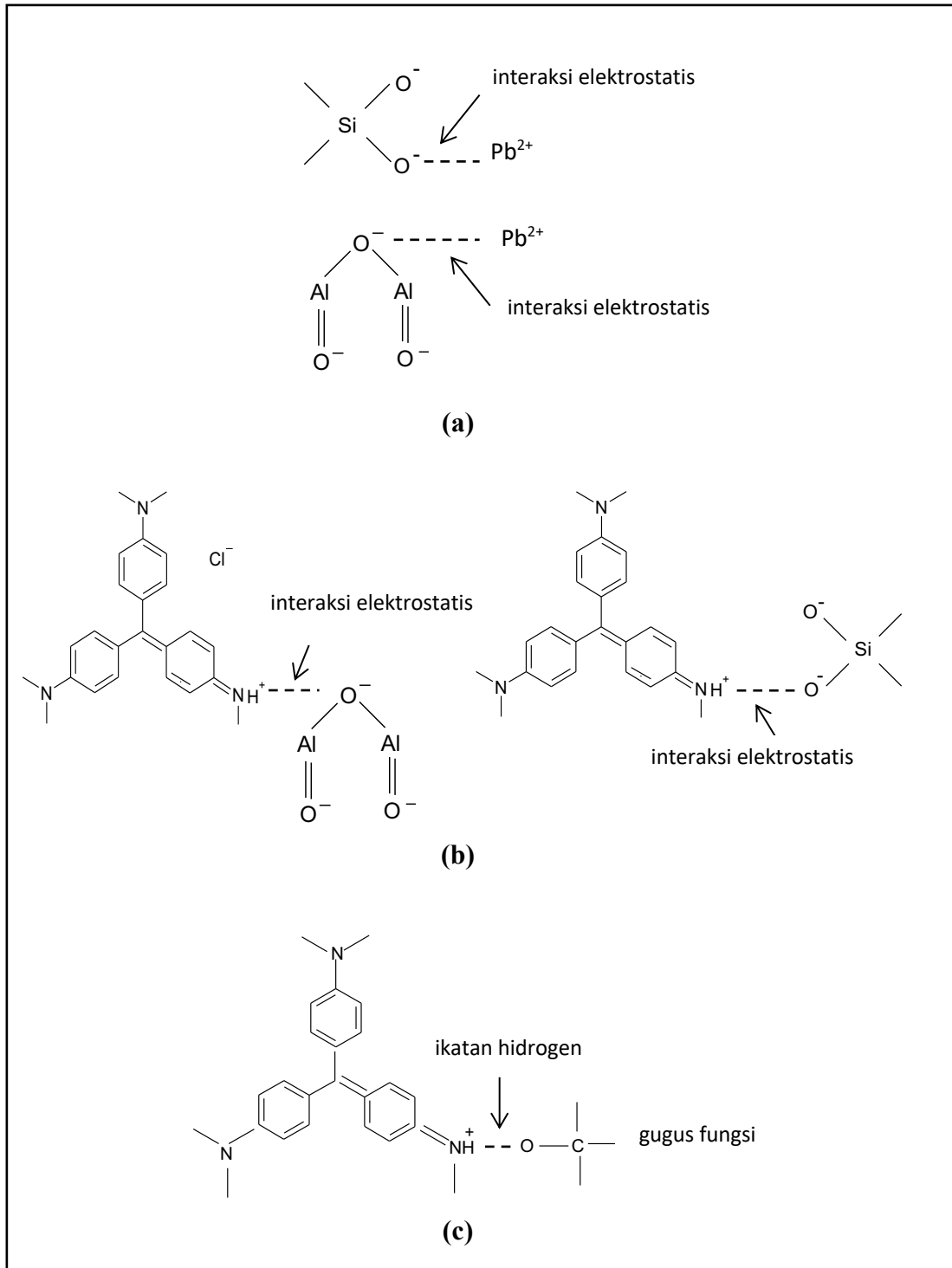




**Gambar 4.7.** Kurva kesetimbangan adsorpsi ion Pb(II) dalam air pada abu layang dengan kadar karbon bervariasi (pH = 5, suhu = 28°C)



**Gambar 4.8.** Kurva kesetimbangan adsorpsi metil violet dalam air pada abu layang dengan kadar karbon bervariasi (pH = 5, suhu = 28°C)



**Gambar 4.9.** Interaksi antara situs aktif  $\text{O}^-$  pada  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan gugus fungsi pada karbon dengan ion  $\text{Pb(II)}$  dan metil violet

- (a) Interaksi elektrostatis antara situs aktif  $\text{O}^-$  dengan ion  $\text{Pb(II)}$
- (b) Interaksi elektrostatis antara situs aktif  $\text{O}^-$  dengan metil violet
- (c) Ikatan hidrogen antara gugus fungsi di karbon dengan metil violet

Kemampuan adsorpsi abu layang untuk ion Pb(II) (Gambar 4.7) terlihat lebih besar daripada metil violet (Gambar 4.8). Hal ini karena ukuran ion  $Pb^{2+}$  (Pada pH larutan 5, ion Pb(II) berada sebagai ion  $Pb^{2+}$ ) jauh lebih kecil (diameter 0,24 nm) daripada ukuran molekul metil violet (diameter 11 nm), sehingga pada adsorpsi metil violet lebih banyak situs aktif yang tidak dapat diakses karena adanya efek halangan sterik dari molekul metil violet yang telah terjerap sebelumnya. Selain itu, tingkat kepolaran ion Pb(II) yang lebih besar (momen dipol 1,76 D) daripada tingkat kepolaran metil violet (momen dipol 1,5 D) mengakibatkan jumlah ion Pb(II) yang terjerap di situs aktif  $SiO_2-Al_2O_3$  lebih banyak daripada jumlah metil violet yang terjerap di situs aktif  $SiO_2-Al_2O_3$ .

Sebagian kecil ion Pb(II) dan metil violet pada kenyataannya juga dapat terjerap lemah di karbon. Ion Pb(II) dapat terjerap melalui interaksi dipol-dipol karena adanya kepolaran sementara pada karbon ataupun karena adanya gugus fungsi di permukaan karbon. Sementara, mekanisme penjerapan metil violet di karbon dapat melalui interaksi dipol-dipol sebagaimana pada adsorpsi ion Pb(II) ataupun melalui ikatan hidrogen lemah, yang dapat terjadi karena adanya gugus fungsi di permukaan karbon sebagaimana terlihat pada Gambar 4.9c.

Jumlah ion Pb(II) dan metil violet yang terjerap di situs aktif  $SiO_2-Al_2O_3$  dan karbon dapat diketahui melalui uji desorpsi terhadap abu layang yang telah digunakan untuk menjerap ion Pb(II) dan metil violet menggunakan aquades. Jika ion Pb(II) dan metil violet dapat didesorpsi oleh aquades maka adsorpsinya bersifat lemah melalui interaksi Van der Waals, sebaliknya, jika ion Pb(II) dan metil violet tidak dapat terdesorpsi oleh aquades, maka adsorpsinya bersifat kuat dan melibatkan ikatan kimia (Wang dan Li, 2007; Cao dkk., 2004). Hasil desorpsi ion Pb(II) dan metil violet berturut-turut tersaji pada Tabel 4.3 dan Tabel 4.4.

Data pada Tabel 4.3 menunjukkan bahwa jumlah ion Pb(II) yang dapat didesorpsi oleh aquades sangat kecil. Hal ini mengindikasikan bahwa adsorpsi cenderung bersifat kuat atau kemisorpsi. Abu layang dengan kadar karbon lebih tinggi mempunyai kemampuan yang lebih rendah dalam menjerap ion Pb(II), namun persentase ion Pb(II) yang terdesorpsi lebih besar. Hal ini mengindikasikan bahwa lebih banyak ion Pb(II) yang terjerap lemah pada abu layang dengan kadar karbon yang lebih tinggi. Uji desorpsi pada metil violet juga menunjukkan kecenderungan

yang sama dengan uji desorpsi pada ion Pb(II) sebagaimana tersaji pada Tabel 4.4, dimana jumlah metil violet yang dapat didesorpsi oleh aquades sangat kecil. Hal ini mengindikasikan jika adsorpsi metil violet bersifat kuat atau kemisorpsi dan dominan terjadi di situs aktif.

**Tabel 4.3.** Perbandingan jumlah ion Pb(II) yang teradsorpsi dan terdesorpsi pada abu layang dengan kadar karbon berbeda

	kadar karbon (%)	
	0,42	19,1
jumlah ion Pb(II) teradsorpsi, mmol/g	0,0599	0,0309
jumlah ion Pb(II) terdesorpsi, mmol/g	0,0016	0,0014
jumlah ion Pb(II) terdesorpsi, %	2,63	4,53

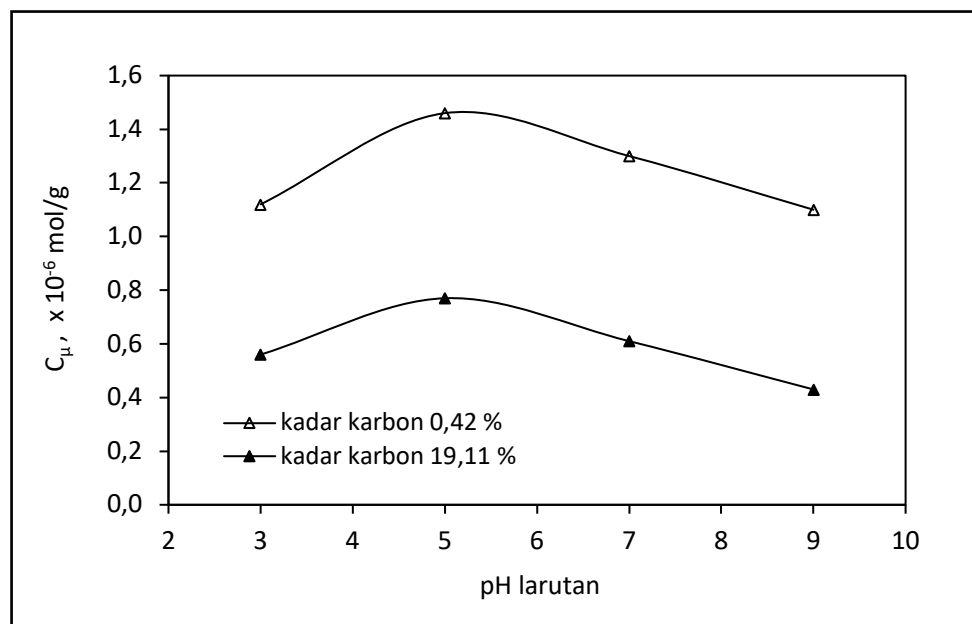
**Tabel 4.4.** Perbandingan jumlah metil violet yang teradsorpsi dan terdesorpsi pada abu layang dengan kadar karbon berbeda

	kadar karbon (%)	
	0,42	19,1
metil violet teradsorpsi, mmol/g	0,0147	0,0103
metil violet terdesorpsi, mmol/g	0,0003	0,0003
metil violet terdesorpsi, %	1,83	3,12

Desorpsi metil violet terlihat lebih kecil jika dibandingkan dengan desorpsi ion Pb(II), sebagaimana terlihat pada Tabel 4.3 dan 4.4. Hal ini karena ukuran metil violet lebih besar daripada ion  $Pb^{2+}$  sehingga metil violet sulit terjepit di pori karbon.

Adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet juga dipengaruhi oleh derajat keasaman larutan. Pengaruh derajat keasaman terhadap kemampuan adsorpsi untuk ion Pb(II) disajikan pada Gambar 4.10. Jumlah ion Pb(II) yang terjepit cenderung rendah pada derajat keasaman tinggi atau pH larutan rendah (pH 3-4). Hal ini karena situs aktif  $SiO_2$  dan  $Al_2O_3$  pada mineral abu layang terprotonasi, sebagaimana tersaji pada Gambar 4.11, sehingga terjadi tolakan elektrostatis antara situs aktif yang cenderung bermuatan positif dengan ion Pb(II) yang dalam larutan berada sebagai  $Pb^{2+}$  (Gambar 4.12). Selain itu, konsentrasi  $H^+$  yang lebih tinggi dalam larutan akan berkompetisi dengan ion  $Pb^{2+}$  untuk terjepit pada situs aktif sehingga penjerapan ion  $Pb^{2+}$  menjadi berkurang (Woolard dkk., 2000). Semakin rendah

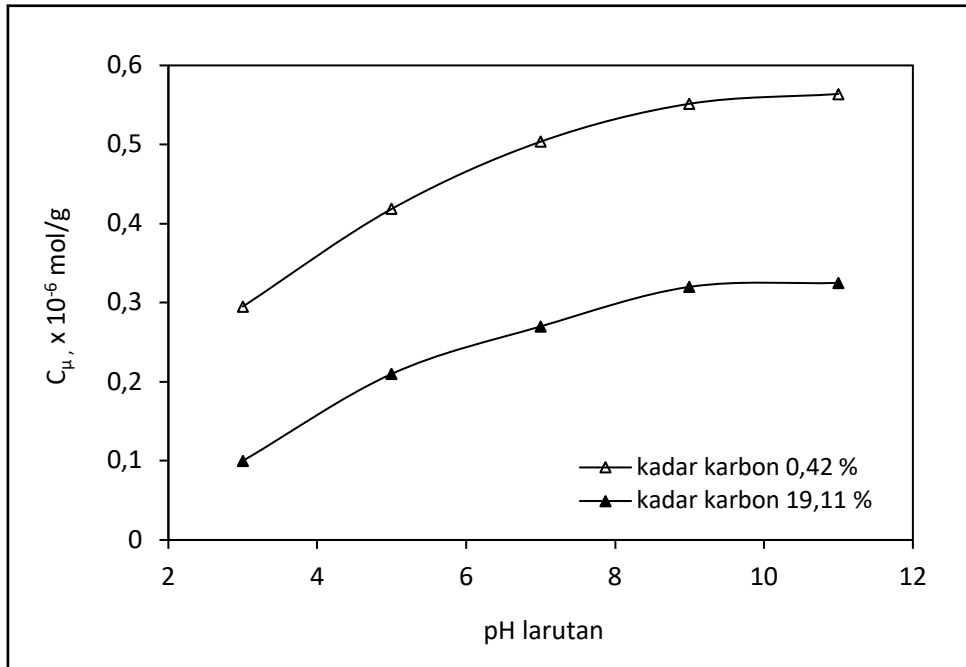
derajat keasaman atau semakin tinggi pH maka protonasi berkurang, sehingga permukaan yang bermuatan positif menurun dan sebaliknya permukaan yang bermuatan negatif meningkat. Hal ini dapat meningkatkan interaksi elektrostatis antara situs aktif  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan ion  $\text{Pb}^{2+}$ , sehingga jumlah ion  $\text{Pb}^{2+}$  yang terjerap semakin besar. Fenomena ini berlangsung hingga pH larutan 5. Pada pH larutan lebih tinggi dari 5, jumlah ion  $\text{Pb}(\text{II})$  yang terjerap kembali mengalami penurunan. Hal ini karena jumlah ion  $\text{Pb}^{2+}$  dalam larutan mulai berkurang. Pada pH 5-7, ion  $\text{Pb}(\text{II})$  lebih banyak berada sebagai  $\text{PbOH}^+$  (Gambar 4.12), yang ukuran molekulnya lebih besar daripada  $\text{Pb}^{2+}$ , sehingga kapasitas adsorpsi menjadi berkurang. Pada  $\text{pH} > 7$ , kapasitas adsorpsi semakin berkurang karena endapan  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  mulai terbentuk.



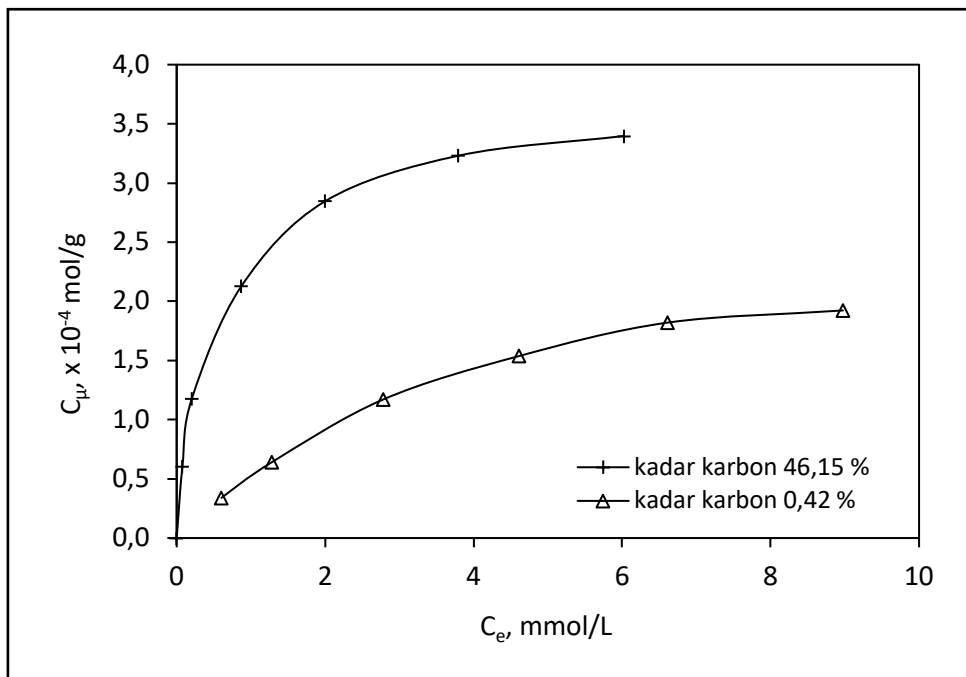
**Gambar 4.10.** Pengaruh pH larutan terhadap jumlah ion  $\text{Pb}(\text{II})$  yang terjerap di permukaan abu layang dengan kadar karbon bervariasi (suhu =  $28^\circ\text{C}$ )

Adsorpsi metil violet juga dipengaruhi oleh derajat keasaman atau pH larutan. Pengaruh derajat keasaman atau pH larutan terhadap kemampuan adsorpsi tersaji pada Gambar 4.13. Pada derajat keasaman tinggi atau pH larutan rendah, adsorpsi metil violet cenderung rendah, karena pada pH ini situs aktif pada oksida  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  terprotonasi dan bermuatan positif, sehingga terjadi tolakan elektrostatis





**Gambar 4.13.** Pengaruh pH larutan terhadap jumlah metil violet yang terjerap di permukaan abu layang dengan kadar karbon bervariasi (suhu = 28°)



**Gambar 4.14.** Kurva kesetimbangan adsorpsi bensena dalam air pada abu layang dengan kadar karbon bervariasi (pH = 7, suhu = 28°C)

Adsorpsi bensena menunjukkan kecenderungan yang berbeda dengan adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet, sebagaimana terlihat pada Gambar 4.14. Abu layang dengan kadar karbon yang lebih tinggi dapat lebih banyak menyerap bensena. Hal ini menunjukkan bahwa karbon memberi kontribusi positif pada adsorpsi bensena. Permukaan karbon yang cenderung bersifat non polar dapat menyerap bensena yang juga merupakan senyawa non polar. Interaksi antara karbon dengan bensena ini melibatkan gaya Van der Waals yang bersifat lemah. Sebaliknya, situs aktif SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada abu layang bersifat polar sehingga sulit menyerap adsorbat non polar seperti bensena. Adsorpsi bensena membutuhkan waktu yang lebih lama untuk mencapai kesetimbangan, jika dibandingkan dengan adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet, yaitu mencapai 3 hari. Hal ini karena bensena yang bersifat hidrofob, berada dalam media air yang bersifat hidrofil, sehingga untuk dapat terjerap di permukaan karbon, molekul bensena harus melalui ‘hambatan’ akibat adanya interaksi molekul hidrofob-hidrofil. Hal ini menyebabkan pencapaian kesetimbangan adsorpsi membutuhkan waktu yang lebih lama. Kekuatan adsorpsi bensena selanjutnya dapat diketahui melalui uji desorpsi menggunakan aquades (Potgieter dkk., 2009), dimana jika bensena dapat terdesorpsi oleh aquades maka adsorpsi bersifat lemah yaitu berupa gaya Van der Waals, namun jika bensena tidak dapat terdesorpsi oleh aquades maka adsorpsi bersifat lebih kuat dengan interaksi yang melibatkan ikatan kimia. Hasil desorpsi ini tersaji pada Tabel 4.5. Data pada Tabel 4.5 menunjukkan bahwa hampir semua bensena yang telah terjerap dapat didesorpsi kembali oleh aquades. Hal ini semakin menegaskan bahwa adsorpsi bersifat lemah.

**Tabel 4.5.** Perbandingan jumlah bensena yang teradsorpsi dan terdesorpsi pada abu layang dengan kadar karbon berbeda

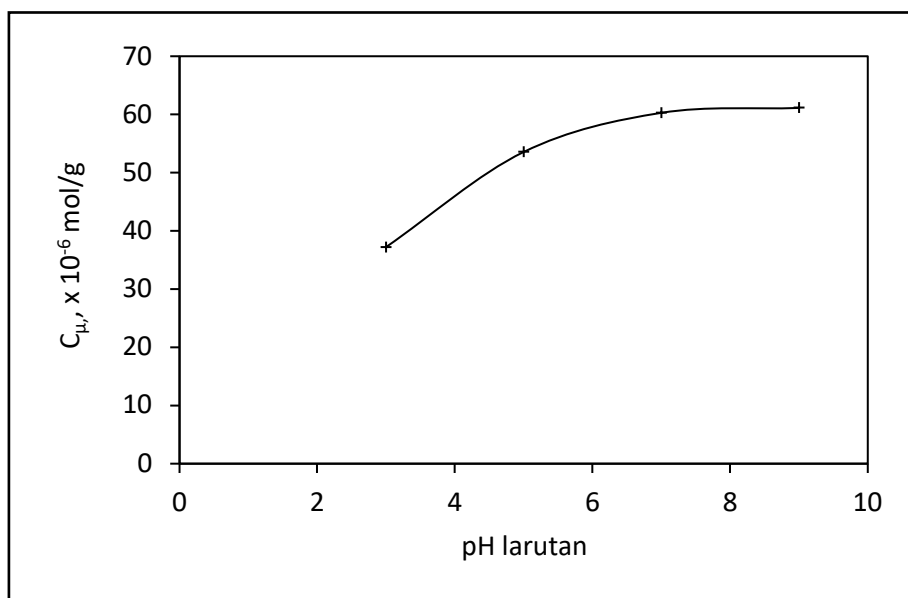
	kadar <i>unburned carbon</i> (%)	
	0,42	46,15
bensena teradsorpsi, mmol/g	0,1821	0,3231
bensena terdesorpsi, mmol/g	0,1773	0,3156
bensena terdesorpsi, %	97,4	97,7

Abu layang dengan kadar karbon lebih tinggi mempunyai kemampuan lebih tinggi dalam menyerap bensena, namun kekuatan adsorpsinya terlihat hampir sama

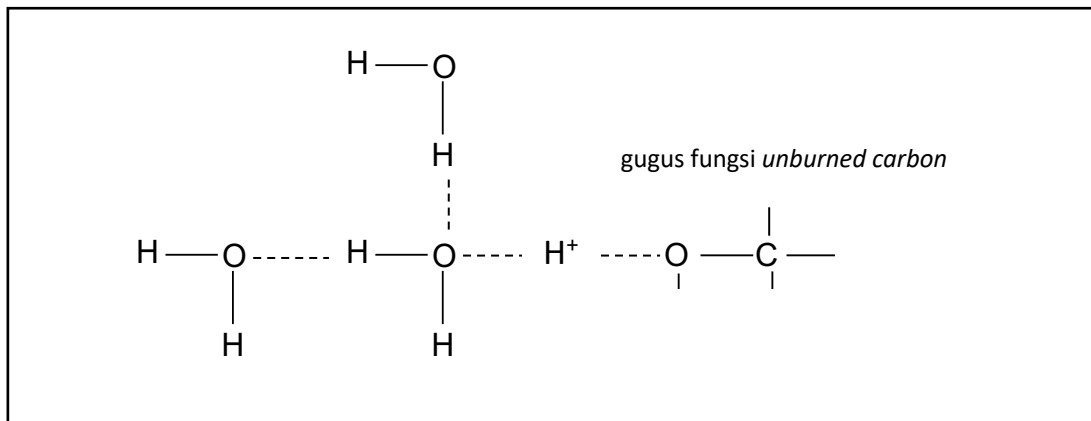


dengan abu layang yang mempunyai kadar karbon lebih rendah, dimana hampir semua bensena dapat terdesorpsi. Hal ini mengindikasikan bahwa tidak ada peran interaksi kimia pada adsorpsi bensena.

Adsorpsi bensena juga dipengaruhi oleh derajat keasaman atau pH larutan sebagaimana pada adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet. Pengaruh derajat keasaman atau pH larutan terhadap jumlah bensena yang teradsorpsi ini tersaji pada Gambar 4.15. Pada derajat keasaman tinggi atau pH larutan rendah, adsorpsi bensena, cenderung rendah. Hal ini disebabkan oleh adanya pengaruh gugus fungsi pada karbon. Pada derajat keasaman tinggi atau pH larutan rendah, ion-ion  $H^+$  yang banyak terdapat di fase cair dapat terikat di gugus fungsi tersebut melalui ikatan hidrogen dan membentuk *cluster* air di permukaan karbon, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.16. Hal ini dapat menghalangi terjerapnya bensena di permukaan karbon (Arafat dkk., 2005). Pada derajat keasaman lebih rendah atau pH larutan yang lebih tinggi, jumlah ion  $H^+$  di fase cair lebih kecil sehingga pembentukan *cluster* berkurang, sehingga lebih banyak bensena terjerap.



**Gambar 4.15.** Pengaruh pH larutan terhadap jumlah bensena yang teradsorpsi di permukaan abu layang dengan kadar karbon 46,15 %  
(suhu = 28°C)



**Gambar 4.16.** Pembentukan cluster air di permukaan karbon

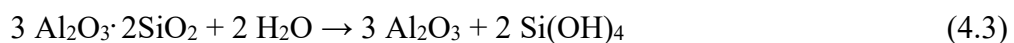
(Arafat dkk., 2005)

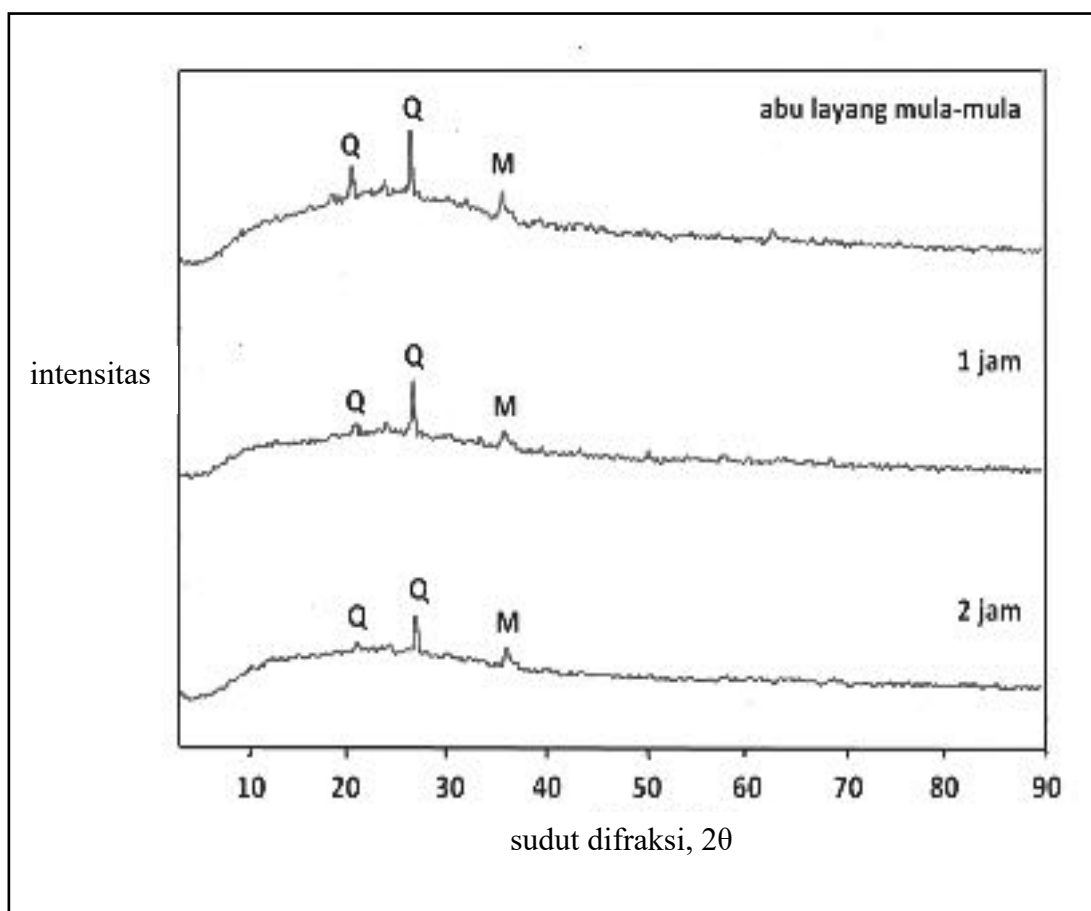
## 2. Kontribusi Mineral Dalam Abu Layang Batu bara

### a. Modifikasi Tingkat Kristalinitas Mineral

Sebagaimana telah dikemukakan sebelumnya, abu layang Tanjungjati mengandung mineral yang tersusun atas oksida dominan  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Namun, adanya pemanasan batu bara pada suhu tinggi mengakibatkan  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  berada pada fase kristalnya yaitu sebagai *quartz* ( $\text{SiO}_2$ ) dan *mullite* ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Hal ini ditunjukkan oleh difraktogram pada Gambar 4.17, yang memperlihatkan adanya puncak tajam pada  $2\theta=26,7$ ;  $2\theta=20,97$  dan  $2\theta=35,8$  yang merupakan puncak karakteristik dari kristal *quartz* dan *mullite*.

Pengaruh tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  terhadap kemampuan adsorpsi abu layang dilakukan melalui penurunan tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (dalam hal ini *quartz* dan *mullite*) secara terkontrol, melalui reaksi abu layang dengan larutan natrium hidroksida ( $\text{NaOH}$ ) pada berbagai konsentrasi, suhu dan waktu reaksi. Reaksi tersebut menyebabkan sebagian *quartz* dan *mullite* menjadi rusak, membentuk natrium silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) dan natrium aluminat ( $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ ) yang larut dalam air, menurut reaksi 4.2– 4.4 :

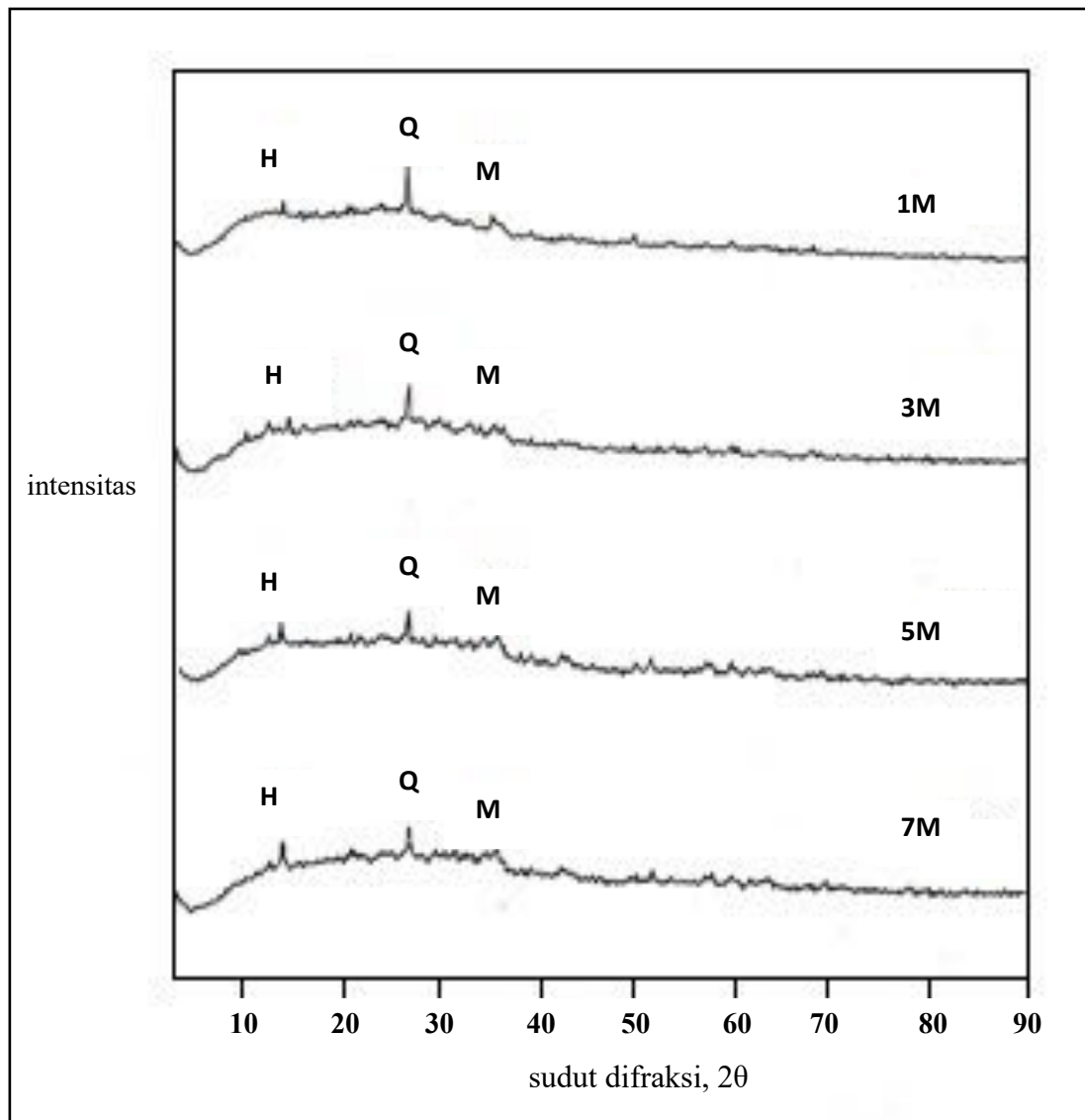




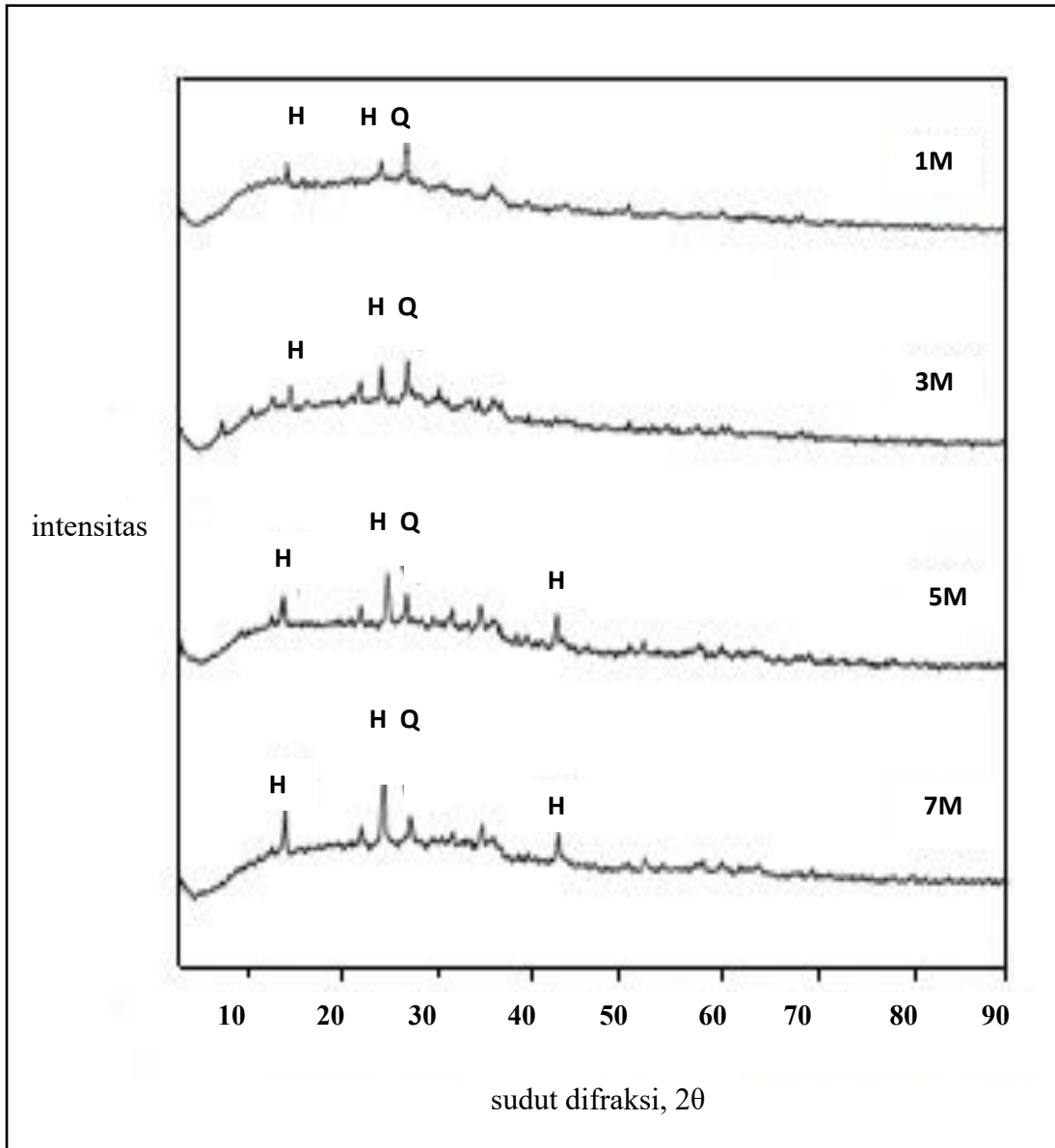
**Gambar 4.17.** Difraktogram abu layang mula-mula dan abu layang hasil reaksi dengan NaOH pada berbagai waktu (konsentrasi NaOH = 3 M, suhu = 60 °C, waktu reaksi = 1 dan 2 jam)

Distorsi yang disertai dengan pemecahan ikatan pada *quartz* dan *mullite* ini diharapkan membuat strukturnya menjadi lebih terbuka, sehingga situs aktif menjadi lebih terbuka dan lebih mudah berikatan dengan adsorbat. Pada Gambar 4.17 kita juga dapat melihat pengaruh waktu reaksi terhadap intensitas masing-masing kristal penyusun abu layang, yang meliputi *quartz* dan *mullite*, pada suhu dan konsentrasi larutan NaOH rendah. Berdasarkan Gambar 4.17 juga terlihat bahwa pada waktu reaksi yang lebih lama memberikan intensitas *quartz* dan *mullite* yang lebih rendah, atau dengan kata lain, tingkat kristalinitas SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menjadi lebih rendah. Hal ini karena jumlah *quartz* dan *mullite* yang rusak akibat reaksi dengan NaOH lebih banyak.

Tingkat kristalinitas sebanding dengan intensitas dari puncak-puncak pada difraktogram sinar-X. Difraktogram abu layang hasil reaksi dengan NaOH dapat dilihat pada Gambar 4.18, 4.19 dan 4.20. Gambar 4.18 menunjukkan intensitas puncak-puncak karakteristik *quartz* dan *mullite* setelah direaksikan dengan berbagai konsentrasi larutan NaOH pada suhu rendah dan waktu reaksi lama.



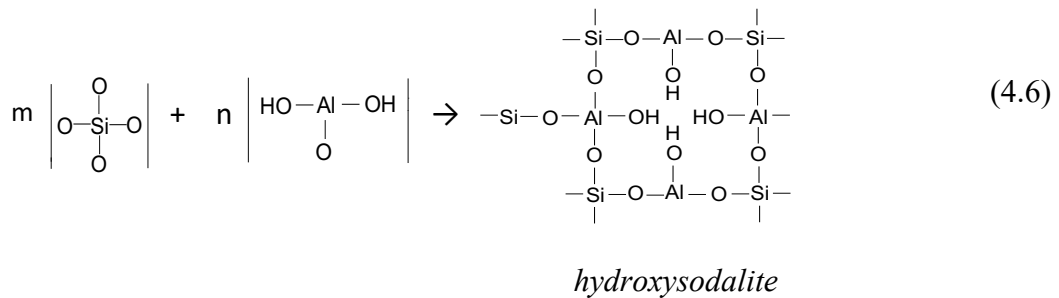
**Gambar 4.18.** Difraktogram abu layang hasil reaksi dengan NaOH pada suhu 60°C (waktu reaksi = 6 jam, suhu = 60 °C, konsentrasi = 1-7 M  
Q = quartz, M = mullite, H = hydroxysodalite)



**Gambar 4.19.** Difraktogram abu layang hasil reaksi dengan NaOH pada suhu 90°C (waktu reaksi = 6 jam, suhu = 90 °C, konsentrasi = 1-7 M  
Q = quartz, M = mullite, H = hydroxysodalite)

Kenaikan konsentrasi larutan NaOH memberikan intensitas *quartz* dan *mullite* yang semakin rendah, atau dengan kata lain, tingkat kristalinitas SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> semakin rendah. Hal ini karena adanya kenaikan *driving force*, dimana ion-ion Na<sup>2+</sup> memiliki kesempatan lebih besar untuk menumbuk permukaan kristal dan bereaksi membentuk Na<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> dan NaAl(OH)<sub>4</sub>. Difraktogram pada Gambar 4.18 juga menunjukkan munculnya puncak baru pada  $2\theta = 13,9$ , yang merupakan

puncak karakteristik kristal *hydroxysodalite*. *Hydroxysodalite* ini terbentuk akibat adanya reaksi lanjut antara  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$ , yang merupakan hasil reaksi antara  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{NaOH}$ , dengan  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ , yang merupakan hasil reaksi antara  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan  $\text{NaOH}$ . Kenaikan konsentrasi  $\text{NaOH}$  memberikan intensitas *hydroxysodalite* yang semakin tinggi karena semakin banyak jumlah  $\text{NaAl}(\text{OH})_4$  dan  $\text{Na}_2\text{SiO}_4$  yang dapat bereaksi lanjut membentuk *hydroxysodalite*, sesuai reaksi 4.5 dan 4.6.

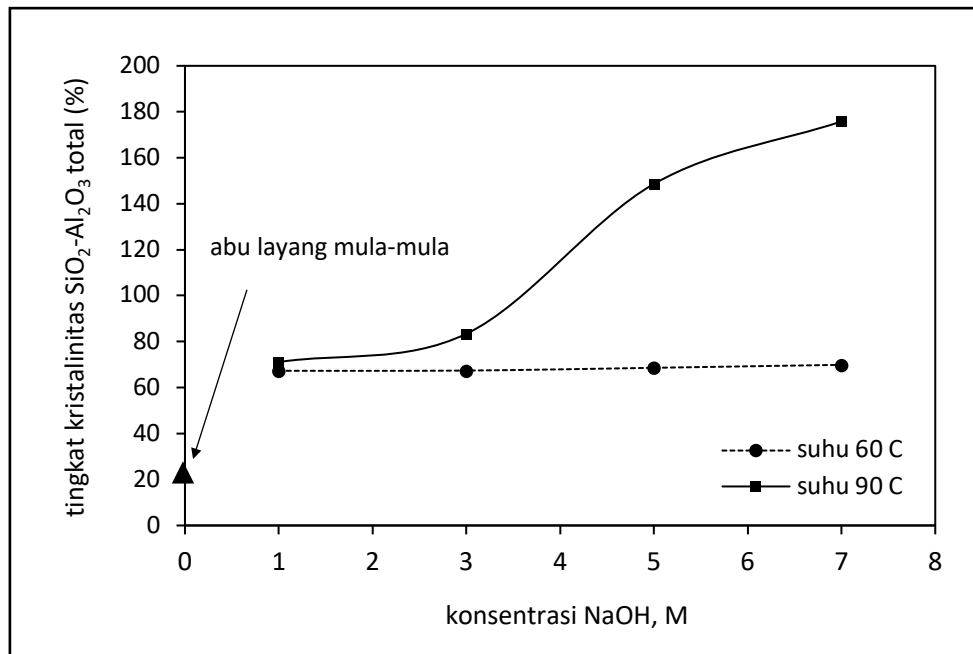


Gambar 4.19 menunjukkan adanya pembentukan *hydroxysodalite* yang lebih sempurna pada suhu tinggi. Hal ini terlihat dari semakin tingginya intensitas puncak karakteristik *hydroxysodalite* pada sudut difraksi  $2\theta = 13,9$ , dan munculnya puncak-puncak baru pada sudut difraksi  $2\theta = 24,2$  dan  $2\theta = 42,7$  yang juga merupakan puncak karakteristik *hydroxysodalite*.

Berdasarkan data intensitas puncak karakteristik masing-masing kristal pada difraktogram Gambar 4.18 dan 4.19, dapat dihitung tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  total. Kristalinitas total ini merupakan penjumlahan dari semua jenis  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fase kristal yang terkandung dalam mineral abu layang, meliputi *quartz*, *mullite* dan *hydroxysodalite*. Perhitungan tingkat kristalinitas total ini dilakukan dengan cara membandingkan intensitas puncak total pada pola difraksi abu layang hasil reaksi dengan  $\text{NaOH}$  dengan intensitas puncak total pada pola difraksi abu layang mula-mula. Sebagai contoh, mineral abu layang dengan tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  total 175,85% lebih tinggi dari mineral abu layang mula-mula. Namun, untuk menyederhanakan penamaan, selanjutnya hanya disebut sebagai abu layang dengan tingkat kristalinitas 175,85%. Demikian juga untuk mineral abu layang dengan tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  total 83,4% lebih rendah dari

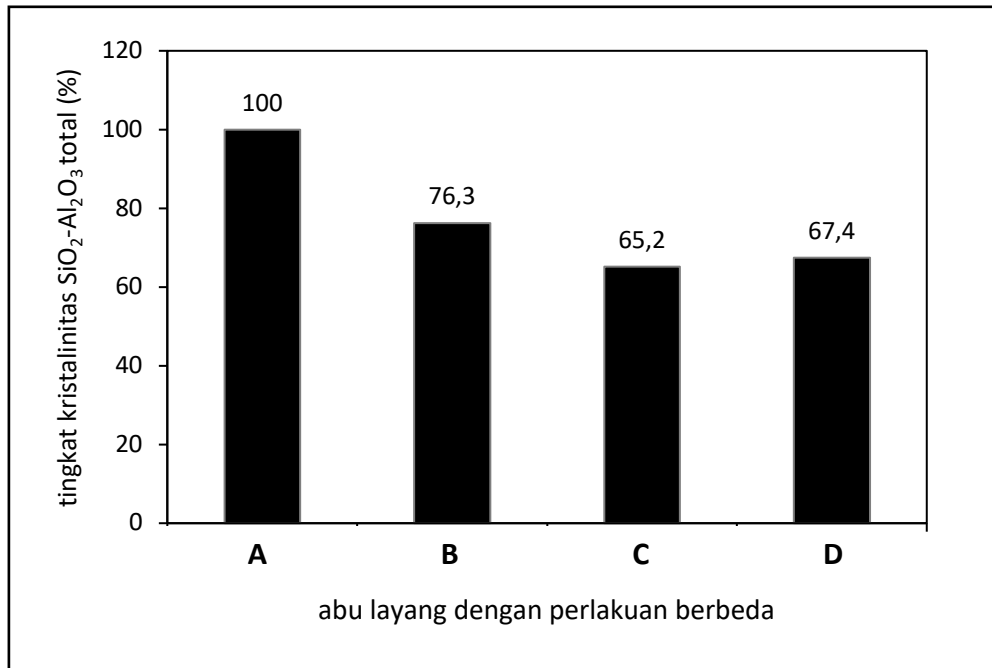
mineral abu layang mula-mula, selanjutnya hanya dituliskan sebagai abu layang dengan tingkat kristalinitas 83,4%.

Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total tersaji pada Gambar 4.20. Gambar 4.20 tersebut menunjukkan bahwa pada suhu yang lebih rendah, tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total cenderung tetap karena kerusakan sebagian kristal *quartz* dan *mullite* relatif berjalan lambat. Namun, pada suhu yang lebih tinggi, tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total meningkat tajam. Hal ini akibat terbentuknya *hydroxysodalite*, sebagaimana terlihat pada data difraktogram sinar-X, dan telah dijelaskan sebelumnya.



**Gambar 4.20.** Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total (waktu reaksi 6 jam)

Pengaruh waktu reaksi terhadap tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total tersaji pada Gambar 4.21. Data pada Gambar 4.21 memperlihatkan bahwa kenaikan waktu reaksi menyebabkan tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total semakin rendah. Namun, pada waktu yang lebih lama lagi, tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total kembali meningkat, akibat terbentuknya *hydroxysodalite*.



**Gambar 4.21.** Pengaruh waktu reaksi terhadap tingkat kristalinitas SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total (konsentrasi NaOH 3 M, suhu 60°C)  
 A= abu layang mula-mula, B= waktu reaksi 1 jam,  
 C=waktu reaksi 2 jam, D=waktu reaksi 6 jam)

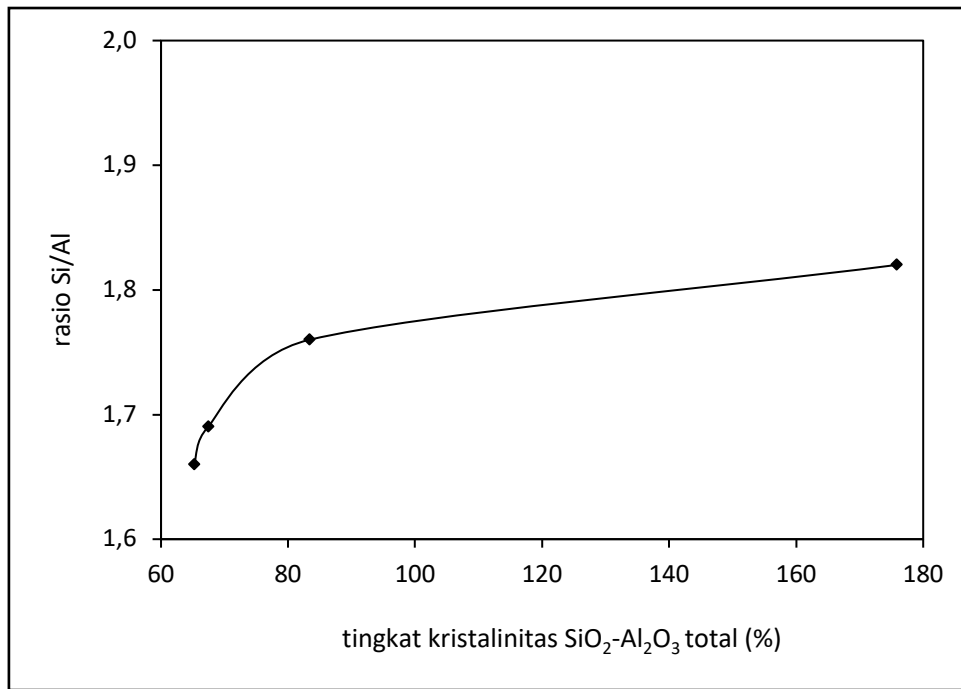
#### **b. Efek Kristalinitas Terhadap Karakter Abu Layang Batu bara**

Pengaruh tingkat kristalinitas SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total terhadap rasio Si/Al tersaji pada Gambar 4.22. Secara umum terlihat bahwa kenaikan tingkat kristalinitas SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total memberikan nilai rasio Si/Al yang semakin tinggi. Pada analisis ini, jumlah Si dan Al yang terukur adalah jumlah Si dan Al total di padatan. Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, tingginya tingkat kristalinitas SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total pada abu layang yang telah mengalami perlakuan dengan larutan NaOH konsentrasi tinggi disebabkan oleh terbentuknya kristal *hydroxysodalite*. Kristal *hydroxysodalite* tersebut menempel di permukaan mineral abu layang, sehingga jumlah Si total abu layang menjadi semakin tinggi dan rasio Si/Al semakin tinggi.

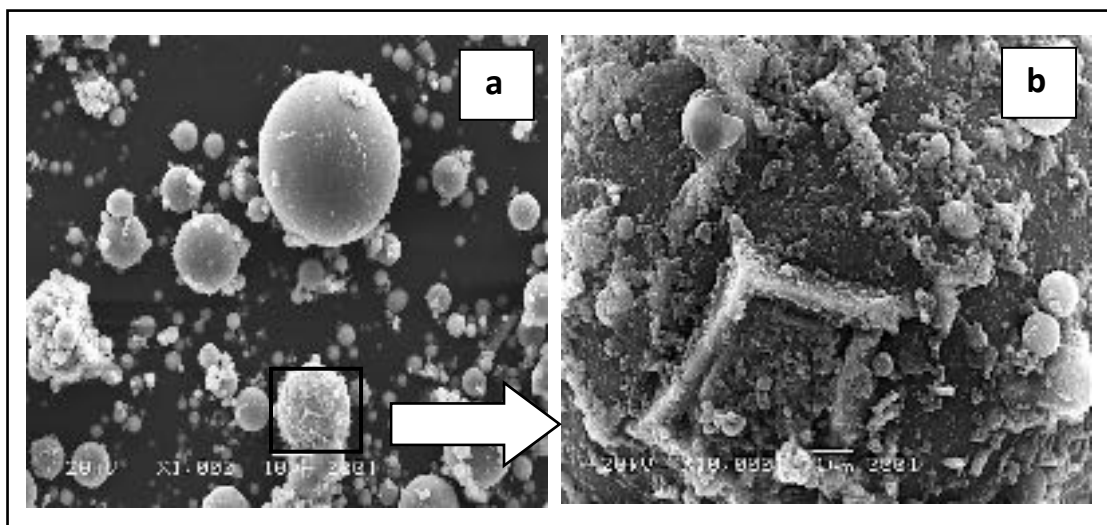
Foto morfologi abu layang batu bara mula-mula tersaji pada Gambar 4.23a dan b. Pada perbesaran 1000 x (Gambar 4.23a), terlihat struktur abu berbentuk bulat



sempurna dengan permukaan yang cukup halus, dan hingga perbesaran 10.000 x juga belum terlihat adanya pori (Gambar 4.23b).



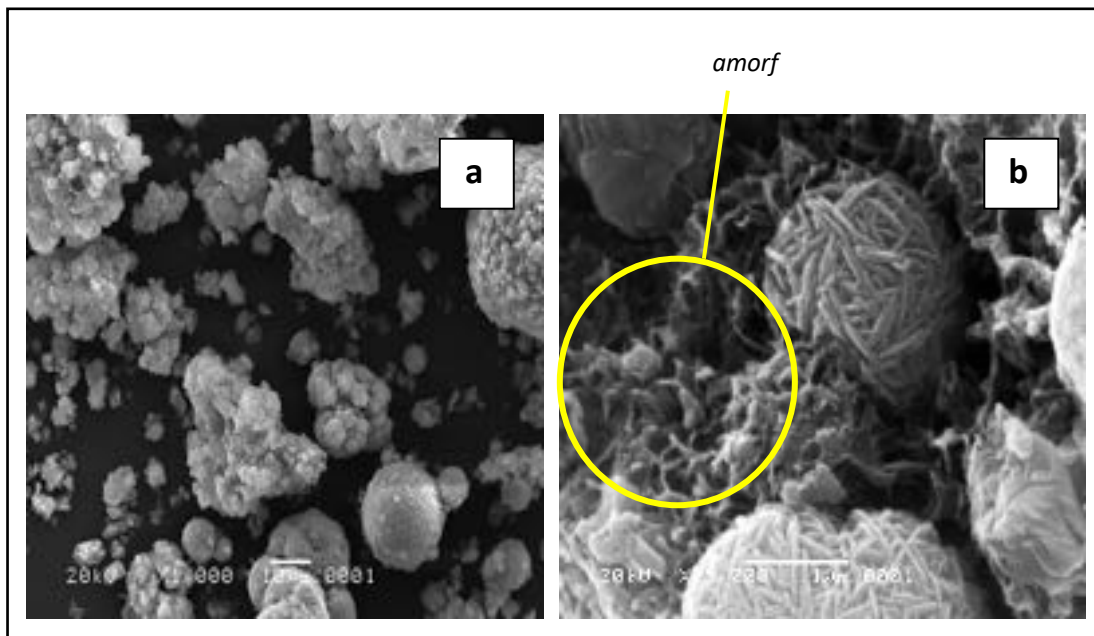
**Gambar 4.22.** Pengaruh tingkat kristalinitas SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total terhadap rasio Si/Al



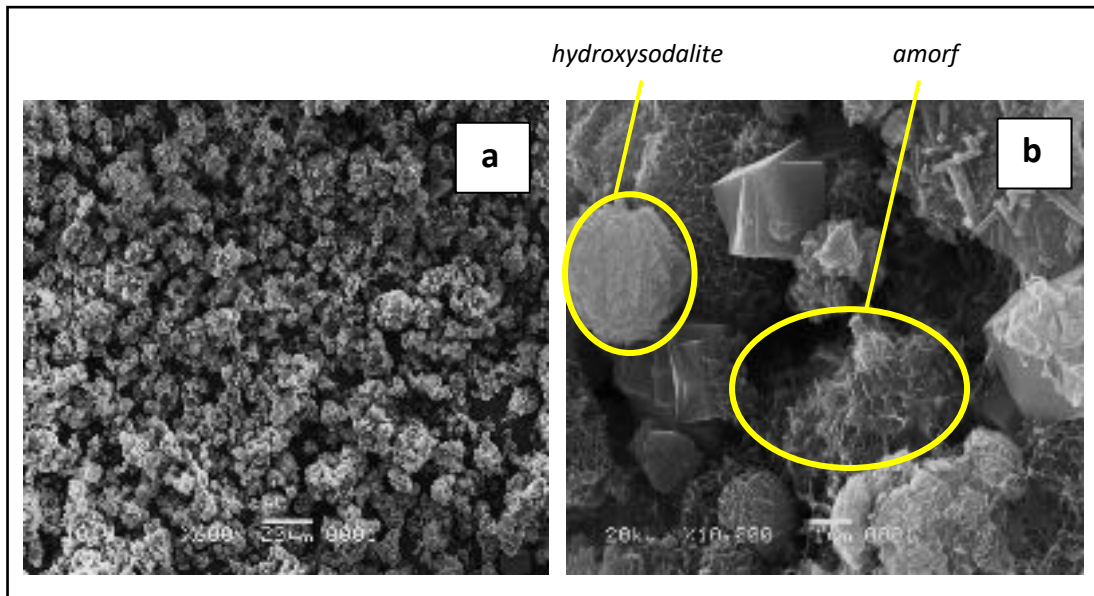
**Gambar 4.23.** Morfologi abu layang batu bara Tanjungjati mula-mula  
(a) perbesaran 1000x (b) perbesaran 10.000x

Foto morfologi abu layang batu bara yang telah mengalami perlakuan dengan NaOH, yang mempunyai tingkat kristalinitas SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total yang bervariasi tersaji pada Gambar 4.24, 4.25 dan 4.26. Pada foto morfologi abu layang dengan tingkat kristalinitas 65,02 % (Gambar 4.24) sudah terlihat permukaan abu layang tidak lagi halus namun terbentuk lubang-lubang, karena rusaknya sebagian kristal (*quartz* dan *mullite*) akibat reaksi abu layang dengan NaOH. Hal ini menandai turunnya tingkat kristalinitas SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total.

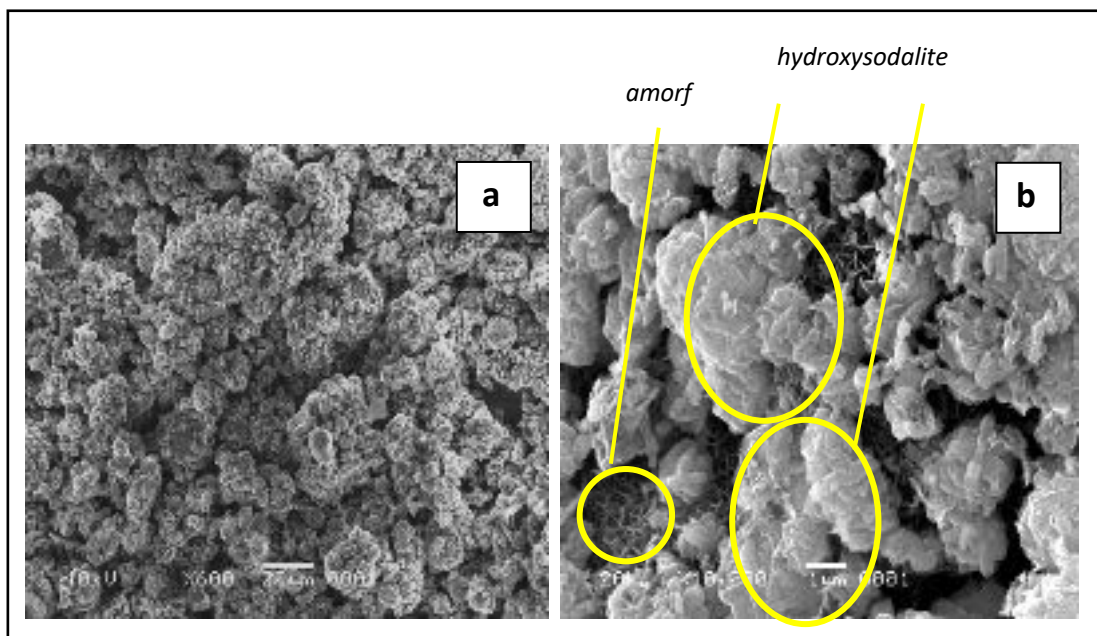
Pada abu layang dengan tingkat kristalinitas 83,4% (Gambar 4.25), mulai terlihat adanya kristal-kristal yang menutupi sebagian permukaan abu layang. Hal ini sesuai dengan data difraktogram sinar-X yang menunjukkan adanya pembentukan kristal *hydroxysodalite*. Gambar 4.26 menunjukkan foto morfologi abu layang dengan tingkat kristalinitas 175,8 %. Pada abu layang ini, terlihat semakin banyak kristal *hydroxysodalite* yang menutupi permukaan abu layang sehingga hampir semua lubang atau pori tertutup kristal.



**Gambar 4.24.** Morfologi abu layang dengan tingkat kristalinitas 65,02%  
(a) perbesaran 1000x (b) perbesaran 25.000x



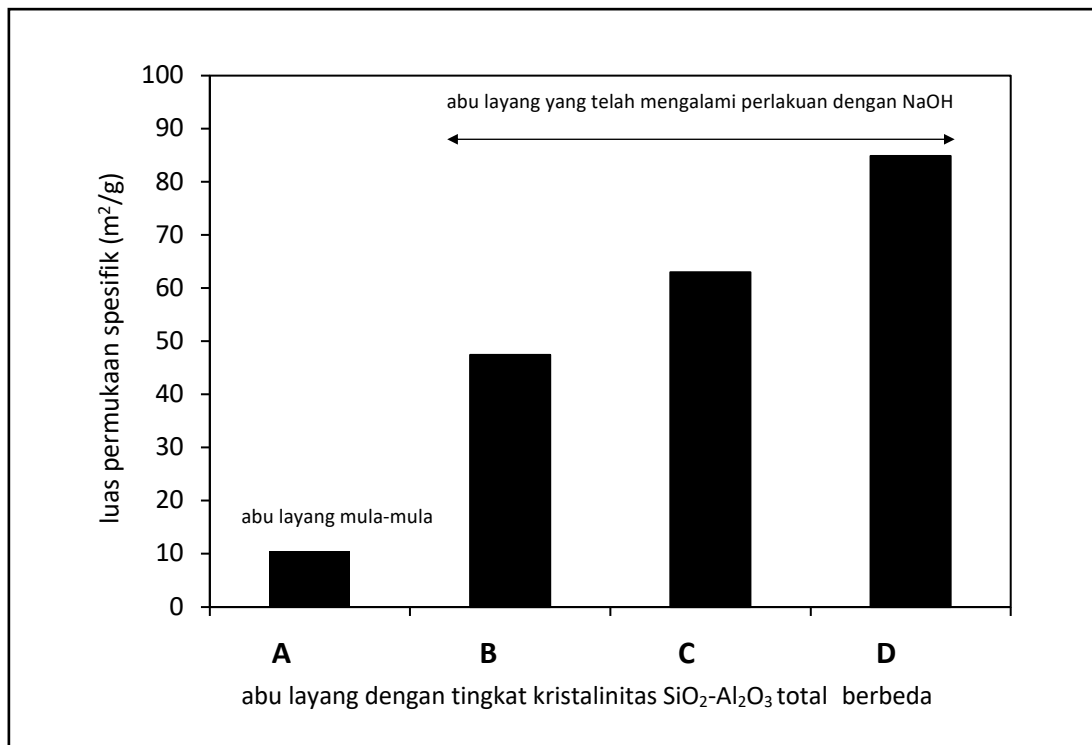
**Gambar 4.25.** Morfologi abu layang dengan tingkat kristalinitas 83,4%  
 (a) perbesaran 600x (b) perbesaran 10.000x



**Gambar 4.26.** Morfologi abu layang dengan tingkat kristalinitas 175,8%  
 (a) perbesaran 600x (b) perbesaran 10.000x

Perlakuan dengan NaOH juga berdampak pada peningkatan luas permukaan spesifik dan distribusi ukuran pori, seperti tersaji pada Gambar 4.27 dan 4.28. Secara

umum, abu layang yang telah mengalami perlakuan dengan NaOH mempunyai luas permukaan spesifik dan ukuran pori yang lebih besar dibandingkan dengan abu layang mula-mula. Hal ini karena NaOH merusak sebagian kristal (*quartz* dan *mullite*) sehingga terbentuk lubang-lubang yang menjadikan luas permukaan spesifik dan ukuran porinya meningkat. Data ini sesuai dengan foto morfologi permukaan abu layang seperti yang telah dijelaskan sebelumnya. Data pada Gambar 4.27 juga menunjukkan bahwa pada abu layang hasil perlakuan dengan NaOH, penurunan tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total dapat memberikan luas permukaan spesifik yang semakin besar karena semakin banyak lubang yang terbentuk.



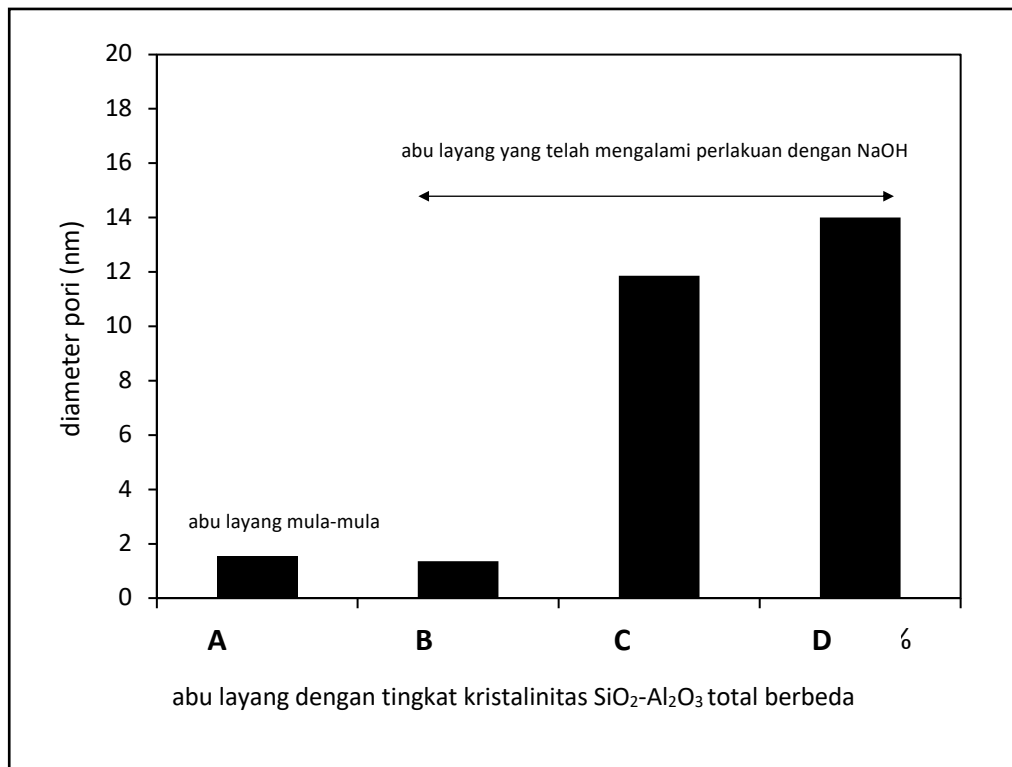
**Gambar 4.27.** Pengaruh tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  total terhadap luas permukaan spesifik

A = abu layang mula-mula, B = abu layang dengan tingkat kristalinitas 175,8 %, C = abu layang dengan tingkat kristalinitas 83,4%,  
D = abu layang dengan tingkat kristalinitas 65,02 %

Abu layang dengan tingkat kristalinitas 175,8% terlihat mempunyai luas permukaan yang paling rendah diantara ketiga abu layang hasil perlakuan dengan

NaOH. Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total yang sangat tinggi (175,8%) disebabkan oleh terbentuknya kristal *hydroxysodalite* yang menutup sebagian permukaan mineral abu layang seperti terlihat pada Gambar 4.26. Akibatnya, luas permukaan spesifik menjadi berkurang.

Gambar 4.28 juga menunjukkan bahwa pada abu layang hasil perlakuan dengan NaOH, penurunan tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total dapat memberikan ukuran pori yang semakin besar. Hal ini karena proses penurunan kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  dapat membentuk lubang yang semakin besar ukurannya akibat semakin banyaknya jumlah ikatan yang putus akibat reaksi mineral abu layang (*quartz* dan *mullite*) dengan NaOH, sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya.

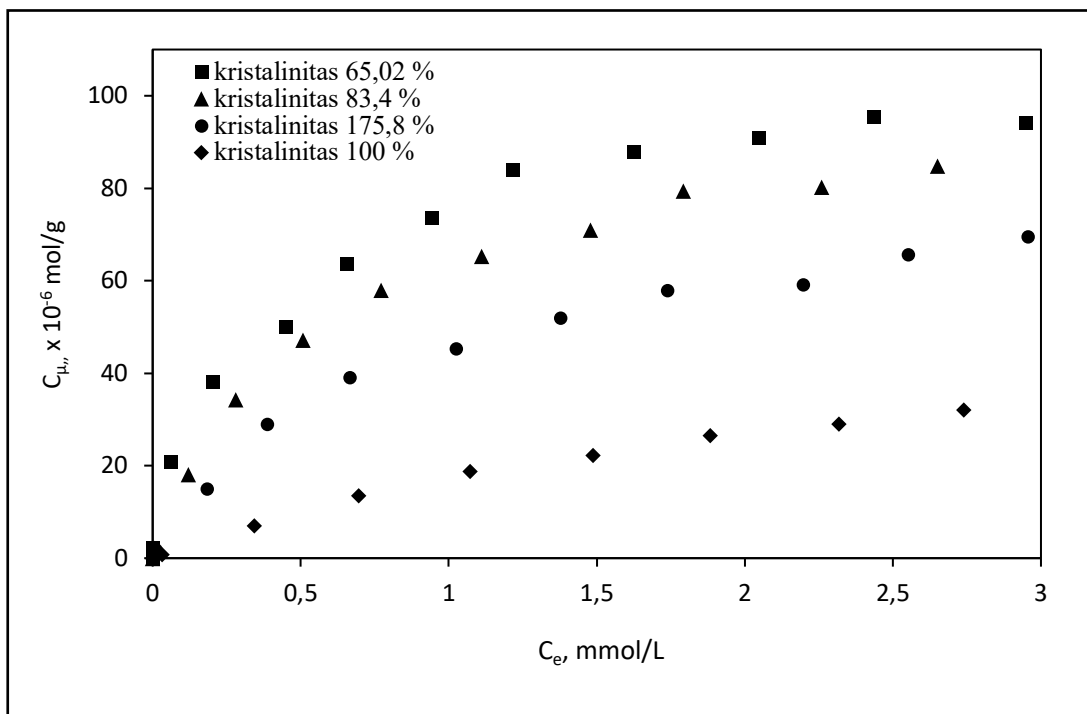


**Gambar 4.28.** Pengaruh tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  total terhadap diameter pori abu layang

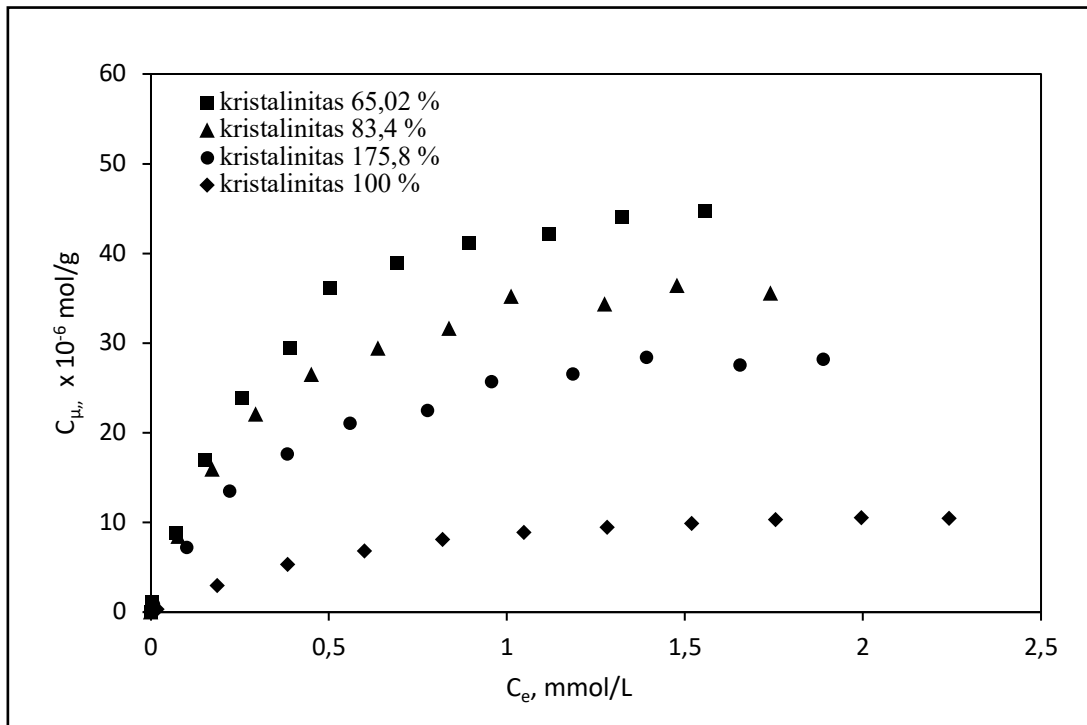
A = abu layang mula-mula, B = abu layang dengan tingkat kristalinitas 175,8 %, C = abu layang dengan tingkat kristalinitas 83,4%,  
D = abu layang dengan tingkat kristalinitas 65,02 %

### c. Efek Kristalinitas Terhadap Kemampuan Adsorpsi Abu Layang

Adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet cenderung terjadi di situs aktif  $:O:^{\ominus}$  pada  $SiO_2$  dan  $Al_2O_3$ , sementara bensenol terjerap di permukaan karbon. Abu layang yang telah mengalami perlakuan dengan NaOH mempunyai kemampuan adsorpsi lebih besar dibandingkan dengan abu layang mula-mula, sebagaimana terlihat pada Gambar 4.29 dan 4.30. Hal ini karena reaksi abu layang dengan NaOH dapat merusak sebagian kristal (dalam hal ini *quartz* dan *mullite*) pada mineral abu layang sehingga situs aktif  $:O:^{\ominus}$  lebih terbuka. Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet cenderung terjadi di situs aktif  $:O:^{\ominus}$  pada  $SiO_2$  dan  $Al_2O_3$  melalui interaksi elektrostatik, sehingga jika situs aktif tersebut semakin mudah diakses, maka jumlah ion Pb(II) dan metil violet terjerap juga semakin besar.

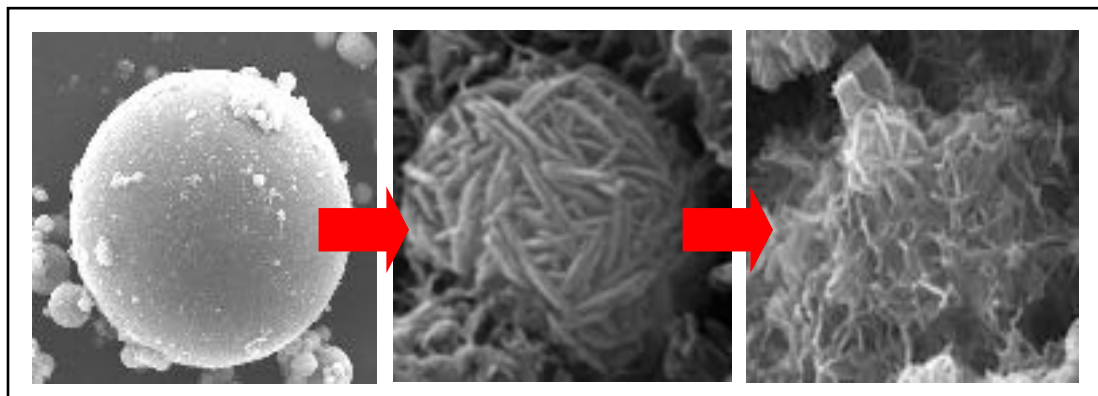


**Gambar 4.29.** Kurva kesetimbangan adsorpsi ion Pb(II) dalam air pada abu layang dengan tingkat kristalinitas  $SiO_2-Al_2O_3$  total bervariasi ( $pH = 5$ ,  $suhu = 28^{\circ}C$ )



**Gambar 4.30.** Kurva kesetimbangan adsorpsi metil violet dalam air pada abu layang dengan tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total bervariasi ( $\text{pH} = 5$ , suhu =  $28^\circ\text{C}$ )

Kerusakan kristal (*quartz* dan *mullite*) akibat reaksi abu layang dengan NaOH ini juga terlihat jelas dari morfologi abu layang, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.31. Permukaan abu layang yang semula terlihat rata dan halus berubah membentuk lubang-lubang seperti pori.



**Gambar 4.31.** Foto morfologi tahap kerusakan kristal

Data pada Gambar 4.29 dan 4.30 juga memperlihatkan bahwa kenaikan tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total pada abu layang yang telah mengalami perlakuan dengan NaOH menyebabkan penurunan kemampuan adsorpsinya untuk ion Pb(II) dan metil violet. Kristal *hydroxysodalite* yang jumlahnya semakin besar pada abu layang dengan tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total yang semakin tinggi (175,8%), dapat menutup sebagian besar permukaan abu layang, sebagaimana terlihat pada Gambar 4.26, sehingga akses ion Pb(II) dan metil violet ke situs aktif  $:\text{O}^\ominus$  pada  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  menjadi semakin sulit.

Kemampuan adsorpsi abu layang pada berbagai tingkat kristalinitas untuk ion Pb(II) (Gambar 4.29) secara umum lebih tinggi daripada kemampuan adsorpsinya untuk metil violet (Gambar 4.30). Hal ini karena ukuran metil violet yang jauh lebih besar daripada ion Pb(II), sehingga tidak semua situs aktif  $:\text{O}^\ominus$  pada  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dapat terakses dengan mudah oleh metil violet akibat adanya efek sterik dari metil violet yang telah terjerap sebelumnya.

Kemampuan adsorpsi abu layang hasil perlakuan dengan NaOH yang mempunyai tingkat kristalinitas lebih rendah daripada abu layang mula-mula (Gambar 4.29 dan 4.30) secara umum lebih tinggi dari kemampuan adsorpsi abu layang hasil perlakuan dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan pemanasan yang mempunyai kadar karbon rendah. Hal ini semakin menegaskan bahwa tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  berpengaruh terhadap adsorptivitas, karena semakin rendah tingkat kristalinitas maka situs aktif  $:\text{O}^\ominus$  pada  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  semakin terbuka sehingga interaksi elektrostatis antara situs aktif tersebut dengan ion Pb(II) dan metil violet semakin mudah atau dengan kata lain adsorptivitasnya semakin tinggi.

Hasil penelitian Astuti dkk. (2010) ini memberikan % removal yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan adsorpsi ion Pb(II) oleh karbon yang diambil dari *furnace* pada *Egyptian Iron and Steel Company* (Yehia dkk., 2008). Pada penelitian Yehia dkk. (2008), % *removal* mencapai 78%, sementara pada penelitian Astuti dkk. (2010) % *removal* mencapai 88% untuk abu layang dengan tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total terendah (65,02%). Jika dibandingkan dengan sepiolit, abu layang hasil perlakuan dengan NaOH, yang mempunyai tingkat kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total rendah mempunyai kemampuan yang lebih baik untuk menjerap metil violet. Kapasitas adsorpsi sepiolit hanya  $1,575 \times 10^{-6}$  mol/g (Dogan dkk., 2006), sementara



abu layang dengan tingkat kristalinitas terendah, yaitu 65,02% mampu menyerap metil violet hingga  $44,7 \times 10^{-6}$  mol/g.

## Pustaka

- Arafat, H.A., Ahnert, F., Pinto N.G. 2005. On The Adsorption of Aromatics on Oxygenated Activated Carbon in Non Aqueous Adsorption Media. *Separated Science and Technology*. 39(1) : 43-62.
- Astuti, W., Bendiyasa I M., Wahyuni, E.T., Prasetya, A. 2010. The Effect of Coal Fly Ash Crystallinity Toward Methyl Violet Adsorption Capacity. *AJChE*. 10(1) : 8-14.
- Budhyantoro, A. 2005. Konversi Abu Layang Batu bara Sebagai Material Pengemban Logam Nikel dan Uji Ketahanan Struktur Padatan Terhadap Panas. *Jurnal Ilmu Dasar*. 6(1) : 24-32.
- Cao, X., Ma, L.Q., Rhue, D.R., Appel, C.S. 2004. Mechanism of Lead, Copper and Zink Retention by Phosphat Rock. *Environmental Pollution*. 131 : 435-445.
- Dogan, M., Ozdemir, Y., Alkan, M. 2007. Adsorption Kinetics and Mechanism of Cationic Methyl Violet and Methylene Blue Dyes onto Sepiolite. *Dyes and Pigments*. 75 : 701-713.
- Gad, H.M.H dan Daifullah, A.E.H.A.M. 2007. Impact of Surface Chemistry on the Removal of Indigo Carmine Dye Using Apricot Stone Active Carbon. *Adsorption Science and Technology*. 25(4) : 327-341.
- Hwang, J.Y., Sun, X., Li, Z. 2002. Unburned Carbon from Fly Ash for Mercury Adsorption : I. Separation and Characterization of Unburned Carbon. *Journal of Minerals and Materials Characterization & Engineering*. 1(1) : 39-60.
- Landmann, A.A. 2003. *Literature Review of Fly Ash in Aspects of Solid-State Chemistry of Fly Ash and Ultramarine Pigments*. University of Pretoria etd.
- Montagnaro, F., Santoro, L. 2009. Reuse of Coal Combustion Ashes as Dyes and Heavy Metal Adsorbents : Effect of Sieving and Demineralization on Waste Properties and Adsorption Capacity. *Chemical Engineering Journal*. 150 : 174-180.
- Potgieter, J.H., Bada, S.O., Vermaak, S.S.P. 2009. Adsorptive Removal of Various Phenols from Water by South African Coal Fly Ash. *Water SA*. 35 : 89-96.
- Prakash, S., Tuli, G.D., Basu, S.K., Madan, R.D. 2004. *Advanced Inorganic Chemistry*. Volume 1. S.Chand and Company Ltd. New Delhi, India.
- Wang, S., Baxter, L. 2007. Comprehensive Study of Biomass Fly Ash in Concrete : Strength, Microscopy, Kinetics and Durability. *Fuel Processing Technology*. 88 : 1165-1170.
- Wang, S., Li, H. 2007. Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon. *Dyes and Pigments*. 72 : 308-314.

- Woolard, C.D., Petrus, K., Horst, M.V.D. 2000. The Use of a Modified Fly Ash as an Adsorbent for Lead. *Water SA*. 26(4) : 531 – 536.
- Yehia, A., El-Rahiem, H.A., El-Taweel, R.S. 2008. Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution by Unburned Carbon Separated from Blast Furnace Flue Dust. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 117(4) : 205-208.

## EVALUASI PARAMETER KESETIMBANGAN

---

### 1. Model Kesetimbangan Adsorpsi

Kesetimbangan adsorpsi pada umumnya dipelajari melalui pendekatan isoterm adsorpsi, yang menggambarkan hubungan kesetimbangan antara konsentrasi adsorbat dalam larutan dengan jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada permukaan adsorben pada temperatur konstan (Do, 1998). Isoterm adsorpsi ini sangat penting dalam perancangan proses adsorpsi, yaitu untuk memperkirakan dosis adsorben yang diperlukan. Dosis adsorben tersebut dapat dihitung jika kapasitas adsorpsi suatu adsorben telah diketahui melalui nilai tetapan yang diperoleh pada model isoterm adsorpsi. Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, model isoterm adsorpsi yang banyak digunakan pada adsorpsi cairan diantaranya adalah Langmuir dan Freundlich (Mall dkk., 2006). Montagnaro dkk. (2009) membandingkan adsorpsi *methylen blue* oleh abu layang dan *unburned carbon*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa keduanya mengikuti isoterm Langmuir dengan nilai tetapan  $C_{\mu m} = 27,7$  mg/g dan  $K_L = 0,021$  L/mg untuk abu layang, serta  $C_{\mu m} = 22,8$  mg/g dan  $K_L = 0,021$  L/mg untuk *unburned carbon*. Mohan dkk. (2002) menyatakan bahwa pada adsorpsi *crystal violet* oleh abu layang batu bara, isoterm Freundlich lebih baik daripada Langmuir, dengan nilai tetapan  $K_F = 5 \times 10^3$  mol/g dan  $1/n = 0,37$ . Ricou dkk. (1999) mempelajari adsorpsi ion Ni(II), Zn(II), Pb(II) dan Cu(II) oleh abu layang batu bara pada pH konstan 5. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorpsi mengikuti isoterm Langmuir dengan nilai tetapan  $C_{\mu m}$  ion Ni(II), Zn(II), Pb(II) dan Cu(II) berturut-turut 2,6; 1,2; 9,4 dan 2,2 mg/g. Woolard dkk. (2000) juga menyatakan bahwa adsorpsi timbal oleh zeolit P yang disintesis dari abu layang mengikuti model isoterm Langmuir, dengan nilai tetapan  $C_{\mu m} = 1,628$  mmol/g dan  $K_L = 0,183$  L/mmol.

Astuti dkk. (2014) menemukan bahwa model isoterm Langmuir dan Freundlich tidak cocok digunakan untuk menggambarkan proses adsorpsi oleh abu layang dengan kadar karbon tertentu, karena pada kadar tersebut kedua situs adsorpsi yaitu karbon dan situs aktif oksida, sama-sama memberikan kontribusi terhadap

proses adsorpsi yang terjadi secara signifikan. Sebagai alternatif, selanjutnya dilakukan pengembangan terhadap model isoterm *single site* Langmuir dan Freundlich, menjadi model isoterm *dual site* dan membandingkan hasilnya dengan model isoterm *single site*.

#### a. Model 1: *Single Site* Langmuir

Pada model ini, kadar karbon atau kontribusi pori karbon dalam proses adsorpsi dianggap sangat kecil, sehingga dapat diabaikan (Gambar 5.1). Adsorpsi terjadi hanya pada situs aktif oksida, dimana situs aktif tersebut diasumsikan mempunyai tingkat energi yang sama (homogen). Adsorpsi ini merupakan *localized adsorption*, dimana atom atau molekul tertentu akan teradsorpsi pada situs tertentu, dan masing-masing situs hanya mengikat satu atom atau molekul. Disamping itu, interaksi diantara molekul adsorbat diabaikan. Jika fase fluida merupakan larutan biner dimana komponen 1 dan 2 bercampur sempurna maka pada keadaan kesetimbangan adsorpsi pada *homogeneous solid* berlaku :

$$\mu_1^s = \mu_1, \mu_2^s = \mu_2 \quad (5.1)$$

dengan  $\mu_1^s$  dan  $\mu_2^s$  merupakan potensial kimia komponen 1 dan 2 di fase teradsorpsi serta  $\mu_1$  dan  $\mu_2$  adalah potensial kimia komponen 1 dan 2 di fase larutan. Fu, Hansen dan Bartell dalam Oscik dan Cooper (1982) menggambarkan hubungan parameter termodinamik dalam kesetimbangan adsorpsi :

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln x_i f_i \quad (5.2)$$

sehingga Persamaan (5.1) dapat dituliskan kembali sebagai :

$$\mu_1^{\ominus,s} + RT \ln x_1^s f_1^s = \mu_1^\ominus + RT \ln x_1 f_1 \quad (5.3)$$

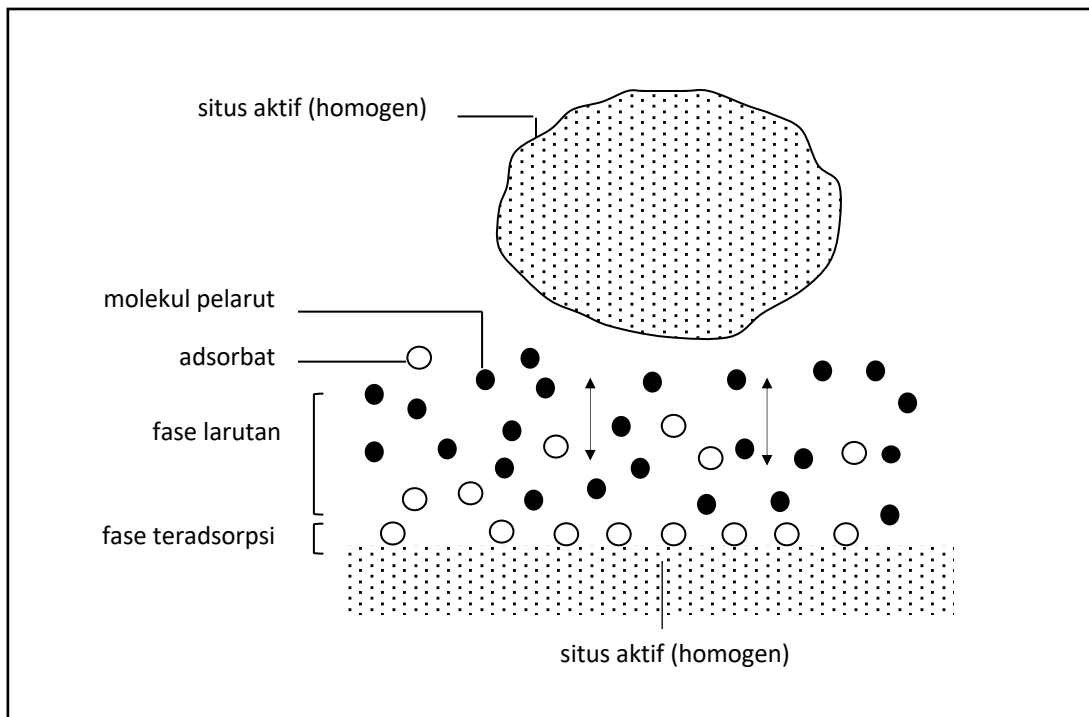
$$\mu_2^{\ominus,s} + RT \ln x_2^s f_2^s = \mu_2^\ominus + RT \ln x_2 f_2 \quad (5.4)$$

dengan  $\mu_1^{\ominus,s}$  dan  $\mu_2^{\ominus,s}$  merupakan potensial kimia standar komponen 1 dan 2 di fase teradsorpsi,  $\mu_1^\ominus$  dan  $\mu_2^\ominus$  adalah potensial kimia standar komponen 1 dan 2 di fase larutan,  $x_1^s$  dan  $x_2^s$  adalah fraksi mol komponen 1 dan 2 di fase teradsorpsi,  $x_1$  dan  $x_2$

adalah fraksi mol komponen 1 dan 2 di fase larutan,  $f_1^s$  dan  $f_2^s$  adalah koefisien aktivitas komponen 1 dan 2 di fase teradsorpsi,  $f_1$  dan  $f_2$  adalah koefisien aktivitas komponen 1 dan 2 di fase larutan. Persamaan (5.3) dan (5.4) dapat dituliskan kembali sebagai :

$$\frac{x_1^s}{x_1} = \frac{f_1}{f_1^s} \exp \left[ -\frac{1}{RT} (\mu_1^{\theta,s} - \mu_1^\theta) \right] \quad (5.5)$$

$$\frac{x_2^s}{x_2} = \frac{f_2}{f_2^s} \exp \left[ -\frac{1}{RT} (\mu_2^{\theta,s} - \mu_2^\theta) \right] \quad (5.6)$$



**Gambar 5.1.** Skema adsorpsi pada model 1

Jika Persamaan (5.5) dibagi dengan Persamaan (5.6) menghasilkan :

$$\frac{x_1^s x_2}{x_1 x_2^s} = \frac{f_1 f_2^s}{f_1^s f_2} \exp \left[ -\frac{1}{RT} [(\mu_1^{\theta,s} - \mu_1^\theta) - (\mu_1^{\theta,s} - \mu_1^\theta)] \right] \quad (5.7)$$

Jika :

$$\alpha = \frac{x_1^s x_2}{x_1 x_2^s} \quad (5.8)$$

$$C = \frac{f_1 f_2^s}{f_1^s f_2} \quad (5.9)$$

dan :

$$K'_L = \exp \left[ -\frac{1}{RT} [(\mu_1^{\theta,s} - \mu_1^\theta) - (\mu_1^{\theta,s} - \mu_1^\theta)] \right] \quad (5.10)$$

maka persamaan (5.7) dapat dituliskan sebagai :

$$\frac{x_1^s x_2}{x_1 x_2^s} = C K'_L = \alpha \quad (5.11)$$

Jika  $x_2^s = 1 - x_1^s$  dan  $x_2 = 1 - x_1$ , maka :

$$x_1^s = \frac{\alpha x_1}{\alpha x_1 + x_1} = \frac{\alpha x_1}{1 + (\alpha - 1)x_1} \quad (5.12)$$

Jika fase larutan dan fase teradsorpsi diasumsikan ideal, maka nilai C pada Persamaan (5.11) adalah 1, sehingga :

$$\frac{x_1^s x_2}{x_1 x_2^s} = K'_L = \alpha \quad (5.13)$$

Substitusi Persamaan (5.13) ke (5.12) menghasilkan :

$$x_1^s = \frac{K'_L x_1}{1 + (K'_L - 1)x_1} \quad (5.14)$$

Jika komponen 1 jauh lebih kuat diadsorpsi, maka nilai  $-(\mu_1^{\theta,s} - \mu_1^\theta)$  sangat besar dan jauh lebih besar dari RT, sehingga nilai  $K'_L \gg 1$  dan  $(K'_L - 1) \approx K'_L$ , maka persamaan (5.14) menjadi :

$$x_1^s = \frac{K_L x_1}{1 + K_L x_1} \quad (5.15)$$

dengan  $K_L$  merupakan konstanta kesetimbangan adsorpsi. Jika :

$$x_1^s = \frac{C_\mu}{C_{\mu m}} \quad (5.16)$$

dengan  $C_\mu$  adalah konsentrasi adsorbat di permukaan adsorben pada keadaan setimbang (mmol/g) dan  $C_{\mu m}$  adalah konsentrasi adsorbat maksimum di permukaan adsorben pada keadaan setimbang (mmol/g), maka persamaan (5.15) menjadi :

$$C_{\mu} = C_{\mu m} \frac{K_L x_1}{1 + K_L x_1} \quad (5.17)$$

Persamaan (5.17) juga dapat dinyatakan dalam bentuk Persamaan (1.9) dengan :

$$C_{\mu} = \frac{[V(C_o - C_e)]}{1000 m} \quad (5.18)$$

dimana  $K_L$  adalah konstanta Langmuir terkait dengan afinitas situs adsorpsi (L/mmol),  $C_o$  adalah konsentrasi adsorbat mula-mula (mol/L),  $C_e$  adalah konsentrasi adsorbat dalam larutan pada saat kesetimbangan (mol/L),  $V$  adalah volume cairan (mL) dan  $m$  adalah massa adsorben (g). Bentuk linier dari Persamaan (1.9) adalah Persamaan (1.10) dimana Tetapan  $K_L$  dan  $C_{\mu m}$  dapat diperoleh dari penyelesaian regresi Persamaan (1.10) dengan memasukkan data-data  $C_{\mu}$  pada berbagai  $C_e$ .

## b. Model 2: *Single Site Freundlich*

Pada model ini (Gambar 5.2), kadar karbon atau kontribusi pori karbon dalam proses adsorpsi sangat kecil. Adsorpsi dianggap hanya terjadi pada situs aktif oksida di permukaan padatan yang mempunyai distribusi potensial adsorpsi, yaitu energi yang dibutuhkan agar molekul adsorbat dapat terjerap pada adsorben, yang dinyatakan sebagai (Do, 1998) :

$$A' = R_g T \ln \left( \frac{C_o}{C_e} \right) \quad (5.19)$$

Jika potensial adsorpsi adsorbat ( $A$ ) lebih kecil daripada potensial adsorpsi situs ( $A'$ ), maka situs terisi molekul adsorbat.  $A$  dinyatakan sebagai (Do, 1998) :

$$A = R_g T \ln \left( \frac{C_o}{C_e} \right) \quad (5.20)$$

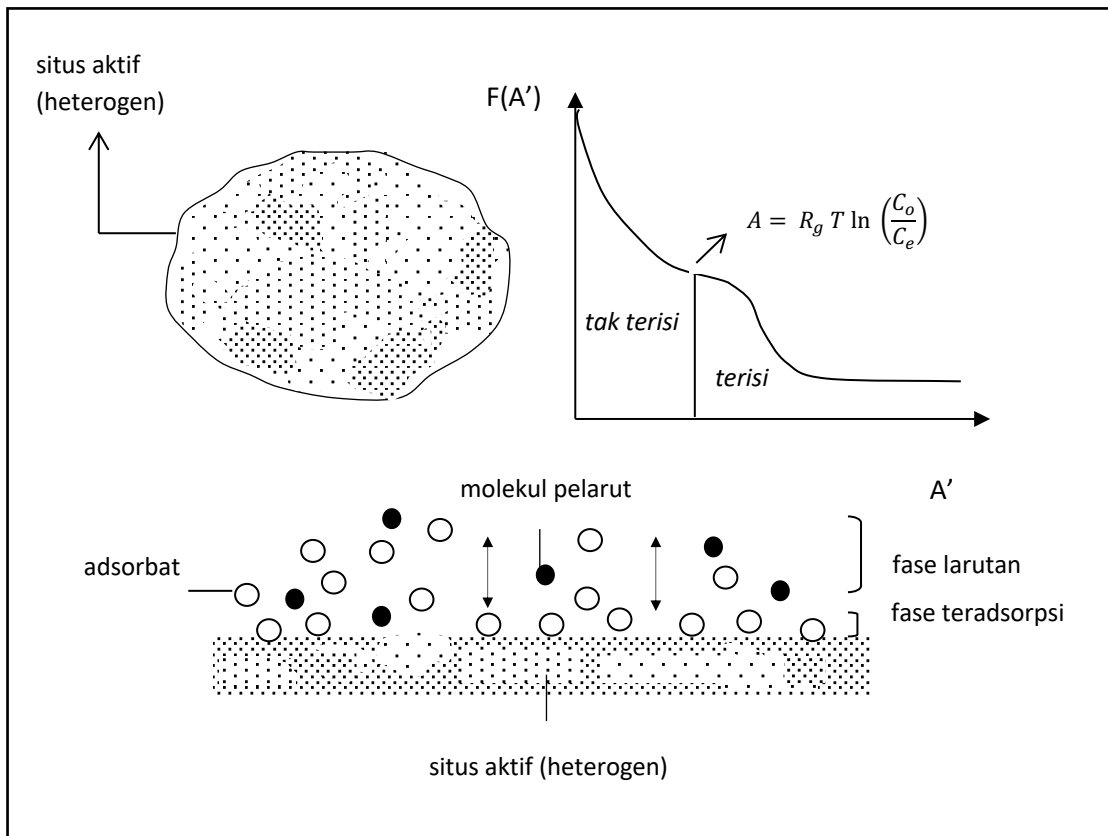
Jika permukaan adsorben mempunyai distribusi potensial adsorpsi  $F(A')$  dan  $F(A') dA'$  adalah jumlah adsorben yang mempunyai potensial adsorpsi antara  $A'$  dan  $A'+ dA'$ , maka persamaan isoterm adsorpsi menjadi (Do, 1998) :

$$C_{\mu} = \int_A^{\infty} F(A') dA' \quad (5.21)$$

Fungsi  $F(A')$  diasumsikan mengikuti fungsi *exponential decay* :

$$F(A') = \delta \cdot \exp\left(\frac{-A'}{A_o}\right) \quad (5.22)$$

dengan  $A_o$  adalah potensial adsorpsi karakteristik. Substitusi Persamaan (5.19) dan (5.22) ke Persamaan (5.21) yang diikuti integrasi Persamaan (5.21) menghasilkan Persamaan (1.14), dengan  $\frac{1}{n} = \frac{R_g T}{A_o}$  dan  $K_F = (\delta A_o) C_o^{-R_g T/A_o}$ . Tetapan  $K_F$  dan  $n$  dapat dicari melalui persamaan 1.15.



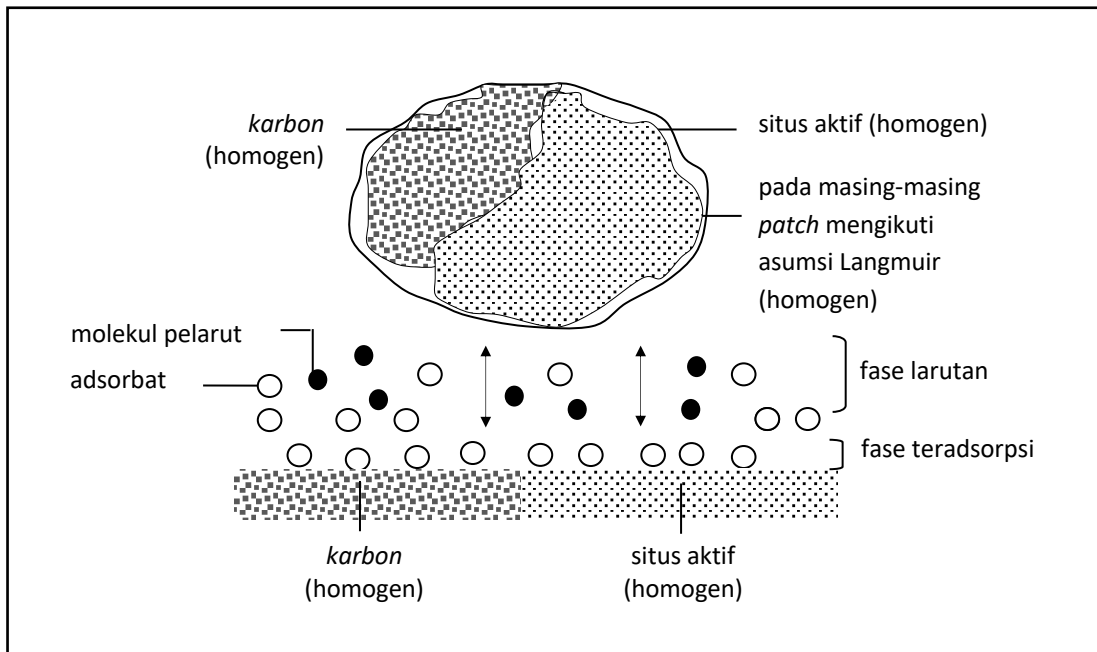
**Gambar 5.2.** Skema adsorpsi pada model 2

### c. Model 3: Dual Site Langmuir – Langmuir

Pada model ini, diasumsikan situs aktif oksida dan karbon sama-sama berpengaruh pada proses adsorpsi. Situs aktif dan karbon dianggap berada pada *patch* terpisah yang mempunyai tingkat energi berbeda. Masing-masing *patch* independen dan tidak ada interaksi diantara *patch*. Sementara, pada *patch* yang sama, situs diasumsikan mempunyai distribusi energi homogen (Gambar 5.3), dimana



energi adsorpsi konstan di semua situs, molekul adsorbat hanya diadsorpsi oleh satu situs dan tidak ada interaksi diantara molekul-molekul adsorbat, sehingga persamaan Langmuir dapat digunakan untuk menggambarkan kesetimbangan pada tiap-tiap *patch*, yang dinyatakan sebagai (Do, 1998) :



**Gambar 5.3.** Skema adsorpsi pada model 3

$$\theta(E) = \frac{K_L(E)c_e}{1 + K_L(E)c_e} \quad (5.23)$$

dengan :

$$K_L(E) = K_{L\infty} \exp \frac{E}{R_g T} \quad (5.24)$$

Distribusi energi dari semua *patch* di permukaan padatan diasumsikan mengikuti fungsi *multi modal distribution* :

$$F(E) = \sum_{j=1}^N \alpha_j \delta(E - E_j) \quad (5.25)$$

dengan  $\alpha_j$  merupakan fraksi situs yang mempunyai energi  $E_j$ . Jika persamaan isotherm adsorpsi dinyatakan sebagai (Do, 1998) :

$$\theta_{obs} = \int_{\text{all patches}} \theta(E) F(E) dE \quad (5.26)$$

dengan E merupakan energi interaksi antara adsorben dengan molekul adsorbat, dan T adalah suhu, maka substitusi Persamaan (5.23), (5.24) dan (5.25) ke (5.26) yang diikuti dengan integrasi Persamaan (5.26) menghasilkan :

$$\theta_{obs} = \sum_{j=1}^N \alpha_j \frac{K_{L,j} C_e}{1 + K_{L,j} C_e} \quad (5.27)$$

dengan :

$$K_{L,j} = K_{L\infty} \exp \frac{E_j}{R_g T} \quad (5.28)$$

Fraksi patch j,  $\alpha_j$ , dinyatakan sebagai :

$$\alpha_j = \frac{C_{\mu m,j}}{\sum_{k=1}^N C_{\mu m,k}} \quad (5.29)$$

Jika ada dua situs (j = 2), maka Persamaan (5.29) menjadi :

$$\alpha_1 = \frac{C_{\mu m1}}{C_{\mu m}} \text{ dan } \alpha_2 = \frac{C_{\mu m2}}{C_{\mu m}} \quad (5.30)$$

Jika :

$$\theta_{obs} = \frac{C_{\mu}}{C_{\mu m}} \quad (5.31)$$

maka substitusi Persamaan (5.30) dan (5.31) ke Persamaan (5.27) menghasilkan Persamaan (1.12), dengan '1' menunjukkan situs 1 (karbon) dan '2' menunjukkan situs 2 (situs aktif oksida). Tetapan  $C_{\mu m1}$ ,  $C_{\mu m2}$ ,  $K_{L1}$  dan  $K_{L2}$  dapat dicari dengan metode *trial and error*, yang memberikan nilai *Sum of Square of Error* (SSE) minimum. SSE didefinisikan oleh Persamaan (5.32) (Sediawan dan Prasetya, 1997).

$$SSE = \sum (C_{\mu \text{ model}} - C_{\mu \text{ data}})^2 \quad (5.32)$$

**d. Model 4: Dual Site Freundlich – Freundlich**

Pada model ini, diasumsikan situs aktif oksida dan karbon sama-sama berpengaruh pada proses adsorpsi. Situs aktif dan karbon dianggap berada pada *patch* terpisah dengan tingkat energi berbeda (Gambar 5.4). Masing-masing *patch* independen dan tidak ada interaksi diantara *patch*. Sementara, dalam *patch* yang sama, permukaan padatan diasumsikan mempunyai distribusi potensial adsorpsi, sebagaimana dinyatakan oleh persamaan (5.19). Jika permukaan adsorben dalam *patch* yang sama mempunyai distribusi potensial adsorpsi  $F(A')$ , dan  $F(A') dA'$  adalah jumlah adsorben yang mempunyai potensial adsorpsi antara  $A'$  dan  $A'+dA'$ , maka persamaan isoterm adsorpsi lokal dalam satu *patch* mengikuti Persamaan (5.21). Jika fungsi  $F(A')$  diasumsikan mengikuti fungsi *exponential decay*, sebagaimana Persamaan (5.22), maka substitusi Persamaan (5.19) dan (5.22) ke Persamaan (5.21), yang diikuti integrasi Persamaan (5.21) menghasilkan Persamaan (1.14) dengan :

$$K_F = (\delta A_o) C_o^{-\frac{R_g T}{A_o}} \quad (5.33)$$

dan :

$$\frac{1}{n} = \frac{R_g T}{A_{o,j}} \quad (5.34)$$

Sementara, distribusi potensial adsorpsi dari semua *patch* di permukaan padatan diasumsikan mengikuti fungsi *multi modal distribution* :

$$F(A_o) = \sum_{j=1}^N \alpha_j \delta(A_o - A_{o,j}) \quad (5.35)$$

dan :

$$\sum_{j=1}^N \alpha_j = 1 \quad (5.36)$$

dengan  $\alpha_j$  merupakan fraksi situs yang mempunyai potensial adsorpsi  $A_{o,j}$ .

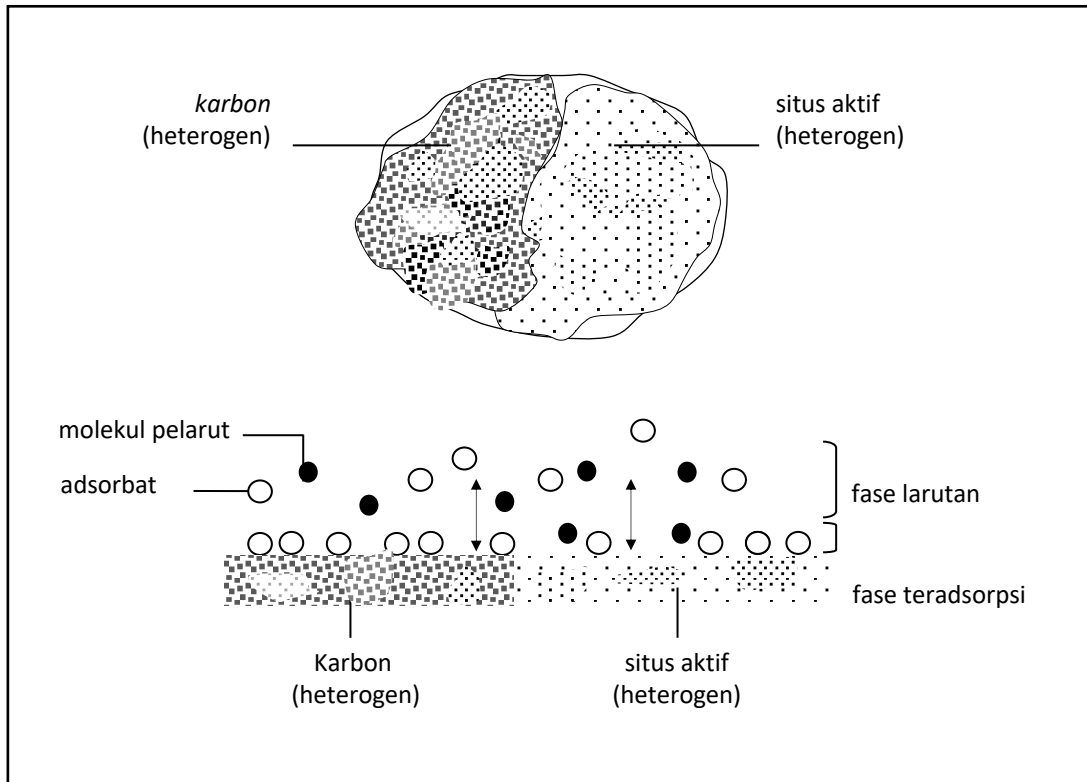
Jika persamaan isoterm adsorpsi total dinyatakan sebagai (Do, 1998) :

$$\theta_{obs} = \int \theta(A_o) F(A_o) dA_o \quad (5.37)$$

*all patches*

dan :

$$\theta(A_o) = \frac{C_{\mu}(A_o)}{C_{\mu m}} \quad (5.38)$$



**Gambar 5.4.** Skema adsorpsi pada model 4

Maka substitusi Persamaan (1.14), (5.33), (5.34), (5.35), (5.36) dan (5.38) ke Persamaan (5.37) yang diikuti dengan integrasi Persamaan (5.37) menghasilkan :

$$\theta_{obs} = \frac{1}{C_{\mu m}} \left[ \sum_{j=1}^N (\delta A_{o,j}) C_o^{\frac{-RgT}{A_{oj}}} (C_e)^{\frac{RgT}{A_{oj}}} \right] \quad (5.39)$$

Jika  $j = 2$  (situs aktif dan karbon), maka persamaan (5.39) menjadi :

$$\theta_{obs} = \frac{1}{C_{\mu m}} \left[ (\delta A_{o1}) C_o^{\frac{-RgT}{A_{o1}}} (C_e)^{\frac{RgT}{A_{o1}}} + (\delta A_{o2}) C_o^{\frac{-RgT}{A_{o2}}} (C_e)^{\frac{RgT}{A_{o2}}} \right] \quad (5.40)$$

Jika  $\theta_{obs}$  dinyatakan sebagai Persamaan (5.31) maka Persamaan (5.40) menjadi :

$$C_{\mu} = K_{F1} \cdot C_e^{\frac{1}{n1}} + K_{F2} \cdot C_e^{\frac{1}{n2}} \quad (5.41)$$

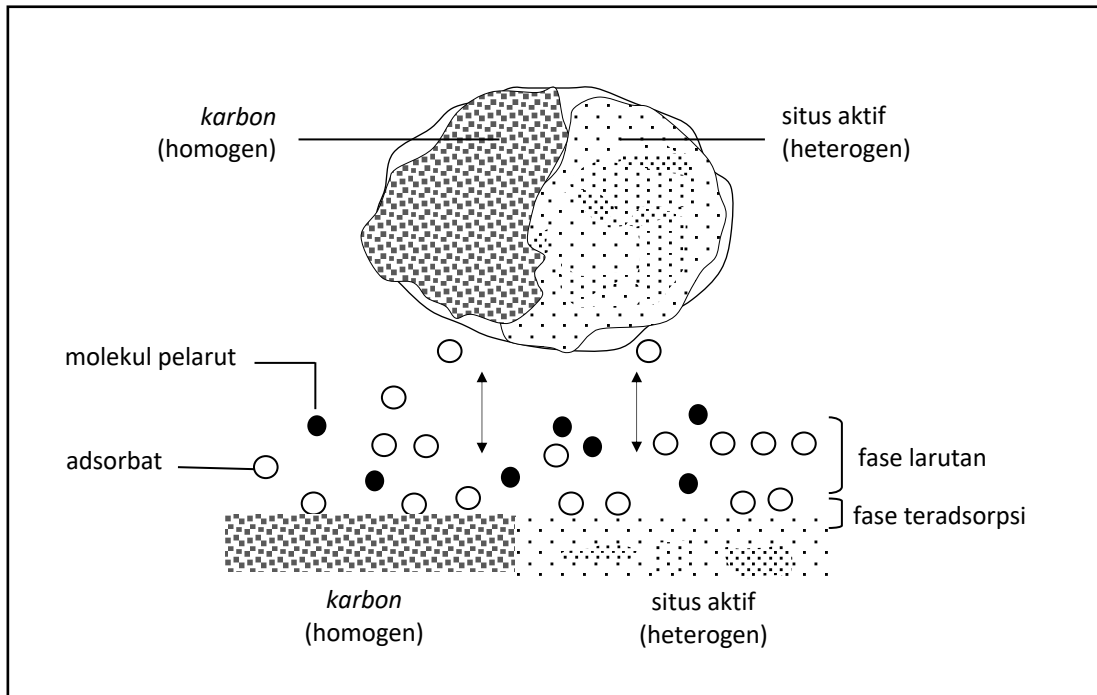
dimana nilai  $K_F$  dinyatakan oleh Persamaan (5.33), sedangkan nilai  $1/n$  dinyatakan oleh Persamaan (5.34), dengan ‘1’ menunjukkan situs 1 (*unburned carbon*) dan ‘2’ menunjukkan situs 2 (situs aktif oksida). Tetapan  $K_{F1}$ ,  $K_{F2}$ ,  $n_1$  dan  $n_2$  dapat dicari dengan metode *trial and error*, yang memberikan nilai *Sum of Square of Error* (SSE) minimum.

#### e. Model 5: *Dual Site Langmuir – Freundlich*

Pada model ini (Gambar 5.5), diasumsikan bahwa situs aktif oksida dan karbon sama-sama berpengaruh pada proses adsorpsi. Situs aktif dan karbon dianggap berada pada *patch* terpisah yang mempunyai tingkat energi berbeda. Masing-masing *patch* independen dan tidak ada interaksi diantara *patch*. Pada *patch* karbon, diasumsikan mempunyai distribusi energi homogen, dimana energi adsorpsi konstan di semua situs. Satu molekul adsorbat hanya diadsorpsi oleh satu situs dan tidak ada interaksi diantara molekul-molekul adsorbat, sehingga persamaan Langmuir pada (5.23) dan (5.24) dapat digunakan untuk menggambarkan kesetimbangan pada *patch* karbon. Distribusi energi *patch* karbon di permukaan padatan diasumsikan mengikuti fungsi *multi modal distribution* pada Persamaan (5.25) dan (5.29). Sementara, pada *patch* situs aktif diasumsikan situs mempunyai distribusi potensial adsorpsi, yang dinyatakan oleh Persamaan (5.19). Jika permukaan adsorben dalam *patch* yang sama mempunyai distribusi potensial adsorpsi  $F(A')$  dan  $F(A') dA'$  adalah jumlah adsorben yang mempunyai potensial adsorpsi antara  $A'$  dan  $A'+dA'$ , maka persamaan isotherm adsorpsi lokal dalam *patch* situs aktif dinyatakan oleh Persamaan (5.21).

Jika fungsi  $F(A')$  diasumsikan mengikuti fungsi *exponential decay*, sebagaimana Persamaan (5.22) maka substitusi Persamaan (5.19) dan (5.22) ke Persamaan (5.21) yang diikuti integrasi Persamaan (5.21) menghasilkan Persamaan (1.14) dengan nilai  $K_F$  dinyatakan oleh Persamaan (5.33) dan  $\frac{1}{n}$  dinyatakan oleh Persamaan (5.34). Substitusi Persamaan (1.14) ke Persamaan (5.38) menghasilkan :

$$\theta(A_o) = \frac{K_F C_e^{\frac{1}{n}}}{C_{\mu m}} \quad (5.42)$$



**Gambar 5.5.** Skema adsorpsi pada model 5

Distribusi energi pada *patch* situs aktif di permukaan padatan diasumsikan mengikuti fungsi *multi modal distribution* sebagaimana dinyatakan oleh Persamaan (5.35) dan (5.36). Jika persamaan isoterm adsorpsi dinyatakan sebagai (Do, 1998) :

$$\theta_{obs} = \int_{\text{all patches}} \theta(E) F(E) dE + \int_{\text{all patches}} \theta(A_o) F(A_o) dA_o \quad (5.43)$$

maka substitusi Persamaan (5.23), (5.24), (5.25), (5.29), (5.35), (5.36) dan (5.42) ke Persamaan (5.43) yang diikuti dengan integrasi Persamaan (5.43) menghasilkan :

$$\theta_{obs} = \sum_{j=1}^N \alpha_j \frac{K_{L,j} C_e}{1 + K_{L,j} C_e} + \frac{1}{C_{\mu m}} \sum_{j=1}^N K_{F,j} C_e^{\frac{1}{n_j}} \quad (5.44)$$

Jika  $j = 1$ ,  $\theta_{obs} = \frac{C_{\mu}}{C_{\mu m}}$  dan  $\alpha_1 = \frac{C_{\mu m 1}}{C_{\mu m}}$ , maka Persamaan (5.44) menjadi :

$$C_{\mu} = C_{\mu m 1} \frac{K_{L1} C_e}{1 + K_{L1} C_e} + K_{F2} C_e^{\frac{1}{n_2}} \quad (5.45)$$

dengan '1' menunjukkan situs 1 (karbon) dan '2' menunjukkan situs 2 (situs aktif)

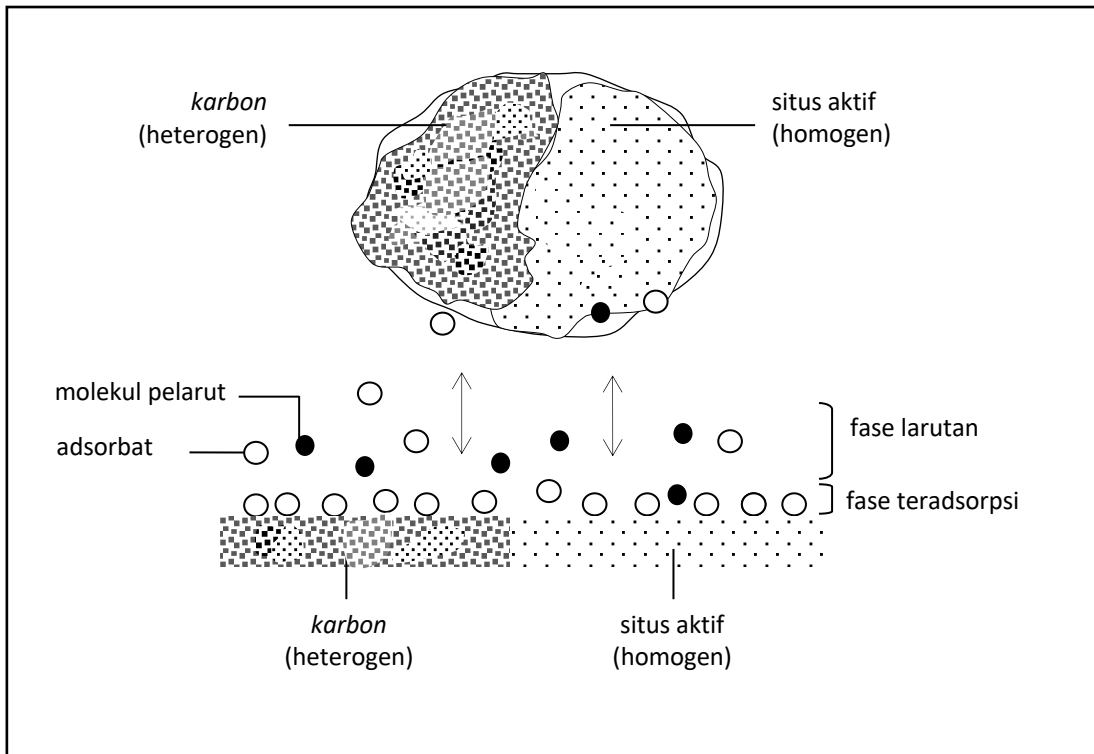
oksida). Tetapan  $C_{m\mu 1}$ ,  $K_{L1}$ ,  $K_{F2}$ ,  $n_2$  dapat dicari dengan metode *trial and error*, yang memberikan nilai *Sum of Square of Error* (SSE) minimum.

## 6. Model 6: *Dual Site Freundlich - Langmuir*

Pada model ini, diasumsikan situs aktif oksida dan karbon sama-sama berpengaruh pada proses adsorpsi. Situs aktif dan karbon dianggap berada pada *patch* terpisah yang mempunyai tingkat energi berbeda. Masing-masing *patch independent* dan tidak ada interaksi diantara *patch*. Pada *patch* karbon, diasumsikan situs mempunyai distribusi potensial adsorpsi (Gambar 5.6), yang dinyatakan sebagai Persamaan (5.19). Jika permukaan adsorben dalam *patch* yang sama mempunyai distribusi potensial adsorpsi  $F(A')$ , dan  $F(A') dA'$  adalah jumlah adsorben yang mempunyai potensial adsorpsi antara  $A'$  dan  $A'+dA'$ , maka persamaan isoterm adsorpsi lokal dalam *patch* karbon dapat dinyatakan sebagai Persamaan (5.21). Fungsi  $F(A')$  diasumsikan mengikuti fungsi *exponential decay* sesuai Persamaan (5.22). Substitusi Persamaan (5.19) dan (5.22) ke Persamaan (5.21) yang diikuti integrasi Persamaan (5.21) menghasilkan Persamaan (1.14) dengan nilai  $K_F$  dinyatakan oleh Persamaan (5.33) dan  $\frac{1}{n}$  dinyatakan oleh Persamaan (5.34). substitusi Persamaan (1.14) ke Persamaan (5.38) menghasilkan Persamaan (5.42). Distribusi energi pada *patch* karbon di permukaan padatan diasumsikan mengikuti fungsi *multi modal distribution* sesuai Persamaan (5.35) dan (5.36). Sementara, distribusi energi pada *patch* situs aktif diasumsikan mempunyai distribusi energi homogen (Gambar 6.6), dimana energi adsorpsi konstan di semua situs, satu molekul adsorbat hanya diadsorpsi oleh satu situs dan tidak ada interaksi diantara molekul adsorbat, sehingga Persamaan (5.23) dan (5.24) dapat digunakan untuk menggambarkan kesetimbangan pada *patch* situs aktif.

Distribusi *patch* situs aktif di permukaan padatan diasumsikan mengikuti fungsi *multi modal distribution* sesuai Persamaan (5.25) dan (5.29). Jika persamaan isoterm adsorpsi dinyatakan sebagai (Do, 1998) :

$$\theta_{obs} = \int_{\text{all patches}} \theta(A_o) F(A_o) dA_o + \int_{\text{all patches}} \theta(E) F(E) dE \quad (5.46)$$



**Gambar 5.6.** Skema adsorpsi pada model 6

maka substitusi Persamaan (5.23), (5.24), (5.25), (5.29), (5.35), (5.36) dan (5.30) ke Persamaan (5.46), diikuti integrasi Persamaan (5.46) menghasilkan :

$$\theta_{obs} = \frac{1}{C_{\mu m}} \sum_{j=1}^N K_{F,j} C_e^{\frac{1}{n_j}} + \sum_{j=1}^N \alpha_j \frac{K_{L,j} C_e}{1 + K_{L,j} C_e} \quad (5.47)$$

Jika  $j = 1$ ,  $\theta_{obs} = \frac{C_{\mu}}{C_{\mu m}}$  dan  $\alpha_2 = \frac{C_{\mu m 2}}{C_{\mu}}$ , maka Persamaan (5.47) menjadi :

$$C_{\mu} = K_{F1} \cdot C_e^{\frac{1}{n_1}} + C_{\mu m 2} \frac{K_{L2} C_e}{1 + K_{L2} C_e} \quad (5.48)$$

dengan '1' menunjukkan situs 1 (*unburned carbon*) dan '2' menunjukkan situs 2 (situs aktif oksida). Tetapan  $K_{F1}$ ,  $n_1$ ,  $C_{\mu m 2}$  dan  $K_{L2}$  dapat dicari dengan metode *trial and error*, yang memberikan nilai *Sum of Square of Error* (SSE) minimum.



## 2. Verifikasi Terhadap Model Isoterm Adsorpsi

Selain untuk mengetahui kapasitas adsorpsi, model isoterm adsorpsi ini juga dipelajari dengan tujuan untuk mengetahui peran situs aktif oksida dan karbon (*dual site*) pada adsorpsi ion Pb(II), metil violet dan bensena. Secara kasar, perbandingan jumlah situs aktif oksida dan karbon dapat didekati dengan perbandingan kadar [Si+Al] dan C. Dengan demikian, abu layang yang dipilih untuk mempelajari model isoterm adsorpsi adalah abu layang yang mempunyai perbandingan kadar [Si+Al] dan C yang berbeda signifikan, yaitu abu layang dengan kadar [Si+Al]/C  $\approx$  0,5, yang diperoleh abu layang yang tidak lolos ayakan 150 mesh; abu layang batu bara dengan kadar [Si+Al]/C  $\approx$  2, yang diperoleh melalui reaksi abu layang dengan larutan NaOH 3M pada suhu 60°C selama 2 jam; serta abu layang dengan kadar [Si+Al]/C  $\approx$  90, yang diperoleh melalui pemanasan abu layang pada suhu 400°C selama 1 jam. Dalam hal ini, analisis komposisi kimia ketiga abu layang tersebut hanya dilakukan terhadap Si, Al dan C, sedangkan kandungan unsur lain seperti Ca, Mg, Fe, Mn, Na, K, Cu, As, P dan S tidak dilakukan, sebagaimana tersaji pada Tabel 5.1. Sementara, karakter ketiga abu layang yang digunakan sebagai uji model tersaji pada Tabel 5.2. Perbedaan komposisi kimia dan karakter yang signifikan ini diharapkan dapat menunjukkan peran *dual site* dalam adsorpsi ion Pb(II), metil violet dan bensena.

Data pada Tabel 5.1 menunjukkan bahwa abu layang dengan kadar [Si+Al]/C $\approx$ 90 mempunyai tingkat kristalinitas SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total yang lebih rendah dari abu layang dengan kadar [Si+Al]/C $\approx$ 0,5. Jika dianggap tingkat kristalinitas SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> total yang berperan dominan terhadap peningkatan luas permukaan spesifik (*specific surface area* = SSA), maka seharusnya luas permukaan spesifik abu layang dengan kadar [Si+Al]/C $\approx$ 90 lebih tinggi daripada luas permukaan spesifik abu layang dengan kadar [Si+Al]/C $\approx$ 0,5. Namun, data pada Tabel 5.2 menunjukkan sebaliknya, sehingga jika mengacu pada Tabel 5.1, dapat dilihat jika lebih tingginya luas permukaan spesifik pada abu layang dengan kadar [Si+Al]/C $\approx$ 0,5 disebabkan oleh adanya kontribusi karbon.

Model isoterm adsorpsi yang digunakan dalam penelitian ini adalah *single site* dan *dual site*, yang merupakan modifikasi dari isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Pemilihan isoterm Langmuir dan Freundlich sebagai dasar penyusunan model ini adalah karena adanya perbedaan asumsi dalam hal distribusi tingkat energi

yang cukup signifikan pada keduanya, yaitu distribusi homogen untuk Langmuir dan heterogen untuk Freundlich, dimana hal ini dianggap paling mendekati dengan proses adsorpsi yang terjadi.

**Tabel 5.1.** Kadar Si, Al dan C pada abu layang yang digunakan sebagai uji model

Sampel	Parameter	Kadar (% massa)
abu dengan kadar $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 0,5$	Si	15,88
	Al	7,02
	C	46,15
abu dengan kadar $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 2$	Si	19,92
	Al	11,77
	C	16,44
abu dengan kadar $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 90$	Si	24,82
	Al	11,93
	C	0,42

**Tabel 5.2.** Karakter abu layang yang digunakan sebagai uji model

Sampel	Parameter	Nilai
abu dengan kadar $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 0,5$	kristalinitas total	100,0
	SSA, $\text{m}^2/\text{g}$	15,7
abu dengan kadar $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 2$	kristalinitas total	65,0
	SSA, $\text{m}^2/\text{g}$	80,3
abu dengan kadar $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 90$	kristalinitas total	88,2
	SSA, $\text{m}^2/\text{g}$	9,7

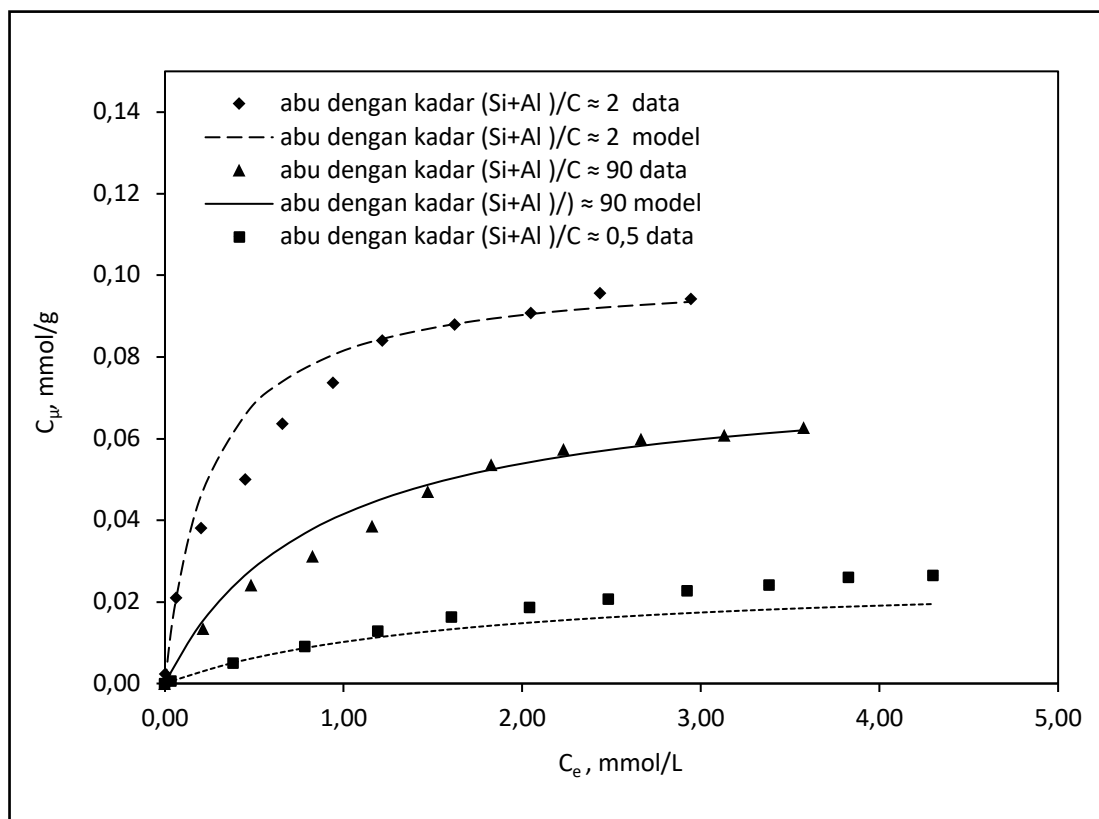
#### a. Verifikasi Terhadap Model *Single Site* Langmuir

Pada model ini, kadar karbon atau kontribusi pori karbon dalam proses adsorpsi dianggap sangat kecil, sehingga secara keseluruhan adsorpsi dikontrol oleh situs aktif  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , dimana situs aktif tersebut diasumsikan mempunyai tingkat energi yang sama. Asumsi lain, adsorpsi ini merupakan *localized adsorption*, dimana atom atau molekul tertentu akan teradsorpsi pada situs tertentu, dan masing-masing situs hanya dapat mengikat satu atom atau molekul. Disamping itu, interaksi diantara molekul-molekul adsorbat diabaikan. Persamaan empiris yang menggambarkan

model 1 ditunjukkan oleh Persamaan (1.9), dimana pada sistem adsorpsi *batch* berlaku juga Persamaan (5.18).

### 1. Adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet

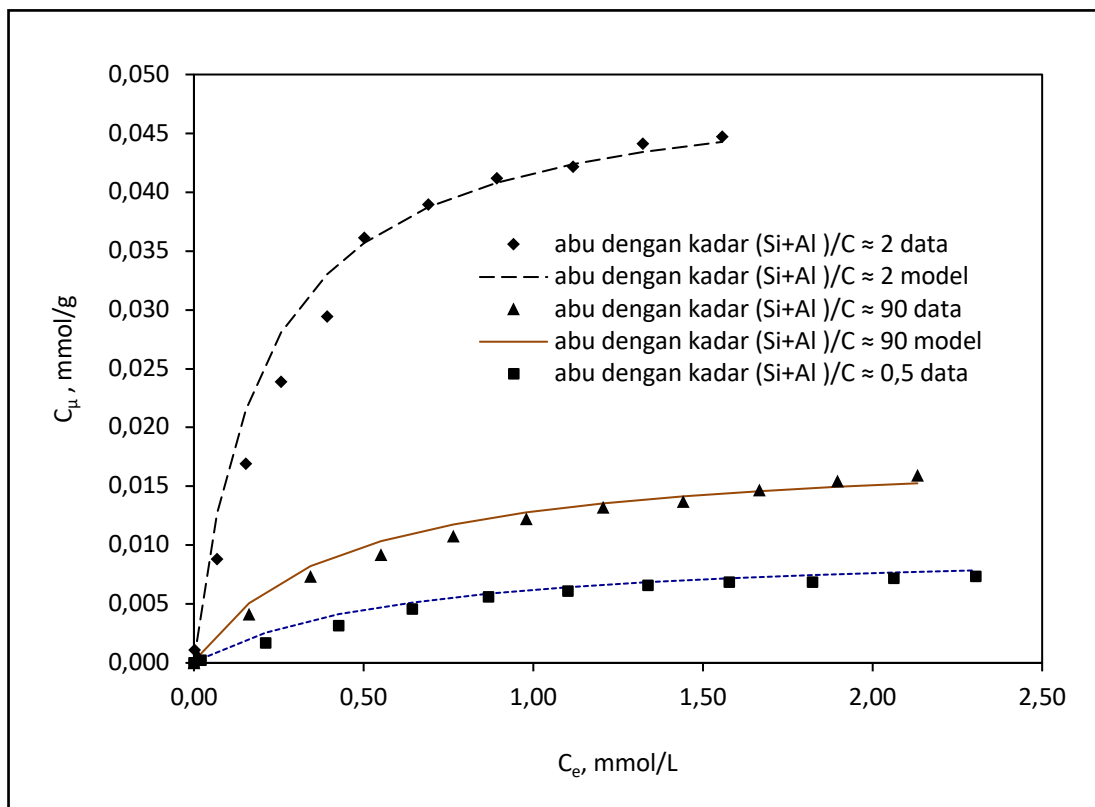
Perbandingan nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 1 tersaji pada Tabel 5.3 dan Gambar 5.7 untuk ion Pb(II) serta Tabel 5.4 dan Gambar 5.8 untuk metil violet. Secara umum dapat dikatakan bahwa model 1 relatif cukup baik menggambarkan adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet oleh ketiga adsorben. Hal ini terlihat dari penyimpangan rata-rata model 1 terhadap data yang cukup kecil. Namun demikian, dari ketiga adsorben tersebut, abu layang dengan kadar  $[\text{Si+Al}]/C \approx 90$  terlihat yang paling sesuai dengan model 1. Hal ini karena abu layang dengan kadar  $[\text{Si+Al}]/C \approx 90$  hanya mengandung karbon sebesar 0,42% sehingga kontribusi karbon dalam menyerap adsorbat sangat kecil. Adsorpsi dominan terjadi di situs aktif oksida, dan hal ini sesuai dengan asumsi yang digunakan pada model 1.



**Gambar 5.7.** Kurva hasil analisis model 1 pada adsorpsi ion Pb(II)

**Tabel 5.3.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 1 pada adsorpsi ion Pb(II)

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 1 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0357	0,0006	0,0006	8,6
0,3816	0,0051	0,0051	0,2
0,7826	0,0092	0,0087	5,3
1,1928	0,0128	0,0113	11,7
1,6058	0,0163	0,0133	18,5
2,0411	0,0187	0,0149	20,3
2,4841	0,0207	0,0162	21,8
2,9251	0,0228	0,0172	24,5
3,3816	0,0242	0,0181	24,9
3,8261	0,0261	0,0188	27,8
4,2995	0,0266	0,0195	26,7
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			15,9
$C_{\mu m}$ (mmol/g)			0,0269
$K_L$ (L/mmol)			0,6102
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0010	0,0024	0,0004	83,0
0,0628	0,0210	0,0209	0,6
0,2029	0,0382	0,0462	21,1
0,4493	0,0500	0,0658	31,7
0,6570	0,0638	0,0740	16,1
0,9420	0,0737	0,0805	9,4
1,2174	0,0841	0,0844	0,5
1,6232	0,0879	0,0881	0,2
2,0483	0,0908	0,0905	0,3
2,4348	0,0957	0,0921	3,8
2,9469	0,0942	0,0935	0,7
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			14,1
$C_{\mu m}$ (mmol/g)			0,1012
$K_L$ (L/mmol)			4,1399
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0188	0,0015	0,0017	13,1
0,2126	0,0135	0,0154	13,7
0,4831	0,0242	0,0278	15,3
0,8261	0,0312	0,0379	21,6
1,1594	0,0386	0,0443	14,7
1,4734	0,0471	0,0487	3,5
1,8261	0,0536	0,0524	2,3
2,2319	0,0575	0,0556	3,3
2,6667	0,0599	0,0582	2,8
3,1304	0,0609	0,0604	0,8
3,5749	0,0628	0,0621	1,2
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			7,7
$C_{\mu m}$ (mmol/g)			0,0768
$K_L$ (L/mmol)			1,1772



**Gambar 5.8.** Kurva hasil analisis model 1 pada adsorpsi metil violet

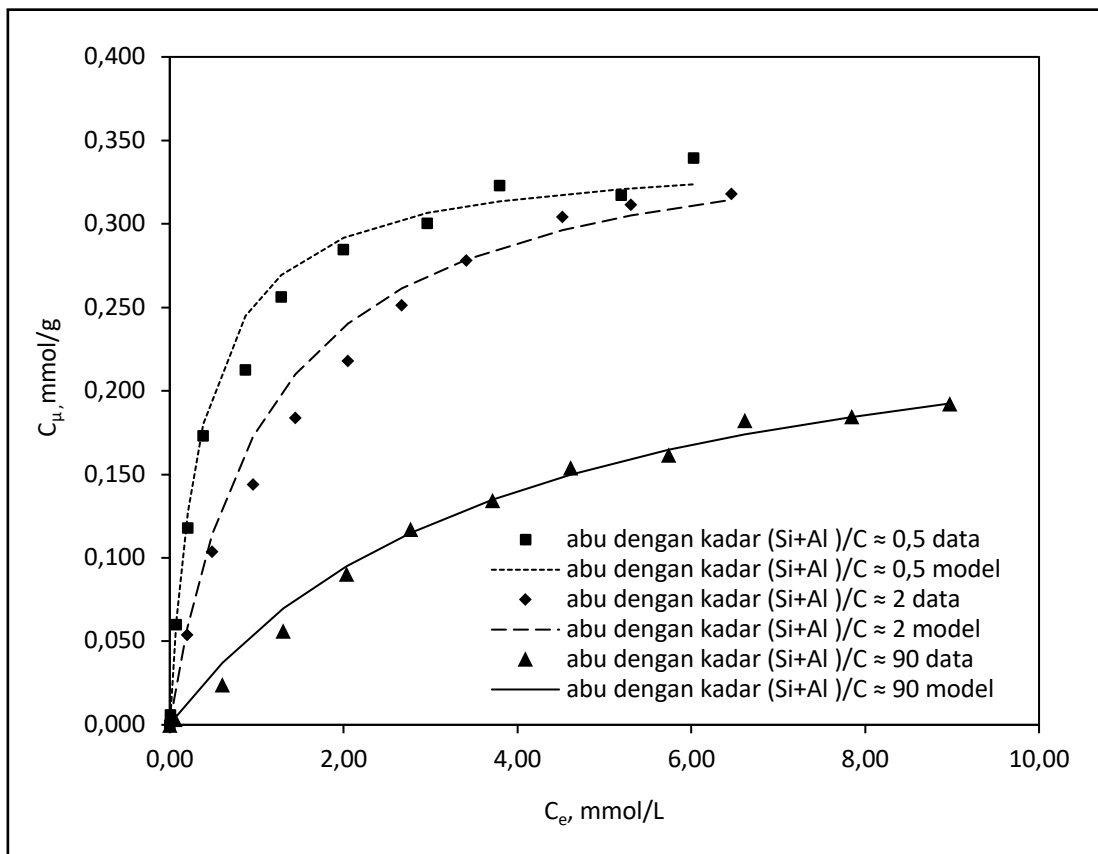
Sementara, adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet oleh abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 2$  dan abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 0,5$ , tidak hanya terjadi pada situs aktif  $SiO_2-Al_2O_3$ , namun ada sebagian ion Pb(II) dan metil violet yang terjebak pada karbon sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, sehingga penyimpangan rata-rata model 1 terhadap data lebih besar. Namun, meskipun ion Pb(II) dan metil violet dapat terjebak pada pori karbon, keberadaan karbon lebih merupakan pengotor yang dapat menutup situs aktif oksida dan menghalangi terjadinya penjerapan ion Pb(II) dan metil violet oleh situs aktif tersebut. Hal ini terlihat dari rendahnya kemampuan adsorpsi abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 0,5$ , yang mengandung karbon paling tinggi. Sementara, pada abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 2$ , meskipun kandungan karbonnya masih cukup besar, namun rendahnya tingkat kristalinitas dan tingginya luas permukaan spesifik (SSA) akibat rusaknya sebagian kristal, menyebabkan akses adsorbat ke situs aktif menjadi lebih mudah. Hal ini menyebabkan kemampuannya adsorpsinya paling besar.

**Tabel 5.4.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 1 pada adsorpsi metil violet

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 1 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0199	0,0002	0,0003	36,8
0,2108	0,0017	0,0026	50,6
0,4265	0,0032	0,0041	29,5
0,6434	0,0046	0,0051	11,7
0,8676	0,0056	0,0059	4,1
1,1029	0,0061	0,0064	4,8
1,3382	0,0066	0,0068	3,4
1,5784	0,0069	0,0072	4,7
1,8235	0,0069	0,0075	8,7
2,0625	0,0072	0,0077	7,1
2,3039	0,0074	0,0079	6,9
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			14,0
$C_{\mu m}$ (mmol/g)			0,0092
$K_L$ (L/mmol)			1,6749
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0022	0,0011	0,0005	51,4
0,0686	0,0088	0,0127	44,0
0,1520	0,0169	0,0215	27,2
0,2574	0,0239	0,0281	17,4
0,3922	0,0294	0,0330	12,3
0,5025	0,0362	0,0357	1,3
0,6912	0,0390	0,0387	0,6
0,8922	0,0412	0,0408	0,9
1,1176	0,0422	0,0424	0,5
1,3235	0,0441	0,0434	1,6
1,5564	0,0447	0,0443	1,0
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			13,2
$C_{\mu m}$ (mmol/g)			0,0500
$K_L$ (L/mmol)			4,9665
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0135	0,0005	0,0006	2,7
0,1618	0,0042	0,0051	21,7
0,3431	0,0074	0,0082	11,6
0,5515	0,0092	0,0104	12,7
0,7647	0,0108	0,0118	9,3
0,9804	0,0123	0,0128	4,3
1,2059	0,0132	0,0135	2,3
1,4412	0,0137	0,0141	3,0
1,6667	0,0147	0,0146	0,8
1,8971	0,0154	0,0150	3,4
2,1324	0,0159	0,0153	4,2
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			6,3
$C_{\mu m}$ (mmol/g)			0,0183
$K_L$ (L/mmol)			2,3716

## 2. Adsorpsi bensena

Model 1 diterapkan pada adsorpsi bensena dengan asumsi tidak ada kontribusi situs aktif dalam proses adsorpsi. Adsorpsi hanya terjadi pada karbon, dimana karbon tersebut dianggap mempunyai tingkat energi yang sama. Asumsi lain, adsorpsi ini merupakan *localized adsorption* dan interaksi diantara molekul-molekul adsorbat diabaikan. Perbandingan nilai  $C_\mu$  data dan  $C_\mu$  model 1 tersaji pada Gambar 5.9. dan Tabel 5.5. Pada adsorpsi bensena, model 1 lebih sesuai untuk abu layang dengan kadar  $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 0,5$ . Tingginya kandungan karbon dan adanya kecenderungan bahwa bensena hanya terjerap pada permukaan karbon karena sifatnya yang sama-sama non polar sesuai dengan asumsi yang digunakan pada model 1. Adsorpsi bensena tidak dipengaruhi oleh kristalinitas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  total, namun tergantung sepenuhnya pada kadar karbon, dimana abu layang dengan kadar karbon paling tinggi mempunyai kemampuan adsorpsi bensena yang paling besar.



Gambar 5.9. Kurva hasil analisis model 1 pada adsorpsi bensena

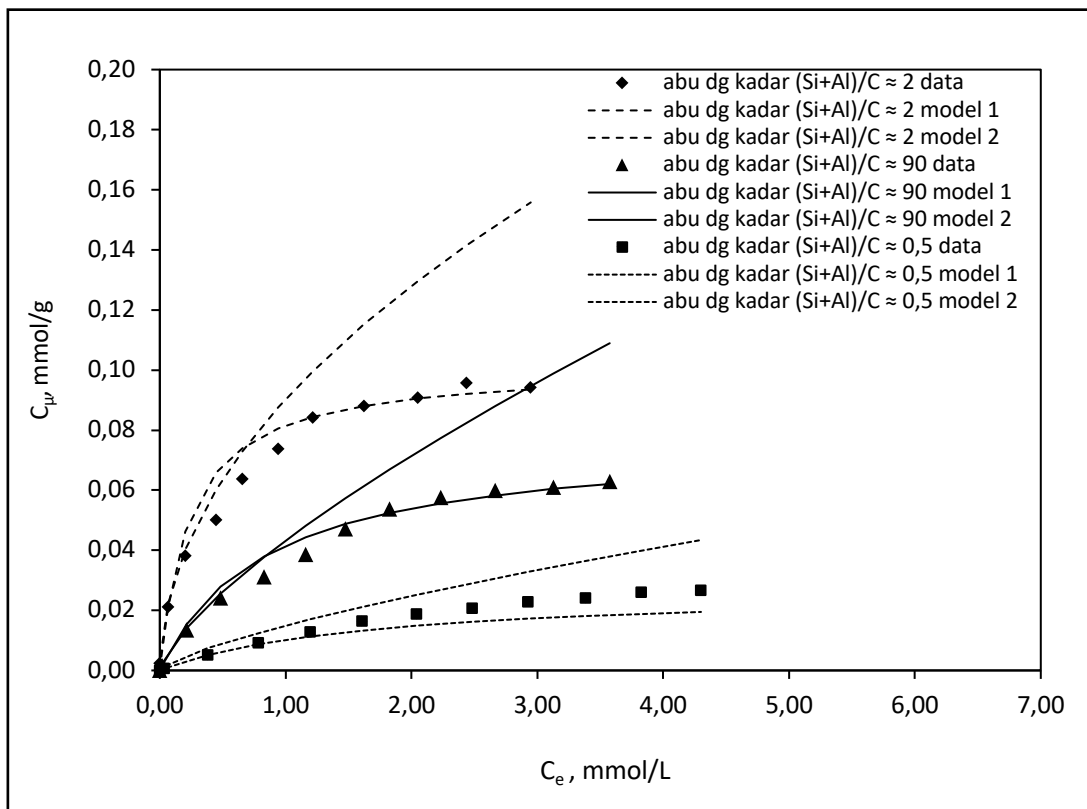
**Tabel 5.5.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 1 pada adsorpsi bensena

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 1 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0064	0,0061	0,0062	2,1
0,0769	0,0603	0,0622	3,2
0,2051	0,1179	0,1273	7,9
0,3846	0,1731	0,1801	4,0
0,8718	0,2128	0,2449	15,1
1,2821	0,2564	0,2695	5,1
2,0000	0,2846	0,2918	2,5
2,9615	0,3006	0,3064	1,9
3,7949	0,3231	0,3137	2,9
5,1923	0,3173	0,3209	1,1
6,0256	0,3397	0,3237	4,7
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			4,2
$C_{\mu m}$ (mmol/g)			0,3423
$K_L$ (L/mmol)			2,886
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0167	0,0056	0,0056	0,1
0,2022	0,0540	0,0578	7,1
0,4887	0,1038	0,1143	10,1
0,9615	0,1442	0,1728	19,8
1,4482	0,1840	0,2102	14,2
2,0513	0,2179	0,2404	10,3
2,6677	0,2512	0,2612	3,9
3,4103	0,2782	0,2787	0,2
4,5154	0,3044	0,2962	2,7
5,3077	0,3115	0,3049	2,1
6,4615	0,3179	0,3144	1,1
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			5,9
$C_{\mu m}$ (mmol/g)			0,3398
$K_L$ (L/mmol)			0,9259
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0577	0,0035	0,0041	14,9
0,6026	0,0240	0,0371	54,8
1,3077	0,0563	0,0696	23,7
2,0385	0,0904	0,0951	5,2
2,7692	0,1172	0,1149	1,9
3,7179	0,1346	0,1350	0,3
4,6154	0,1538	0,1499	2,6
5,7436	0,1615	0,1646	1,9
6,6154	0,1823	0,1738	4,7
7,8462	0,1846	0,1845	0,1
8,9744	0,1923	0,1924	0,1
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			9,2
$C_{\mu m}$ (mmol/g)			0,2753
$K_L$ (L/mmol)			0,2588



## b. Verifikasi Terhadap Model *Single Site Freundlich*

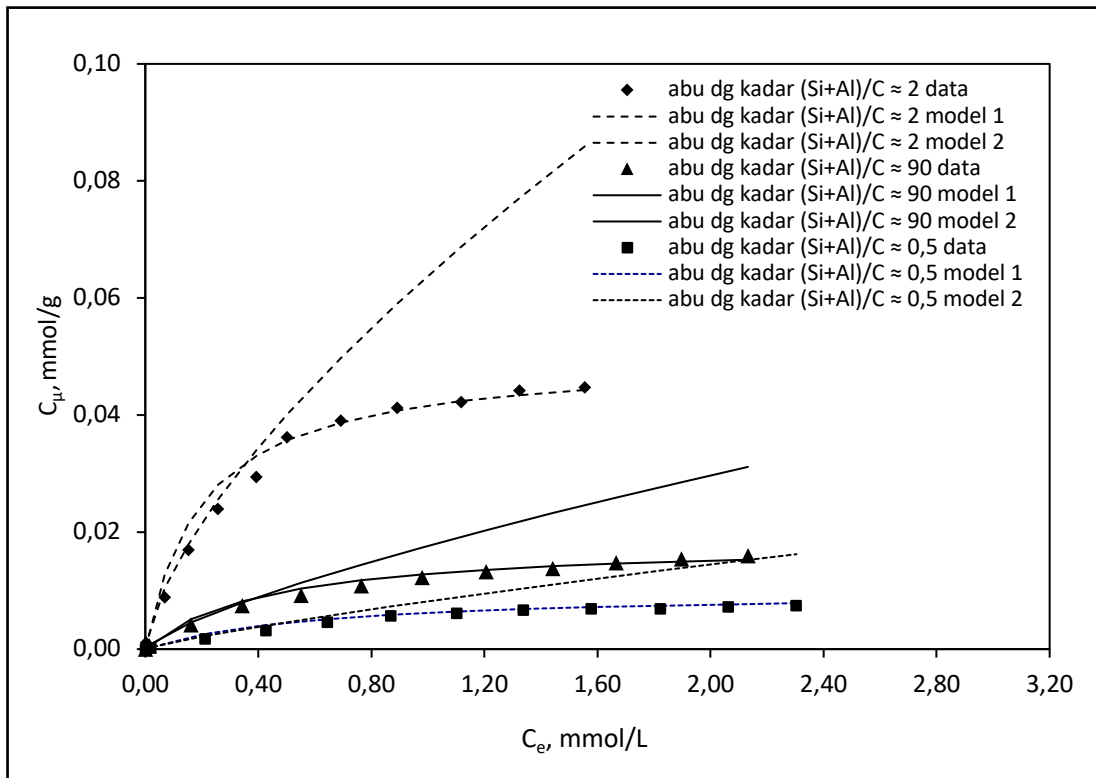
Asumsi yang digunakan pada model 2 ini hampir sama dengan model 1, dimana kadar karbon atau kontribusi pori karbon dalam proses adsorpsi dianggap sangat kecil, sehingga dapat diabaikan. Adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet terjadi hanya pada situs aktif oksida, namun situs aktif ini dianggap mempunyai distribusi potensial adsorpsi mengikuti fungsi *exponential decay*. Sementara, pada adsorpsi bensena, adsorpsi dianggap hanya terjadi di permukaan karbon, yang mempunyai distribusi potensial adsorpsi mengikuti fungsi *exponential decay*. Adsorpsi merupakan *localized adsorption* dan tidak ada interaksi diantara molekul-molekul adsorbat. Persamaan empiris model 2 ditunjukkan oleh Persamaan (1.14). Perbandingan nilai  $C_\mu$  data dan  $C_\mu$  model 2 tersaji pada Gambar 5.10 dan Tabel 5.6 untuk ion Pb(II), Gambar 5.11 dan Tabel 5.7 untuk metil violet serta Gambar 5.12 dan Tabel 5.8 untuk bensena.



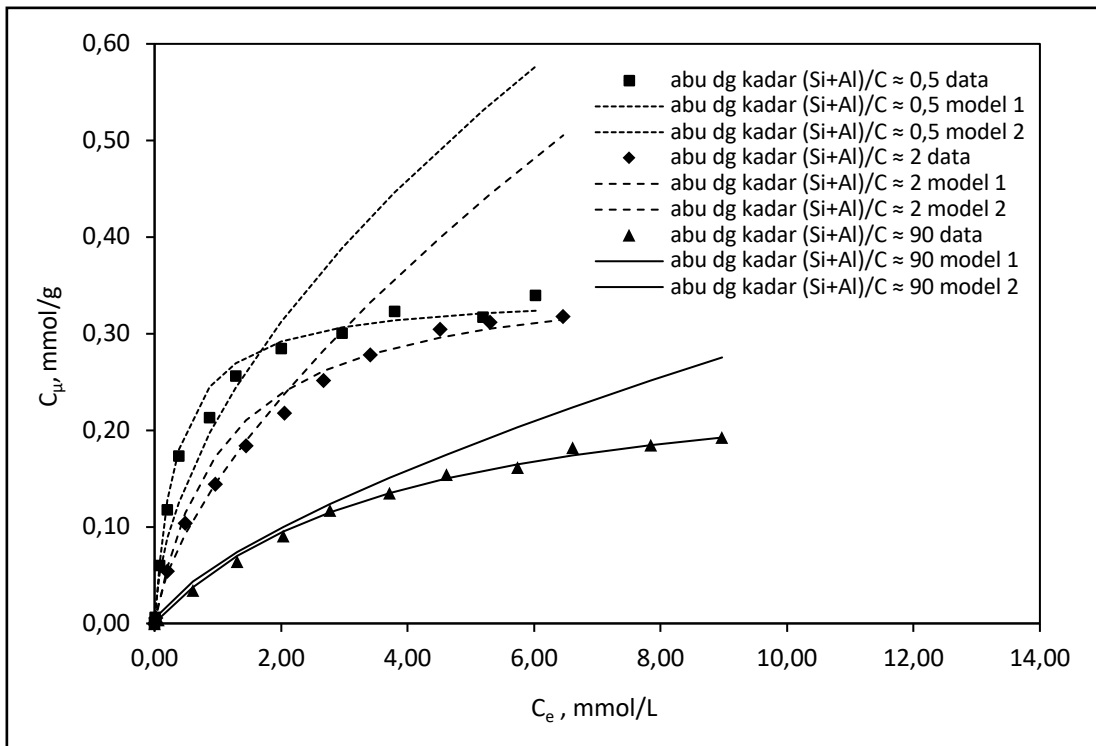
**Gambar 5.10.** Kurva hasil analisis model 1 dan 2 pada adsorpsi ion Pb(II)

**Tabel 5.6.** Nilai  $C_\mu$  data dan  $C_\mu$  model 2 pada adsorpsi ion Pb(II)

$C_e$ (mmol/L)	$C_\mu$ data (mmol/g)	$C_\mu$ model 2 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0357	0,0061	0,0013	106,4
0,3816	0,0603	0,0074	44,9
0,7826	0,1179	0,0124	35,6
1,1928	0,1731	0,0170	32,2
1,6058	0,2128	0,0211	29,1
2,0411	0,2594	0,0251	34,3
2,4841	0,2888	0,0290	40,1
2,9251	0,3006	0,0327	43,4
3,3816	0,3153	0,0364	50,7
3,8261	0,3179	0,0398	52,7
4,2995	0,3297	0,0434	63,3
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			44,4
$n$ (g/L)			1,3643
$K_F$ (mmol/g)			0,0149
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0010	0,0024	0,0027	13,6
0,0628	0,0210	0,0224	5,7
0,2029	0,0382	0,0404	5,4
0,4493	0,0500	0,0562	20,3
0,6570	0,0638	0,0741	14,3
0,9420	0,0737	0,0864	18,7
1,2174	0,0841	0,0983	18,5
1,6232	0,0879	0,1162	31,1
2,0483	0,0908	0,1305	42,7
2,4348	0,0957	0,1436	47,9
2,9469	0,0942	0,1553	63,4
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			23,6
$n$ (g/L)			1,9763
$K_F$ (mmol/g)			0,0902
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0188	0,0015	0,0028	64,9
0,2126	0,0135	0,0237	4,1
0,4831	0,0242	0,0362	5,7
0,8261	0,0312	0,0487	20,9
1,1594	0,0386	0,0640	24,6
1,4734	0,0471	0,0797	21,6
1,8261	0,0536	0,0928	24,8
2,2319	0,0575	0,1110	34,6
2,6667	0,0599	0,1264	47,1
3,1304	0,0609	0,1406	62,5
3,5749	0,0628	0,1543	73,4
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			32,0
$n$ (g/L)			1,3793
$K_F$ (mmol/g)			0,0433



**Gambar 5.11.** Kurva hasil analisis model 1 dan 2 pada adsorpsi metil violet



**Gambar 5.12.** Kurva hasil analisis model 1 dan 2 pada adsorpsi bensena

**Tabel 5.7.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 2 pada adsorpsi metil violet

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 2 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0199	0,0002	0,0009	37,9
0,2108	0,0017	0,0061	31,4
0,4265	0,0032	0,0119	26,6
0,6434	0,0046	0,0185	23,2
0,8676	0,0056	0,0245	28,5
1,1029	0,0061	0,0298	44,2
1,3382	0,0066	0,0355	56,6
1,5784	0,0069	0,0430	72,9
1,8235	0,0069	0,0497	94,9
2,0625	0,0072	0,0560	106,5
2,3039	0,0074	0,0624	120,6
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			53,6
$n$ (g/L)			1,2121
$K_F$ (mmol/g)			0,0081
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0022	0,0011	0,0010	7,3
0,0686	0,0088	0,0131	18,8
0,1520	0,0169	0,0206	5,9
0,2574	0,0239	0,0279	6,9
0,3922	0,0294	0,0345	15,4
0,5025	0,0362	0,0410	10,9
0,6912	0,0390	0,0492	27,7
0,8922	0,0412	0,0569	43,5
1,1176	0,0422	0,0648	63,2
1,3235	0,0441	0,0714	74,7
1,5564	0,0447	0,0784	92,2
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			30,5
$n$ (g/L)			1,4837
$K_F$ (mmol/g)			0,0638
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0135	0,0006	0,0007	27,3
0,1618	0,0042	0,0045	8,3
0,3431	0,0074	0,0079	7,8
0,5515	0,0092	0,0113	23,1
0,7647	0,0108	0,0144	33,9
0,9804	0,0123	0,0174	41,9
1,2059	0,0132	0,0203	53,5
1,4412	0,0137	0,0232	69,2
1,6667	0,0147	0,0259	76,1
1,8971	0,0154	0,0285	84,8
2,1324	0,0159	0,0311	95,5
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			43,4
$n$ (g/L)			1,3351
$K_F$ (mmol/g)			0,0177

**Tabel 5.8.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 2 pada adsorpsi bensena

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 2 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0064	0,0061	0,0129	111,9
0,0769	0,0603	0,0513	14,9
0,2051	0,1179	0,0883	25,1
0,3846	0,1731	0,1252	27,7
0,8718	0,2128	0,1972	7,3
1,2821	0,2564	0,2443	4,7
2,0000	0,2846	0,3126	9,8
2,9615	0,3006	0,3887	29,3
3,7949	0,3231	0,4461	38,1
5,1923	0,3173	0,5309	67,3
6,0256	0,3397	0,5766	69,7
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			33,8
$n$ (g/L)			1,8018
$K_F$ (mmol/g)			0,2128
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0167	0,0056	0,0101	80,5
0,2022	0,0540	0,0519	3,9
0,4887	0,1038	0,0927	10,7
0,9615	0,1442	0,1445	0,2
1,4482	0,1840	0,1892	2,8
2,0513	0,2179	0,2378	9,1
2,6677	0,2512	0,2826	12,5
3,4103	0,2782	0,3320	19,3
4,5154	0,3044	0,3993	31,2
5,3077	0,3115	0,4440	42,5
6,4615	0,3179	0,5053	58,9
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			22,6
$n$ (g/L)			1,5221
$K_F$ (mmol/g)			0,1483
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0577	0,0035	0,0088	148,7
0,6026	0,0340	0,0435	28,1
1,3077	0,0641	0,0739	15,3
2,0385	0,0904	0,1001	10,7
2,7692	0,1172	0,1234	5,3
3,7179	0,1346	0,1508	12,1
4,6154	0,1538	0,1749	13,7
5,7436	0,1615	0,2030	25,7
6,6154	0,1821	0,2236	22,8
7,8462	0,1846	0,2512	36,1
8,9744	0,1923	0,2754	43,2
Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)			30,1
$n$ (g/L)			1,4641
$K_F$ (mmol/g)			0,0615

Jika dibandingkan dengan model 1, secara umum model 2 tidak dapat menggambarkan ketiga proses adsorpsi dengan baik. Hal ini terlihat dari nilai penyimpangan rata-rata model 2 terhadap data yang cukup besar, sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 5.6, 5.7 dan 5.8 serta pada Gambar 5.10, 5.11 dan 5.12. Dengan demikian, asumsi yang digunakan pada model 2, yaitu adanya distribusi tingkat energi yang heterogen pada situs aktif maupun karbon kurang tepat.

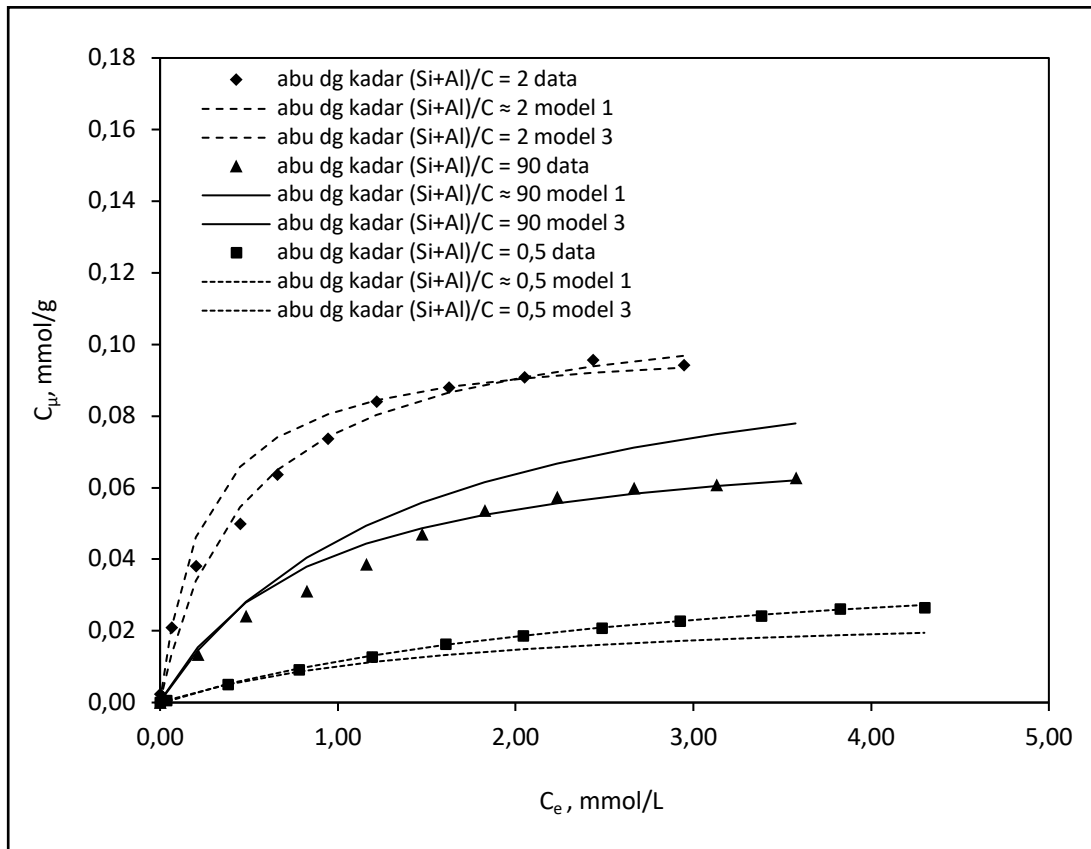
### c. Verifikasi Terhadap Model *Dual Site* Langmuir-Langmuir

Pada model ini, diasumsikan situs aktif oksida dan karbon sama-sama berpengaruh pada proses adsorpsi. Situs aktif dan karbon dianggap berada pada *patch* terpisah yang mempunyai tingkat energi berbeda. Masing-masing *patch* independen dan tidak ada interaksi diantara *patch*. Sementara, pada *patch* yang sama, situs diasumsikan mempunyai distribusi energi homogen (Gambar 5.3), dimana energi adsorpsi konstan di semua situs, molekul adsorbat hanya diadsorpsi oleh satu situs dan tidak ada interaksi diantara molekul-molekul adsorbat, sehingga persamaan Langmuir dapat digunakan untuk menggambarkan kesetimbangan pada tiap-tiap *patch*. Persamaan yang menggambarkan model 3 ditunjukkan oleh Persamaan (1.12).

#### 1. Adsorpsi ion Pb(II)

Perbandingan nilai  $C_{\mu}$  data dengan  $C_{\mu}$  model 3 untuk adsorpsi ion Pb(II) ditunjukkan oleh Gambar 5.13 dan Tabel 5.9, sedangkan nilai tetapan  $C_{\mu m1}$ ,  $C_{\mu m2}$ ,  $K_{L1}$  dan  $K_{L2}$  tersaji pada Tabel 5.10. Gambar 5.13 dan Tabel 5.9 menunjukkan jika model 3 mampu menggambarkan adsorpsi ion Pb(II) oleh abu layang dengan kadar  $[\text{Si+Al}]/\text{C} \approx 2$  dan  $[\text{Si+Al}]/\text{C} \approx 0,5$  lebih baik daripada model 1. Hal ini terlihat dari nilai penyimpangan rata-rata model 3 yang lebih kecil dari model 1 untuk abu layang dengan kadar  $[\text{Si+Al}]/\text{C} \approx 2$  dan  $[\text{Si+Al}]/\text{C} \approx 0,5$ . Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, meskipun adsorpsi ion Pb(II) cenderung terjadi di situs aktif  $:\text{O}^{\ominus}$  pada  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , namun ada sebagian ion Pb(II) yang juga terjebak di karbon. Abu layang dengan kadar  $[\text{Si+Al}]/\text{C} \approx 2$  dan  $[\text{Si+Al}]/\text{C} \approx 0,5$  mempunyai kandungan karbon cukup besar, yaitu 16,44 dan 46,14 %, sehingga kontribusi karbon dalam menjerap ion Pb(II) cukup besar. Hal ini sesuai dengan asumsi pada model 3,

yaitu adanya kontribusi situs aktif  $\text{:O:}^\ominus$  pada  $\text{SiO}_2$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  serta karbon secara bersama-sama dalam menyerap ion  $\text{Pb(II)}$ . Sebaliknya, pada adsorpsi ion  $\text{Pb(II)}$  oleh abu layang dengan kadar  $[\text{Si+Al}]/\text{C} \approx 90$ , terlihat bahwa model 1 lebih sesuai daripada model 3. Sebagaimana telah dijelaskan, abu layang dengan kadar  $[\text{Si+Al}]/\text{C} \approx 90$  hanya mengandung karbon 0,42% sehingga kontribusi karbon dalam menyerap adsorbat sangat kecil. Adsorpsi dominan terjadi di situs aktif oksida, dimana hal ini sesuai dengan asumsi yang digunakan pada model 1.



**Gambar 5.13.** Kurva hasil analisis model 1 dan 3 pada adsorpsi ion  $\text{Pb(II)}$

**Tabel 5.9.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 3 pada adsorpsi ion Pb(II)

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 3 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0357	0,0006	0,0002	68,2
0,3816	0,0051	0,0052	2,8
0,7826	0,0092	0,0096	4,1
1,1928	0,0128	0,0131	2,4
1,6058	0,0163	0,0161	1,4
2,0411	0,0187	0,0187	0,1
2,4841	0,0207	0,0209	0,9
2,9251	0,0228	0,0228	0,1
3,3816	0,0242	0,0245	1,4
3,8261	0,0261	0,0259	0,6
4,2995	0,0266	0,0273	2,6
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			7,1
Penyimpangan rata-rata model 1 (%)			15,9
SSE model 3			$1,14 \times 10^{-6}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0010	0,0024	0,0002	90,0
0,0628	0,0210	0,0134	34,1
0,2029	0,0382	0,0340	10,8
0,4493	0,0500	0,0546	9,1
0,6570	0,0638	0,0650	1,9
0,9420	0,0737	0,0743	0,8
1,2174	0,0841	0,0804	4,4
1,6232	0,0879	0,0865	1,6
2,0483	0,0908	0,0909	0,1
2,4348	0,0957	0,0939	1,8
2,9469	0,0942	0,0968	2,7
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			12,8
Penyimpangan rata-rata model 1 (%)			14,1
SSE model 3			$1,29 \times 10^{-4}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0188	0,0015	0,0015	0,9
0,2126	0,0135	0,0145	6,9
0,4831	0,0242	0,0281	16,2
0,8261	0,0312	0,0405	20,9
1,1594	0,0386	0,0493	27,7
1,4734	0,0471	0,0558	18,4
1,8261	0,0536	0,0615	14,7
2,2319	0,0575	0,0667	16,1
2,6667	0,0599	0,0712	18,8
3,1304	0,0609	0,0750	23,1
3,5749	0,0628	0,0779	24,1
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			16,4
Penyimpangan rata-rata model 1 (%)			7,7
SSE model 3			$9,9 \times 10^{-4}$

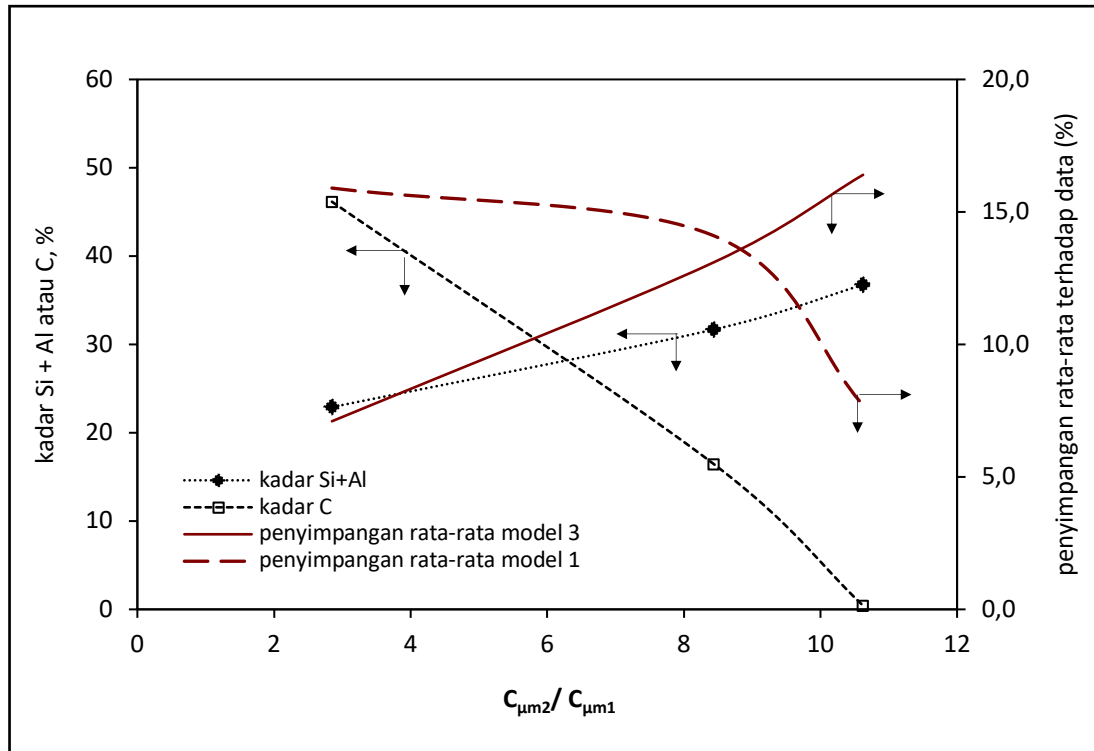


**Tabel 5.10.** Nilai tetapan model 3 untuk ion Pb(II)

	Abu layang dengan kadar		
	$[Si+Al]/C \approx 90$	$[Si+Al]/C \approx 2$	$[Si+Al]/C \approx 0,5$
kadar Si+Al (%)	36,7500	31,6900	22,9000
kadar C (%)	0,4200	16,4400	46,1500
$C_{\mu m1}$ (mmol/g)	0,0101	0,0125	0,0159
$C_{\mu m2}$ (mmol/g)	0,1073	0,1055	0,0453
$C_{\mu m2}/C_{\mu m1}$	10,6238	8,4400	2,8491
$C_{\mu m1} + C_{\mu m2}$	0,1174	0,1180	0,0612
$K_{L1}$ (L/mmol)	0,0095	0,0509	0,0625
$K_{L2}$ (L/mmol)	0,7313	2,2861	0,3380
$K_{L2}/K_{L1}$	76,9789	44,9141	5,4080
$K_{L1} + K_{L2}$	0,7408	2,3369	0,4005
Penyimpangan rata-rata (%)	16,4	13,1	7,1

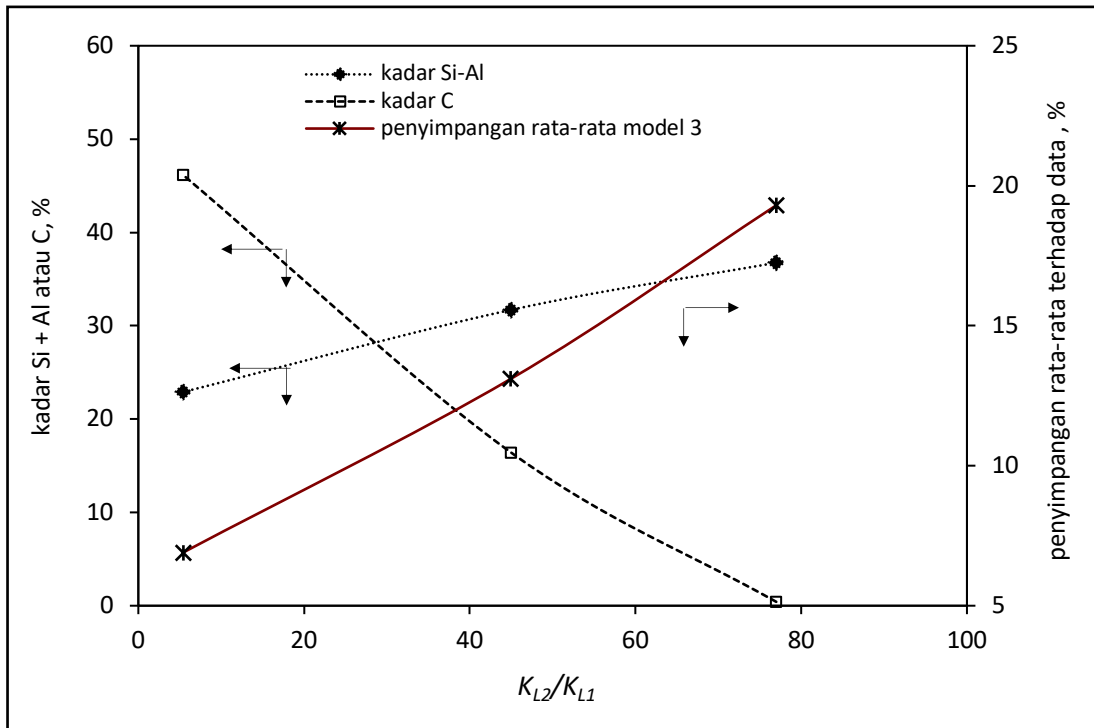
Hubungan kadar [Si+Al] dan karbon dengan nilai  $C_{\mu m2}/C_{\mu m1}$  ditunjukkan pada Tabel 5.10 dan Gambar 5.14. Berdasarkan Tabel 5.10 dan Gambar 5.14 terlihat bahwa semakin besar kandungan [Si+Al] dan semakin kecil kandungan karbon, nilai  $C_{\mu m2}/C_{\mu m1}$  semakin besar. Semakin besar nilai  $C_{\mu m2}/C_{\mu m1}$ , memberikan penyimpangan rata-rata model 3 terhadap data yang semakin besar atau dengan kata lain, semakin kecil kesesuaiannya terhadap model 3. Sebaliknya, penyimpangan rata-ratanya terhadap model 1 semakin kecil atau dengan kata lain kesesuaiannya terhadap model 1 semakin besar. Hal ini karena jumlah karbon yang semakin kecil menyebabkan peran situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang tersedia untuk menjerap ion Pb(II) semakin dominan. Akibatnya, konsentrasi ion Pb(II) maksimum di situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $C_{\mu m2}$ ) meningkat dan perbandingan  $C_{\mu m2}/C_{\mu m1}$  juga semakin besar. Gambar 5.14 juga menunjukkan bahwa perpotongan kurva penyimpangan rata-rata model 1 dan model 3 terjadi pada  $C_{\mu m2}/C_{\mu m1} = 8,8$ . Hal ini menunjukkan bahwa pada  $C_{\mu m2}/C_{\mu m1} < 8,8$  (pada kondisi ini kadar karbon  $> 15\%$ , kadar [Si+Al]  $< 32\%$ , dan rasio [Si+Al]/C  $< 2,13$ ), model 3 lebih sesuai, sedangkan pada  $C_{\mu m2}/C_{\mu m1} > 8,8$  (pada kondisi ini kadar karbon  $< 15\%$ , kadar [Si+Al]  $> 32\%$  dan rasio [Si+Al]/C  $> 2,13$ ), model 1 yang lebih sesuai. Data pada Tabel 5.10 juga menunjukkan bahwa pada abu layang dengan kadar [Si+Al]/C  $\approx 0,5$ , yang berarti kandungan karbonnya hampir dua kali lebih banyak dari kandungan [Si+Al], jumlah ion Pb(II) maksimum yang terjerap di situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $C_{\mu m2}$ ) tiga kali lebih besar jumlah ion Pb(II)

maksimum yang terjerap di karbon ( $C_{\mu m 2}$ ). Hal ini semakin menegaskan bahwa kontribusi karbon lebih kecil daripada kontribusi situs aktif.

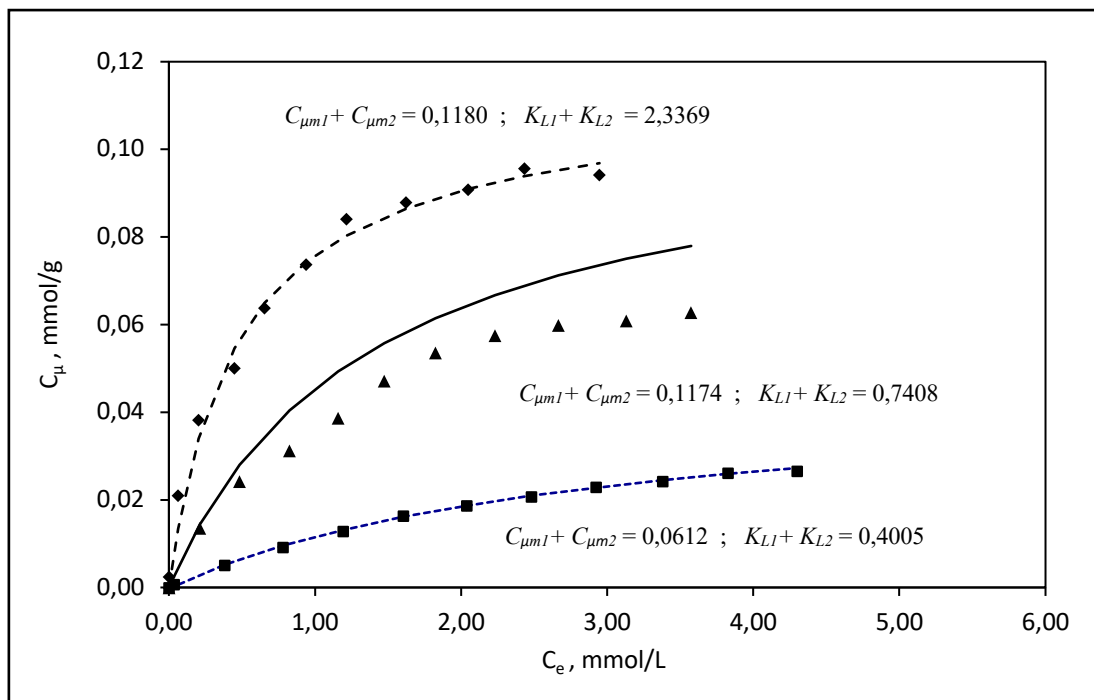


**Gambar 5.14.** Hubungan kadar [Si+Al] dan karbon (C) dengan nilai  $C_{\mu m 2} / C_{\mu m 1}$  pada adsorpsi ion Pb(II)

Hubungan antara kadar [Si+Al] dan karbon dengan nilai rasio  $K_{L2}/K_{L1}$  ditunjukkan oleh Gambar 5.15. Data pada Gambar 5.15 tersebut menunjukkan bahwa semakin besar kandungan [Si+Al] dan semakin kecil kadar karbon (C) maka nilai rasio  $K_{L2}/K_{L1}$  semakin besar. Semakin besar nilai rasio  $K_{L2}/K_{L1}$  menunjukkan penyimpangan data terhadap model 3 yang semakin besar atau dengan kata lain, semakin kecil kesesuaiannya terhadap model 3. Nilai  $(C_{\mu m 1} + C_{\mu m 2})$  dan  $(K_{L2}/K_{L1})$  mempunyai hubungan dengan kemampuan adsorpsi abu layang, sebagaimana tersaji pada Gambar 5.16. Data pada Gambar 5.16 memperlihatkan bahwa nilai  $(C_{\mu m 1} + C_{\mu m 2})$  dan  $(K_{L2}/K_{L1})$  yang semakin besar menunjukkan kemampuan adsorpsinya yang juga semakin besar.

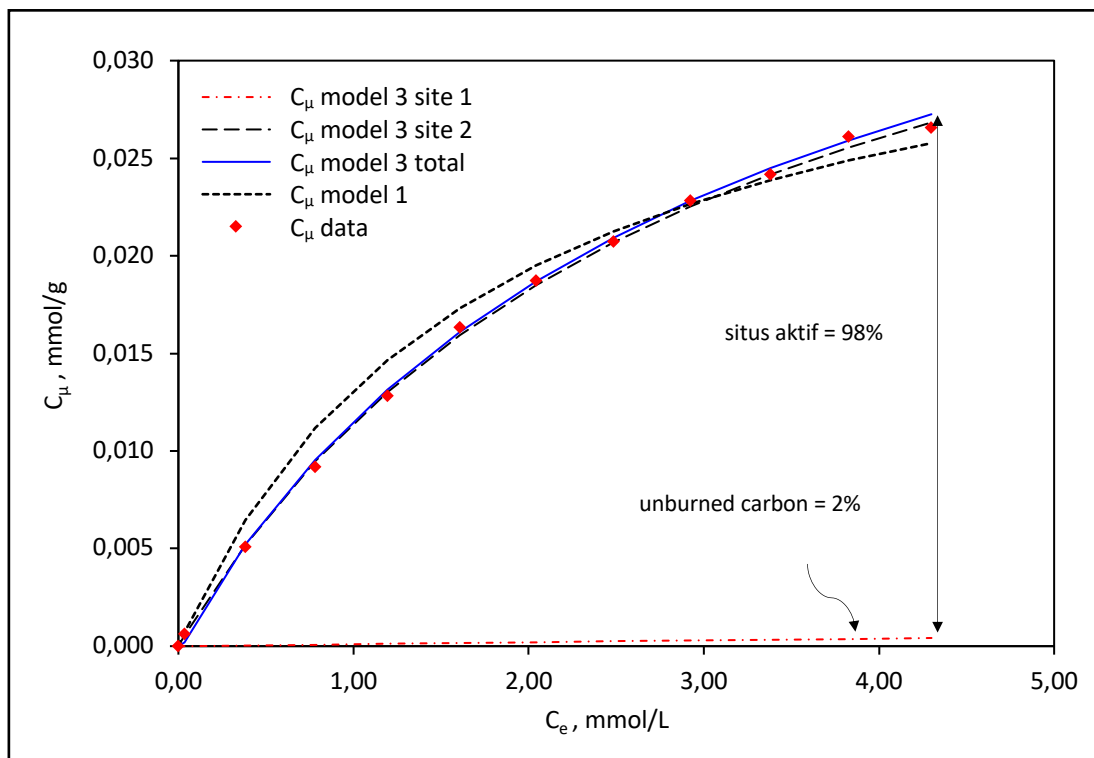


**Gambar 5.15.** Hubungan kadar [Si+Al] dan karbon (C) dengan nilai  $K_{L2}/K_{L1}$  pada adsorpsi ion Pb(II)

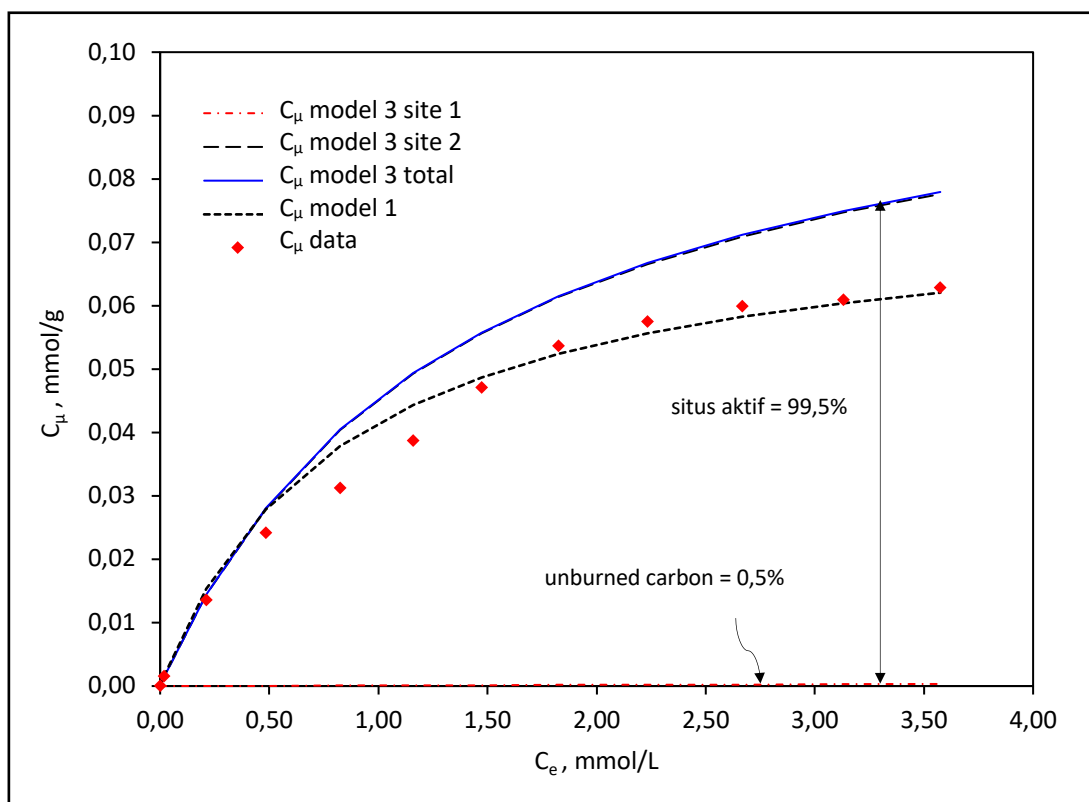


**Gambar 5.16.** Kemampuan adsorpsi abu layang untuk ion Pb(II) pada berbagai nilai  $C_{\mu1} + C_{\mu2}$  dan  $K_{L1} + K_{L2}$

Perbandingan jumlah ion Pb(II) yang terjerap di situs aktif  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan di karbon berdasarkan model 3 untuk abu layang dengan kadar  $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 0,5$  dan abu layang dengan kadar  $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 90$  berturut-turut tersaji pada Gambar 5.17 dan 5.18. Berdasarkan kedua gambar tersebut terlihat, jika jumlah ion Pb(II) yang terjerap di permukaan karbon sangat kecil (dalam hal ini hanya 0,5% ion Pb(II) yang terjerap di permukaan karbon), maka kesesuaian terhadap model 3 kecil atau dengan kata lain, model 1 yang lebih sesuai. Sebaliknya, jika jumlah ion Pb(II) yang terjerap di karbon lebih besar (2%), maka kesesuaian terhadap model 3 lebih besar.



**Gambar 5.17.** Perbandingan ion Pb(II) yang terjerap pada situs aktif  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan karbon berdasarkan model 3 serta model 1 untuk abu dengan kadar  $(\text{Si}+\text{Al})/\text{C} \approx 0,5$  (*model 3 lebih sesuai*)



**Gambar 5.18.** Perbandingan ion Pb(II) yang terjerap pada situs aktif  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan karbon berdasarkan model 3 serta model 1 untuk abu dengan kadar  $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 90$  (model 1 lebih sesuai)

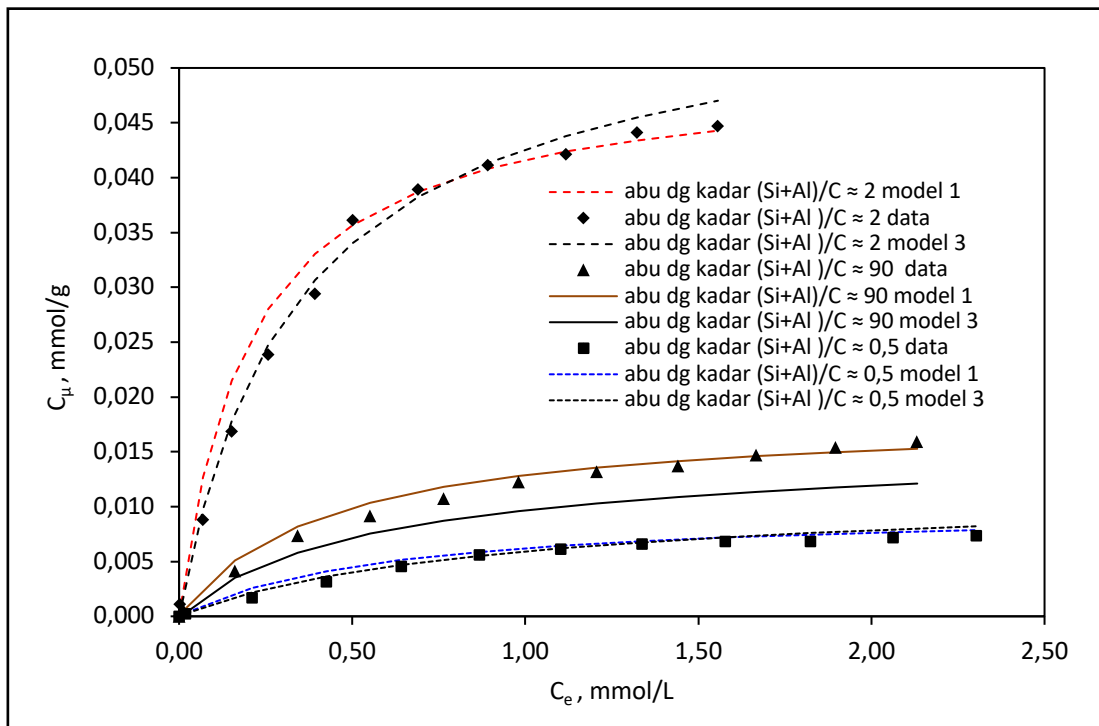
## 2. Adsorpsi metil violet

Perbandingan nilai  $C_\mu$  data dengan  $C_\mu$  model 3 untuk adsorpsi metil violet ditunjukkan oleh Gambar 5.19 dan Tabel 5.11, sedangkan nilai  $C_{\mu m1}$ ,  $C_{\mu m2}$ ,  $K_{L1}$  dan  $K_{L2}$  tersaji pada Tabel 5.12. Seperti pada adsorpsi ion Pb(II), model 3 juga dapat menggambarkan adsorpsi metil violet lebih baik daripada model 1 untuk abu layang dengan kadar  $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 0,5$  dan  $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 2$ . Hal ini berarti, ada sebagian kecil metil violet yang terjebak pada karbon, sehingga baik situs aktif  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  maupun karbon sama-sama memberi kontribusi pada adsorpsi metil violet.

Abu layang dengan kadar  $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 0,5$  terlihat paling sesuai dengan dengan model 3, karena mempunyai nilai penyimpangan rata-rata yang paling kecil. Hal ini karena kadar karbon pada abu layang dengan kadar  $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 0,5$  paling tinggi sehingga kontribusi karbon dalam penjerapan metil violet menjadi paling besar diantara ketiga adsorben yang digunakan, atau dengan kata lain peran

*dual site* lebih besar. Sementara, abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 90$  hanya mengandung karbon sebesar 0,42 % sehingga kontribusi karbon dalam menjerap adsorbat sangat kecil. Adsorpsi dominan terjadi di situs aktif oksida, dimana hal ini sesuai dengan asumsi yang digunakan pada model 1. Oleh karenanya, abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 90$  lebih sesuai dengan model 1 daripada model 3.

Hubungan kadar  $[Si+Al]$  dan karbon dengan nilai  $C_{\mu 2}/C_{\mu 1}$  ditunjukkan pada Tabel 5.12 dan Gambar 5.20. Berdasarkan Tabel 5.12 dan Gambar 5.20 tersebut, terlihat bahwa semakin besar kadar  $[Si+Al]$  dan semakin kecil kadar karbon, nilai  $C_{\mu 2}/C_{\mu 1}$  semakin besar. Semakin besar nilai  $C_{\mu 2}/C_{\mu 1}$  berarti semakin besar penyimpangan model 3 terhadap data. Hal ini karena jumlah karbon yang semakin kecil menyebabkan semakin banyak situs aktif  $SiO_2-Al_2O_3$  yang tersedia untuk menjerap metil violet karena tidak terhalang oleh karbon. Akibatnya, nilai  $C_{\mu 2}$  semakin besar dan perbandingan  $C_{\mu 2}/C_{\mu 1}$  semakin besar.



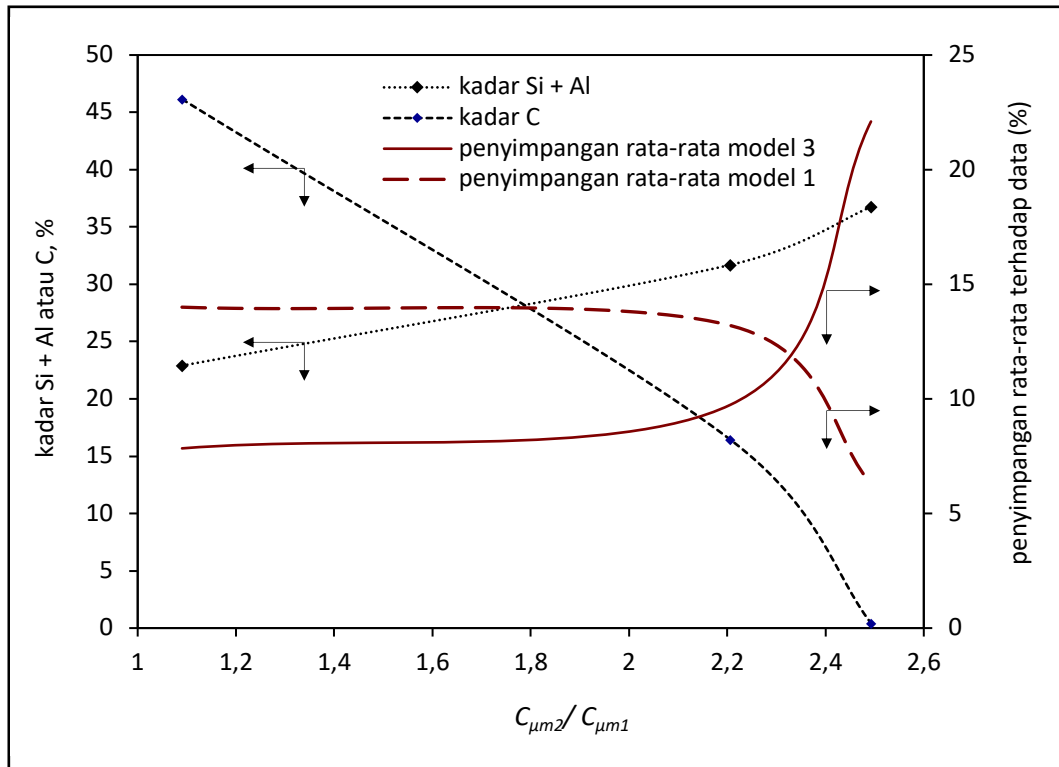
**Gambar 5.19.** Kurva hasil analisis model 1 dan 3 pada adsorpsi metil violet

**Tabel 5.11.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 3 pada adsorpsi metil violet

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 3 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0199	0,0002	0,0003	7,7
0,2108	0,0017	0,0022	26,7
0,4265	0,0032	0,0036	14,5
0,6434	0,0046	0,0047	2,5
0,8676	0,0056	0,0055	1,9
1,1029	0,0061	0,0062	1,3
1,3382	0,0066	0,0067	1,9
1,5784	0,0069	0,0072	4,9
1,8235	0,0069	0,0076	10,6
2,0625	0,0072	0,0079	10,5
2,3039	0,0074	0,0082	11,7
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			7,84
Penyimpangan rata-rata model 1 (%)			14,0
SSE model 3			$2,42 \times 10^{-6}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0022	0,0011	0,0003	73,1
0,0686	0,0088	0,0098	10,6
0,1520	0,0169	0,0178	5,4
0,2574	0,0239	0,0247	3,5
0,3922	0,0294	0,0306	4,2
0,5025	0,0362	0,0341	5,8
0,6912	0,0390	0,0382	1,9
0,8922	0,0412	0,0413	0,3
1,1176	0,0422	0,0438	3,9
1,3235	0,0441	0,0455	3,1
1,5564	0,0447	0,0470	5,1
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			9,74
Penyimpangan rata-rata model 1 (%)			13,2
SSE model 3			$1,92 \times 10^{-5}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0135	0,0006	0,0002	63,7
0,1618	0,0042	0,0035	16,1
0,3431	0,0074	0,0058	20,1
0,5515	0,0092	0,0075	18,1
0,7647	0,0108	0,0087	19,1
0,9804	0,0123	0,0096	21,6
1,2059	0,0132	0,0103	22,1
1,4412	0,0137	0,0109	20,6
1,6667	0,0147	0,0113	22,8
1,8971	0,0154	0,0118	23,8
2,1324	0,0159	0,0121	24,0
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			22,3
Penyimpangan rata-rata model 1 (%)			6,3
SSE model 3			$7,33 \times 10^{-5}$

**Tabel 5.12.** Nilai tetapan model 3 untuk metil violet

	Abu layang dengan kadar		
	$[Si+Al]/C \approx 90$	$[Si+Al]/C \approx 2$	$[Si+Al]/C \approx 0,5$
kadar Si+Al (%)	36,7500	31,6900	22,9000
kadar C (%)	0,4200	16,4400	46,1500
$C_{\mu m1}$ (mmol/g)	0,0201	0,0223	0,0277
$C_{\mu m2}$ (mmol/g)	0,0501	0,0492	0,0302
$C_{\mu m2}/ C_{\mu m1}$	2,4925	2,2063	1,0903
$C_{\mu m1} + C_{\mu m2}$	0,0702	0,0715	0,0579
$K_{L1}$ (L/mmol)	0,0250	0,0390	0,0470
$K_{L2}$ (L/mmol)	2,0709	3,1055	1,2432
$K_{L2}/ K_{L1}$	82,8379	79,6292	26,4511
$K_{L1} + K_{L2}$	2,0959	3,1445	1,2902
penyimpangan rata-rata (%)	22,1	9,74	7,84



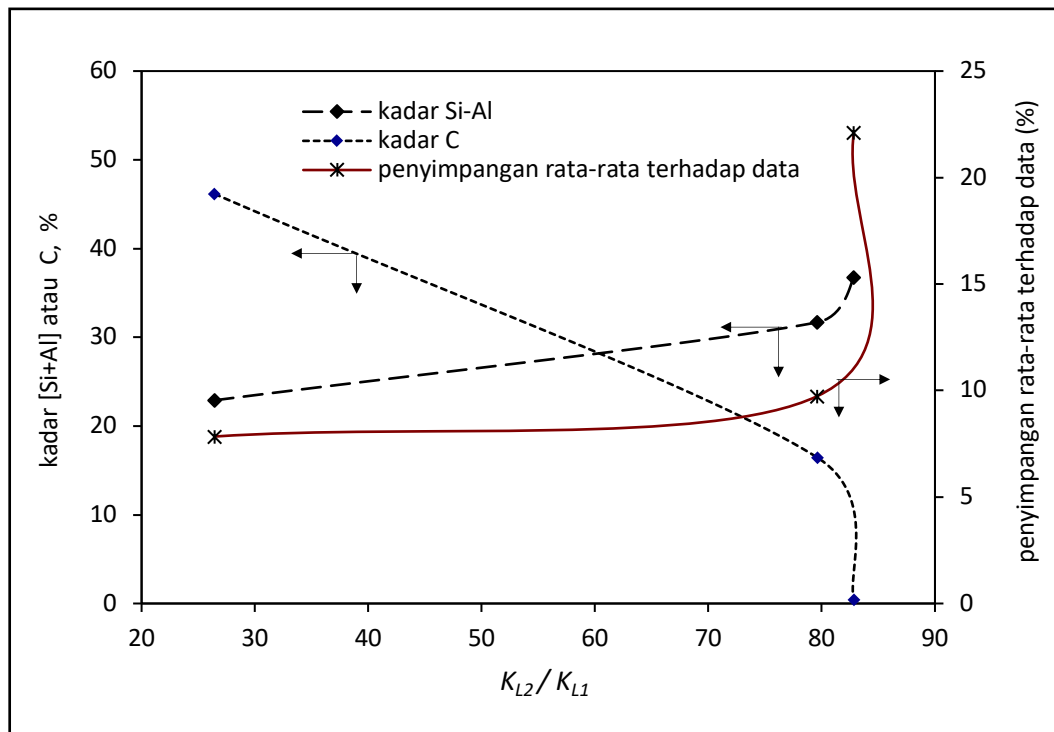
**Gambar 5.20.** Hubungan kadar [Si+Al] dan karbon dengan nilai  $C_{\mu m2}/ C_{\mu m1}$  pada adsorpsi metil violet

Selanjutnya, karena kontribusi karbon pada adsorpsi metil violet sangat kecil sehingga dapat diabaikan, maka penyimpangan *dual site model* menjadi



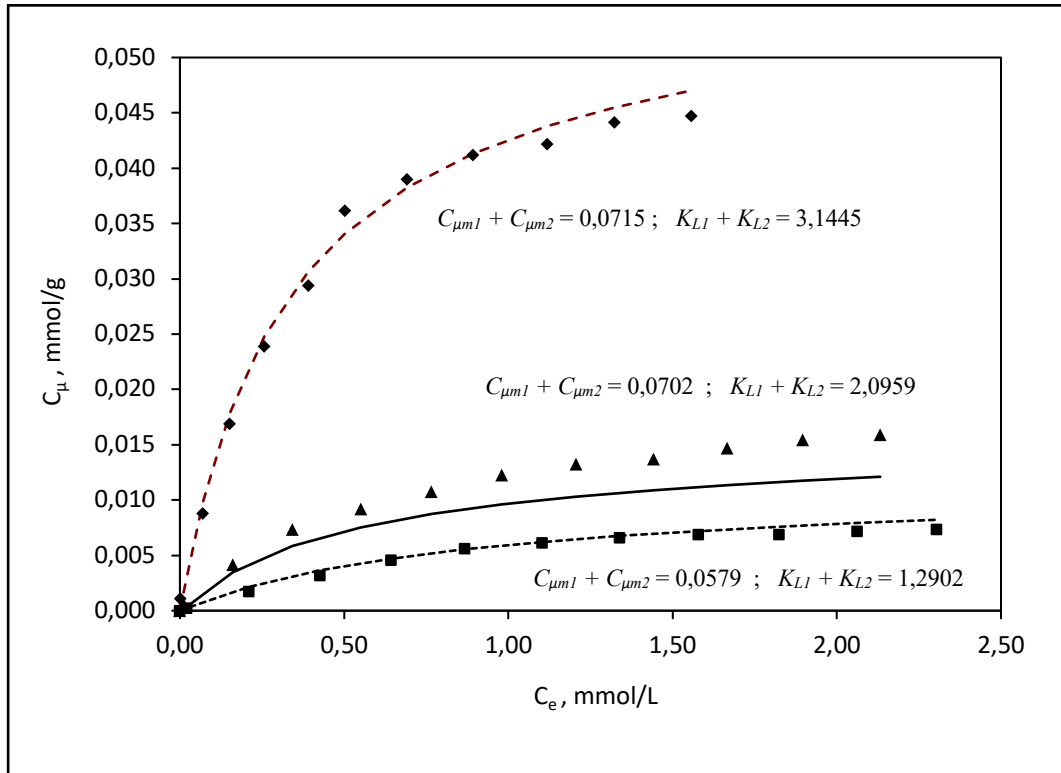
semakin besar jika kadar karbon semakin kecil, atau dengan kata lain, model *single site* (model 1) lebih sesuai. Gambar 5.20 juga memperlihatkan jika perpotongan kurva penyimpangan rata-rata model 1 dan model 3 terjadi pada nilai  $C_{\mu m2}/C_{\mu m1} = 2,3$ . Hal ini menunjukkan bahwa pada nilai  $C_{\mu m2}/C_{\mu m1} < 2,3$  (pada kondisi ini kadar karbon  $> 11\%$ , kadar  $[\text{Si}+\text{Al}] < 34\%$  dan rasio  $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} < 3,09$ ) model *dual site* Langmuir-Langmuir (model 3) lebih sesuai, sedangkan pada nilai  $C_{\mu m2}/C_{\mu m1} > 2,3$  (pada kondisi ini kadar karbon  $< 11\%$ , kadar  $[\text{Si}+\text{Al}] > 34\%$  dan rasio  $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} > 3,09$ ) model *single site* Langmuir (model 1) yang lebih sesuai.

Gambar 5.21 menunjukkan hubungan kadar Si+Al dan karbon (C) dengan nilai rasio  $K_{L2}/K_{L1}$ . Semakin besar kandungan  $[\text{Si}+\text{Al}]$  dan semakin kecil kadar karbon maka nilai rasio  $K_{L2}/K_{L1}$  semakin besar. Semakin besar rasio  $K_{L2}/K_{L1}$  menunjukkan penyimpangan data terhadap model 3 semakin besar atau dengan kata lain, semakin kecil kesesuaiannya terhadap model 3.



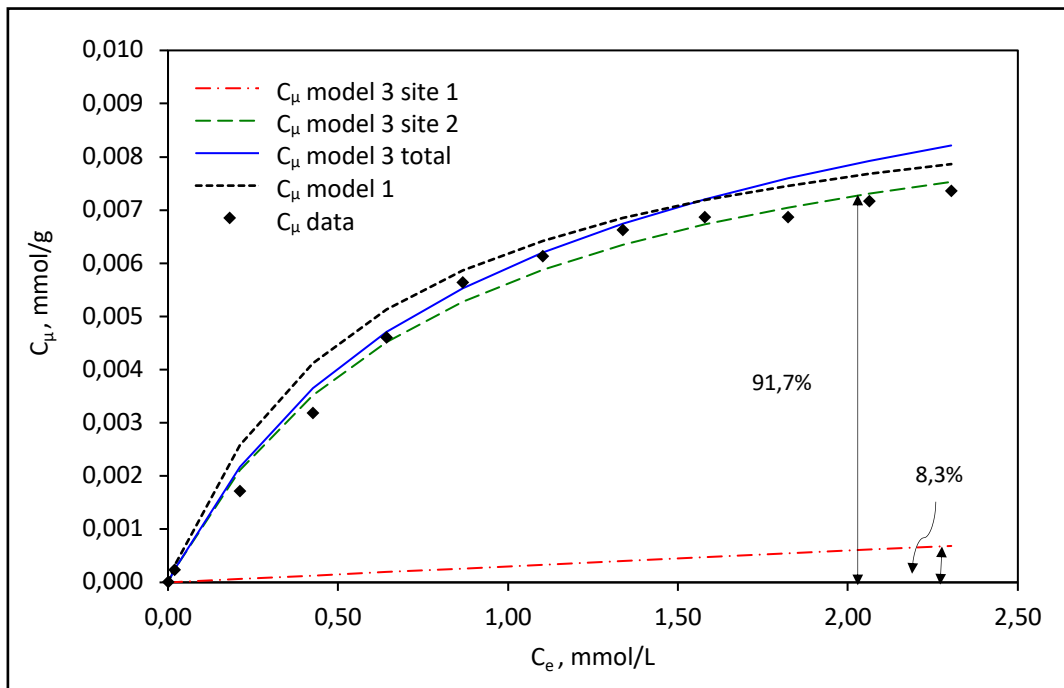
**Gambar 5.21.** Hubungan kadar  $[\text{Si}+\text{Al}]$  dan karbon dengan nilai  $K_{L2}/K_{L1}$  pada adsorpsi metil violet

Sementara, nilai  $(C_{\mu m1}+C_{\mu m2})$  dan  $(K_{L1}+K_{L2})$  menggambarkan tinggi rendahnya kemampuan adsorpsi abu layang, sebagaimana tersaji pada Gambar 5.22. Data pada Gambar 5.22 tersebut memperlihatkan bahwa semakin besar nilai  $(C_{\mu m1}+C_{\mu m2})$  dan  $(K_{L1}+K_{L2})$  menunjukkan kemampuan adsorpsi abu layang juga semakin besar.

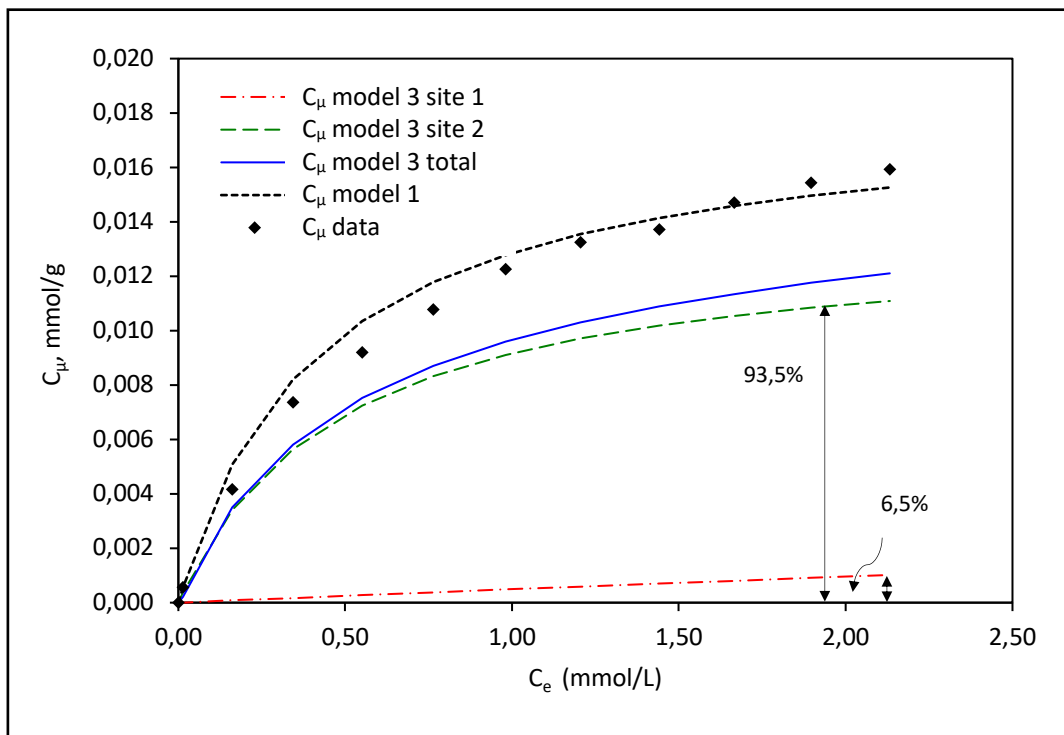


**Gambar 5.22.** Kemampuan adsorpsi abu layang untuk metil violet pada berbagai nilai  $C_{\mu m1} + C_{\mu m2}$  dan  $K_{L1}+K_{L2}$

Perbandingan jumlah metil violet yang terjerap di situs aktif  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan karbon pada abu layang dengan kadar  $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 0,5$  dan pada abu layang dengan kadar  $[\text{Si}+\text{Al}]/\text{C} \approx 90$  berdasarkan model 3 berturut-turut tersaji pada Gambar 5.23 dan 5.24. Berdasarkan data pada Gambar 5.23 dan 5.24 terlihat jika jumlah metil violet yang terjerap di karbon lebih kecil (6,5%) maka model 1 yang lebih sesuai, sebaliknya jika jumlah metil violet yang terjerap di karbon lebih besar (8,3%) maka model 3 yang lebih sesuai.



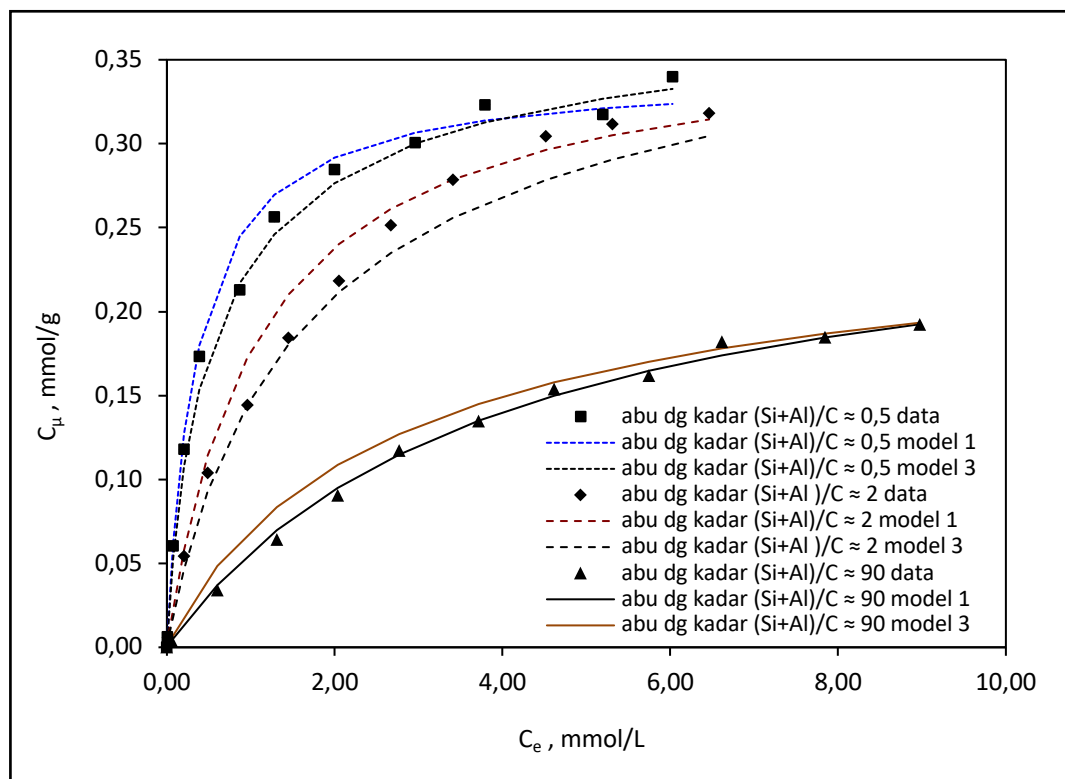
**Gambar 5.23.** Perbandingan metil violet yang terjerap pada situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan karbon berdasarkan model 3 dan model 1, [Si+Al]/C ≈ 0,5



**Gambar 5.24.** Perbandingan *metil violet* yang terjerap pada situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan karbon berdasarkan model 3 dan model 1, [Si+Al]/C ≈ 90

### 3. Adsorpsi bensena

Perbandingan nilai  $C_{\mu}$  data dengan  $C_{\mu}$  model 3 untuk adsorpsi bensena ditunjukkan oleh Gambar 5.25 dan Tabel 5.13. Berdasarkan Gambar 5.25 dan Tabel 5.13 tersebut, terlihat bahwa secara umum penyimpangan rata-rata model 3 lebih besar dari model 1. Hal ini menunjukkan bahwa pada adsorpsi bensena, model *single site* Langmuir (model 1) lebih sesuai karena bensena cenderung terjerap hanya pada karbon. Meskipun penyimpangan model 3 terhadap data cukup besar, namun nilai tetapan  $C_{\mu m1}$ ,  $C_{\mu m2}$ ,  $K_{L1}$  dan  $K_{L2}$  yang tersaji pada Tabel 5.14 menunjukkan bahwa nilai  $C_{\mu m1}$  dan  $K_{L1}$  lebih besar dibandingkan  $C_{\mu m2}$  dan  $K_{L2}$ . Hal ini semakin menegaskan bahwa pada adsorpsi bensena, karbon lebih berperan.



**Gambar 5.25.** Kurva hasil analisis model 1 dan 3 pada adsorpsi bensena

**Tabel 5.13.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 3 pada adsorpsi bensena

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 3 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C ≈ 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0064	0,0061	0,0054	10,8
0,0769	0,0603	0,0532	11,7
0,2051	0,1179	0,1078	8,6
0,3846	0,1731	0,1535	11,3
0,8718	0,2128	0,2171	2,0
1,2821	0,2564	0,2459	4,1
2,0000	0,2846	0,2765	2,9
2,9615	0,3006	0,3000	0,2
3,7949	0,3231	0,3128	3,2
5,1923	0,3173	0,3269	3,0
6,0256	0,3397	0,3326	2,1
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			5,0
Penyimpangan rata-rata model 1 (%)			4,2
SSE			$9,8 \times 10^{-4}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C ≈ 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0167	0,0056	0,0044	20,6
0,2022	0,0540	0,0464	14,1
0,4887	0,1038	0,0931	10,2
0,9615	0,1442	0,1447	0,3
1,4482	0,1840	0,1803	2,0
2,0513	0,2179	0,2115	2,9
2,6677	0,2512	0,2348	6,5
3,4103	0,2782	0,2558	8,0
4,5154	0,3044	0,2785	8,5
5,3077	0,3115	0,2907	6,7
6,4615	0,3179	0,3046	4,2
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			7,0
Penyimpangan rata-rata model 1 (%)			5,9
SSE			$2,3 \times 10^{-3}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C ≈ 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0577	0,0035	0,0058	65,5
0,6026	0,0240	0,0483	42,1
1,3077	0,0563	0,0836	30,4
2,0385	0,0904	0,1086	20,2
2,7692	0,1172	0,1270	8,4
3,7179	0,1346	0,1449	7,6
4,6154	0,1538	0,1577	2,5
5,7436	0,1615	0,1702	5,4
6,6154	0,1823	0,1779	2,3
7,8462	0,1846	0,1868	1,2
8,9744	0,1923	0,1934	0,6
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			15,5
Penyimpangan rata-rata model 1 (%)			9,2
SSE			$1,2 \times 10^{-3}$

**Tabel 5.14.** Nilai tetapan model 3 untuk bensena

	Abu layang dengan kadar		
	$(Si+Al)/C \approx 90$	$(Si+Al)/C \approx 2$	$(Si+Al)/C \approx 0,5$
kadar Si+Al (%)	36,7500	31,6900	22,9000
kadar C (%)	0,4200	16,4400	46,1500
$C_{\mu m1}$ (mmol/g)	0,1596	0,1965	0,2008
$C_{\mu m2}$ (mmol/g)	0,1319	0,0965	0,0937
$C_{\mu m2}/C_{\mu m1}$	1,2104	2,0363	2,1435
$C_{\mu m1} + C_{\mu m2}$	0,2915	0,2930	0,2945
$K_{L1}$ (L/mmol)	0,6744	1,1157	3,7432
$K_{L2}$ (L/mmol)	0,6668	0,6516	0,6422
$K_{L2}/K_{L1}$	1,0114	1,7122	3,7432
$K_{L1} + K_{L2}$	1,3412	1,7673	4,3854
Penyimpangan rata-rata (%)	15,5	7,0	5,0

Perbandingan nilai tetapan berdasarkan model 1 dan model 3 untuk ion Pb(II), metil violet dan bensena pada abu layang dengan kadar  $[Si+Al] \approx 0,5$ ,  $[Si+Al] \approx 2$ , dan  $[Si+Al] \approx 90$ , tersaji pada Tabel 5.15, 5.16 dan 5.17. Berdasarkan Tabel 5.15, 5.16 dan 5.17 tersebut terlihat bahwa secara umum, nilai tetapan  $C_{\mu m2}$  lebih besar dari  $C_{\mu m1}$  untuk ion Pb(II) dan metal violet, namun untuk bensena, nilai  $C_{\mu m1}$  lebih besar dari  $C_{\mu m2}$ . Hal ini menunjukkan bahwa pada adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet, situs aktif  $SiO_2-Al_2O_3$  yang lebih berperan, sedangkan pada adsorpsi bensena, karbon yang lebih berperan, sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya.

**Tabel 5.15.** Nilai tetapan model 1 dan model 3 untuk ion Pb(II), metil violet dan bensena pada abu layang dengan kadar  $[Si+Al] \approx 0,5$ 

Tetapan	ion Pb(II)		metil violet		bensena	
	model 1	model 3	model 1	model 3	model 1	model 3
$C_{\mu m}$ (mmol/g)	0,0269	-	0,0092	-	0,3423	-
$K_L$ (L/mmol)	0,6102	-	1,6749	-	2,8860	-
$C_{\mu m1}$ (mmol/g)	-	0,0159	-	0,0277	-	0,2008
$C_{\mu m2}$ (mmol/g)	-	0,0453	-	0,0302	-	0,0937
$K_{L1}$ (L/mmol)	-	0,0625	-	0,0470	-	3,7432
$K_{L2}$ (L/mmol)	-	0,3380	-	1,2432	-	0,6422

**Tabel 5.16.** Nilai tetapan model 1 dan model 3 untuk ion Pb(II), metil violet dan bensena pada abu layang dengan kadar [Si+Al]  $\approx$  2

Tetapan		ion Pb(II)		metil violet		bensena	
		model 1	model 3	model 1	model 3	model 1	model 3
$C_{\mu m}$	(mmol/g)	0,1012	-	0,0500	-	0,3398	-
$K_L$	(L/mmol)	4,1399	-	4,9665	-	0,9259	-
$C_{\mu m1}$	(mmol/g)	-	0,0125	-	0,0223	-	0,1965
$C_{\mu m2}$	(mmol/g)	-	0,1055	-	0,0492	-	0,0965
$K_{L1}$	(L/mmol)	-	0,0509	-	0,0390	-	1,1157
$K_{L2}$	(L/mmol)	-	2,2861	-	3,1055	-	0,6516

**Tabel 5.17.** Nilai tetapan model 1 dan model 3 untuk ion Pb(II), metil violet dan bensena pada abu layang dengan kadar [Si+Al]  $\approx$  90

Tetapan		ion Pb(II)		metil violet		bensena	
		model 1	model 3	model 1	model 3	model 1	model 3
$C_{\mu m}$	(mmol/g)	0,0768	-	0,0183	-	0,2753	-
$K_L$	(L/mmol)	1,1772	-	2,3716	-	0,2588	-
$C_{\mu m1}$	(mmol/g)	-	0,0101	-	0,0201	-	0,1596
$C_{\mu m2}$	(mmol/g)	-	0,1073	-	0,0501	-	0,1319
$K_{L1}$	(L/mmol)	-	0,0095	-	0,0250	-	0,6744
$K_{L2}$	(L/mmol)	-	0,7313	-	2,0709	-	0,6668

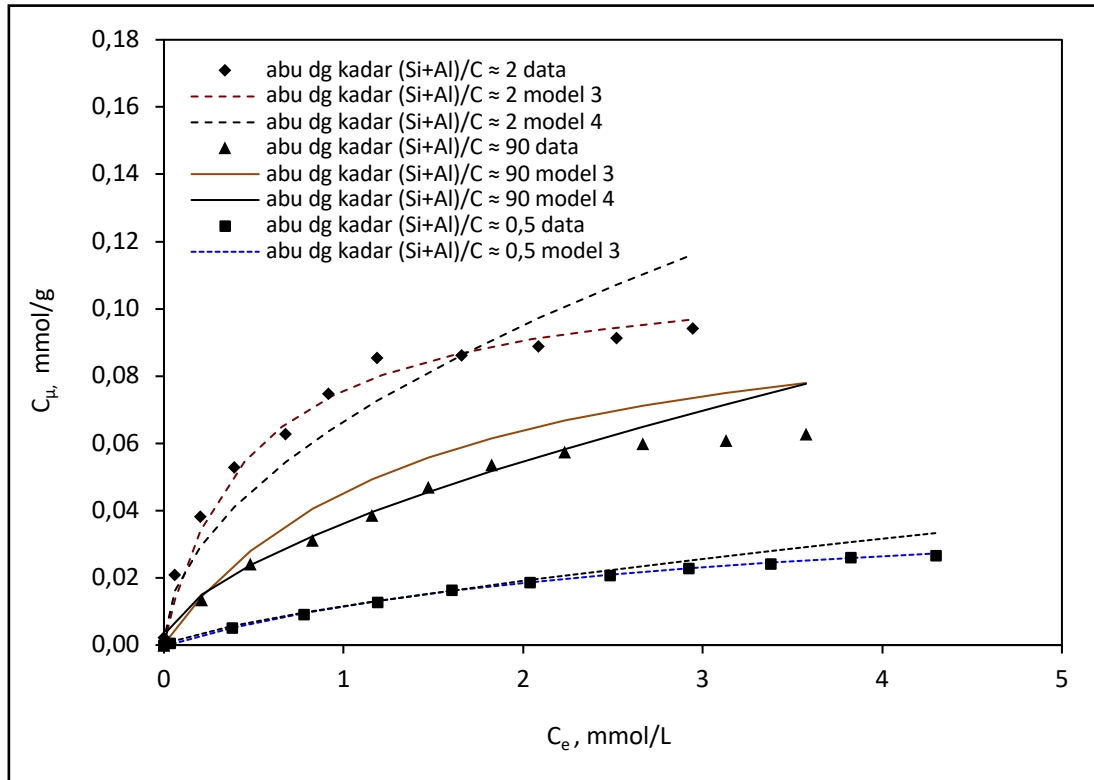
Nilai tetapan  $C_{\mu m2}$  pada adsorpsi metil violet secara umum lebih kecil daripada nilai tetapan  $C_{\mu m2}$  pada adsorpsi ion Pb(II). Hal ini karena ukuran molekul metil violet jauh lebih besar (diameter 11 nm) dari ukuran ion Pb(II) (diameter 0,12 nm), sehingga metil violet yang telah terjerap di permukaan abu layang dapat menutup akses molekul metil violet yang lain menuju situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> di permukaan abu layang. Namun demikian, ukuran metil violet yang lebih besar ini mengakibatkan afinitasnya menjadi lebih besar sehingga nilai tetapan  $K_{L2}$  untuk adsorpsi metil violet secara umum lebih besar dari nilai tetapan  $K_{L2}$  untuk adsorpsi ion Pb(II).

#### d. Verifikasi Terhadap Model *Dual Site Freundlich-Freundlich*

Situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan karbon pada model 4 diasumsikan sama-sama berpengaruh pada proses adsorpsi. Situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan karbon dianggap

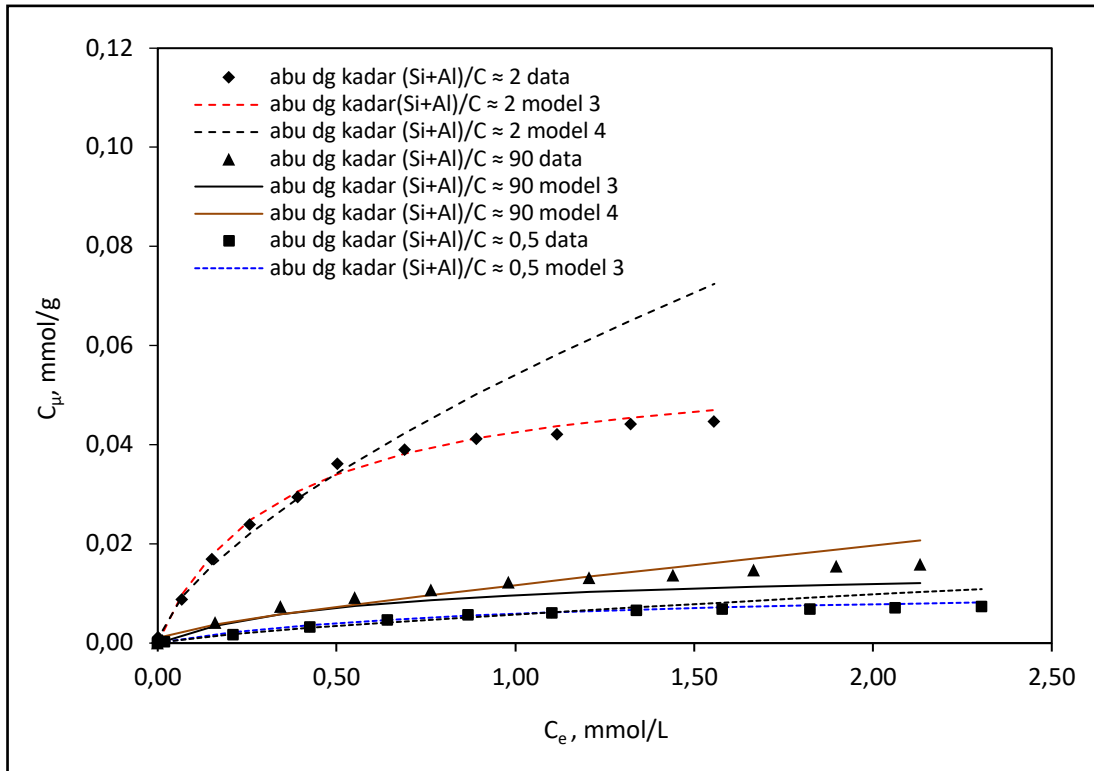
berada pada *patch* terpisah yang mempunyai tingkat energi berbeda. Masing-masing *patch* independen dan tidak ada interaksi di antara *patch*. Sementara, dalam *patch* yang sama, permukaan padatan diasumsikan mempunyai distribusi potensial adsorpsi yang mengikuti distribusi *exponential decay*. Model 4 ini ditunjukkan oleh Persamaan 5.41. Secara umum, model 4 tidak dapat menggambarkan ketiga proses adsorpsi dengan baik. Hal ini terlihat dari nilai penyimpangan rata-rata yang cukup besar sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 5.26, 5.27 dan 5.28 serta Tabel 5.18, 5.19 dan 5.20. Dengan demikian, asumsi model 2 yaitu adanya distribusi tingkat energi yang heterogen pada situs aktif maupun karbon kurang tepat.

Nilai tetapan  $K_{F1}$ ,  $K_{F2}$ ,  $n_1$  dan  $n_2$  tersaji pada Tabel 5.21, 5.22 dan 5.23. Meskipun model 4 tidak sesuai dengan proses adsorpsi yang terjadi, namun secara umum terlihat bahwa nilai tetapan  $K_{F2}$  lebih besar dari  $K_{F1}$  untuk adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet. Hal ini berarti, situs aktif  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  lebih berperan pada adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet. Sementara untuk bensena, nilai  $K_{F1}$  lebih besar dari  $K_{F2}$ , yang berarti karbon yang lebih berperan pada adsorpsi bensena.

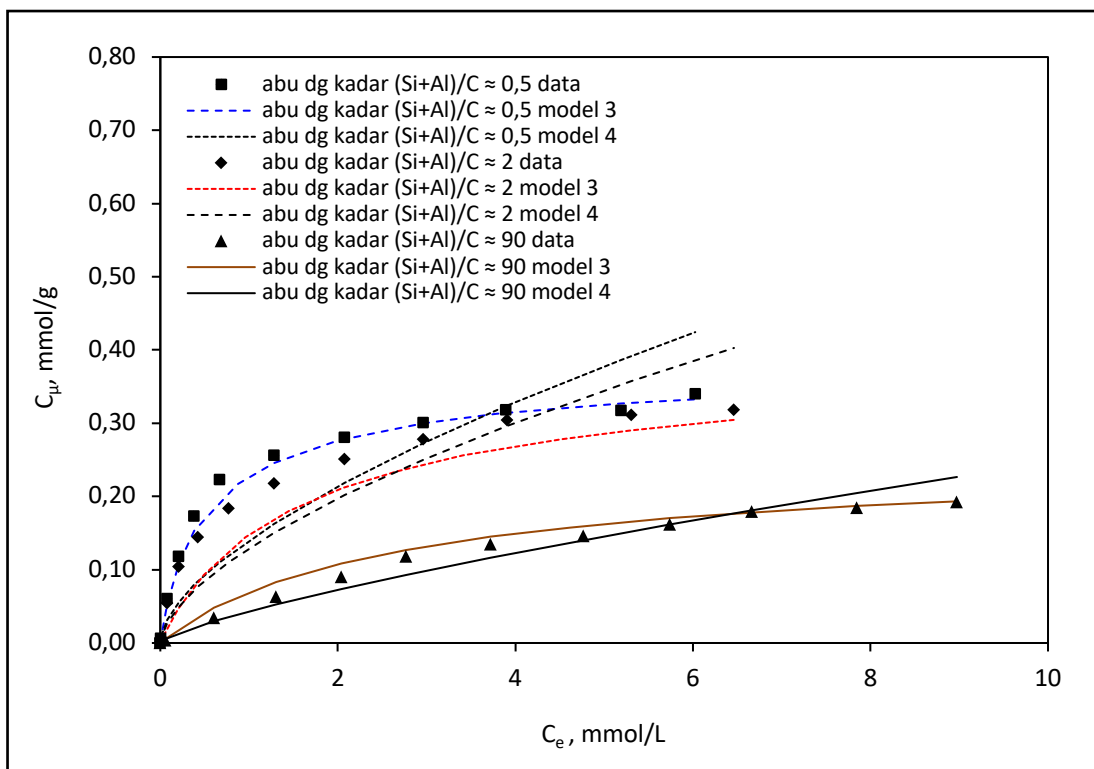


**Gambar 5.26.** Kurva hasil analisis model 3 dan 4 pada adsorpsi ion Pb(II)





Gambar 5.27. Kurva hasil analisis model 3 dan 4 pada adsorpsi metil violet



Gambar 5.28. Kurva hasil analisis model 3 dan 4 pada adsorpsi bensena

**Tabel 5.18.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 4 pada adsorpsi ion Pb(II)

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 4 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0357	0,0006	0,0010	64,9
0,3816	0,0051	0,0057	13,0
0,7826	0,0092	0,0096	5,1
1,1928	0,0128	0,0131	2,1
1,6058	0,0163	0,0163	0,4
2,0411	0,0187	0,0194	3,4
2,4841	0,0207	0,0223	7,8
2,9251	0,0228	0,0252	10,2
3,3816	0,0242	0,0280	15,8
3,8261	0,0261	0,0306	17,3
4,2995	0,0266	0,0333	25,4
Penyimpangan rata-rata model 4 (%)			13,8
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			7,1
SSE model 4			$9,0 \times 10^{-5}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0010	0,0024	0,0020	16,2
0,0628	0,0210	0,0162	23,1
0,2029	0,0382	0,0294	23,0
0,4493	0,0500	0,0411	22,3
0,6570	0,0638	0,0544	13,4
0,9420	0,0737	0,0637	15,0
1,2174	0,0841	0,0727	14,9
1,6232	0,0879	0,0863	0,1
2,0483	0,0908	0,0972	9,4
2,4348	0,0957	0,1072	17,4
2,9469	0,0942	0,1162	23,2
Penyimpangan rata-rata model 4 (%)			14,8
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			12,8
SSE model 4			$1,4 \times 10^{-3}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0188	0,0015	0,0041	178,2
0,2126	0,0135	0,0150	11,2
0,4831	0,0242	0,0238	1,3
0,8261	0,0312	0,0324	4,1
1,1594	0,0386	0,0395	2,2
1,4734	0,0471	0,0455	3,4
1,8261	0,0536	0,0517	3,6
2,2319	0,0575	0,0583	1,5
2,6667	0,0599	0,0650	8,4
3,1304	0,0609	0,0716	17,7
3,5749	0,0628	0,0777	23,7
Penyimpangan rata-rata model 4 (%)			21,3
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			16,4
SSE model 4			$3,8 \times 10^{-4}$

**Tabel 5.19.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 4 pada adsorpsi metil violet

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 4 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0199	0,0002	0,0003	34,2
0,2108	0,0017	0,0018	5,4
0,4265	0,0032	0,0031	3,8
0,6434	0,0046	0,0042	9,2
0,8676	0,0056	0,0052	7,4
1,1029	0,0061	0,0063	2,0
1,3382	0,0066	0,0072	9,3
1,5784	0,0069	0,0082	19,3
1,8235	0,0069	0,0091	32,9
2,0625	0,0072	0,0100	39,7
2,3039	0,0074	0,0109	48,0
Penyimpangan rata-rata model 4 (%)			17,6
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			7,8
SSE model 4			$2,8 \times 10^{-5}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0022	0,0011	0,0010	10,2
0,0686	0,0088	0,0093	5,6
0,1520	0,0169	0,0157	7,3
0,2574	0,0239	0,0221	7,3
0,3922	0,0294	0,0292	0,7
0,5025	0,0362	0,0344	4,9
0,6912	0,0390	0,0424	8,8
0,8922	0,0412	0,0502	21,9
1,1176	0,0422	0,0582	38,1
1,3235	0,0441	0,0651	47,6
1,5564	0,0447	0,0725	61,9
Penyimpangan rata-rata model 4 (%)			17,9
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			9,7
SSE model 4			$1,6 \times 10^{-4}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0135	0,0006	0,0012	124,9
0,1618	0,0042	0,0038	9,7
0,3431	0,0074	0,0058	21,1
0,5515	0,0092	0,0078	15,2
0,7647	0,0108	0,0097	10,2
0,9804	0,0123	0,0115	6,0
1,2059	0,0132	0,0134	1,1
1,4412	0,0137	0,0153	11,5
1,6667	0,0147	0,0171	16,5
1,8971	0,0154	0,0189	22,3
2,1324	0,0159	0,0207	30,0
Penyimpangan rata-rata model 4 (%)			22,5
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			22,3
SSE model 4			$4,9 \times 10^{-5}$

**Tabel 5.20.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 4 pada adsorpsi bensena

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 4 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0064	0,0061	0,0084	37,7
0,0769	0,0603	0,0316	47,5
0,2051	0,1179	0,0552	53,2
0,3846	0,1731	0,0795	54,1
0,8718	0,2128	0,1101	50,7
1,2821	0,2564	0,1631	36,4
2,0000	0,2846	0,2189	22,0
2,9615	0,3006	0,2725	9,4
3,7949	0,3231	0,3232	1,6
5,1923	0,3173	0,3866	21,8
6,0256	0,3397	0,4244	24,9
Penyimpangan rata-rata model 4 (%)			29,9
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			5,0
SSE model 4			$5,1 \times 10^{-3}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0167	0,0056	0,0061	9,5
0,2022	0,0540	0,0273	49,4
0,4887	0,1038	0,0495	52,3
0,9615	0,1442	0,0768	46,8
1,4482	0,1840	0,1104	40,0
2,0513	0,2179	0,1505	30,9
2,6677	0,2512	0,2018	19,7
3,4103	0,2782	0,2505	9,9
4,5154	0,3044	0,2966	2,5
5,3077	0,3115	0,3573	14,7
6,4615	0,3179	0,4028	26,7
Penyimpangan rata-rata model 4 (%)			25,2
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			7,0
SSE model 4			$3,0 \times 10^{-3}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0577	0,0035	0,0053	49,4
0,6026	0,0240	0,0297	12,6
1,3077	0,0563	0,0529	15,7
2,0385	0,0904	0,0739	18,2
2,7692	0,1172	0,0931	21,1
3,7179	0,1346	0,1162	13,6
4,6154	0,1538	0,1403	3,9
5,7436	0,1615	0,1616	0,0
6,6154	0,1823	0,1809	0,8
7,8462	0,1846	0,2047	10,9
8,9744	0,1923	0,2266	17,9
Penyimpangan rata-rata model 4 (%)			13,7
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			9,2
SSE model 4			$6,2 \times 10^{-3}$

**Tabel 5.21.** Nilai tetapan model 4 untuk ion Pb(II)

	Abu layang dengan kadar		
	$(Si+Al)/C \approx 90$	$(Si+Al)/C \approx 2$	$(Si+Al)/C \approx 0,5$
kadar Si+Al (%)	36,7500	31,6900	22,9000
kadar C (%)	0,4200	16,4400	46,1500
$K_{F1}$ (mmol/g)	0,0010	0,0100	0,0169
$K_{F2}$ (mmol/g)	0,0585	0,0397	0,0205
$n_1$ (g/L)	2,1979	2,0339	1,8019
$n_2$ (g/L)	1,1472	1,2115	1,4039

**Tabel 5.22.** Nilai tetapan model 4 untuk metil violet

	Abu layang dengan kadar		
	$(Si+Al)/C \approx 90$	$(Si+Al)/C \approx 2$	$(Si+Al)/C \approx 0,5$
kadar Si+Al (%)	36,7500	31,6900	22,9000
kadar C (%)	0,4200	16,4400	46,1500
$K_{F1}$ (mmol/g)	0,0022	0,0055	0,0097
$K_{F2}$ (mmol/g)	0,0320	0,0221	0,0198
$n_1$ (g/L)	2,7675	1,6664	1,4662
$n_2$ (g/L)	0,9678	1,2626	1,4263

**Tabel 5.23.** Nilai tetapan model 4 untuk bensena

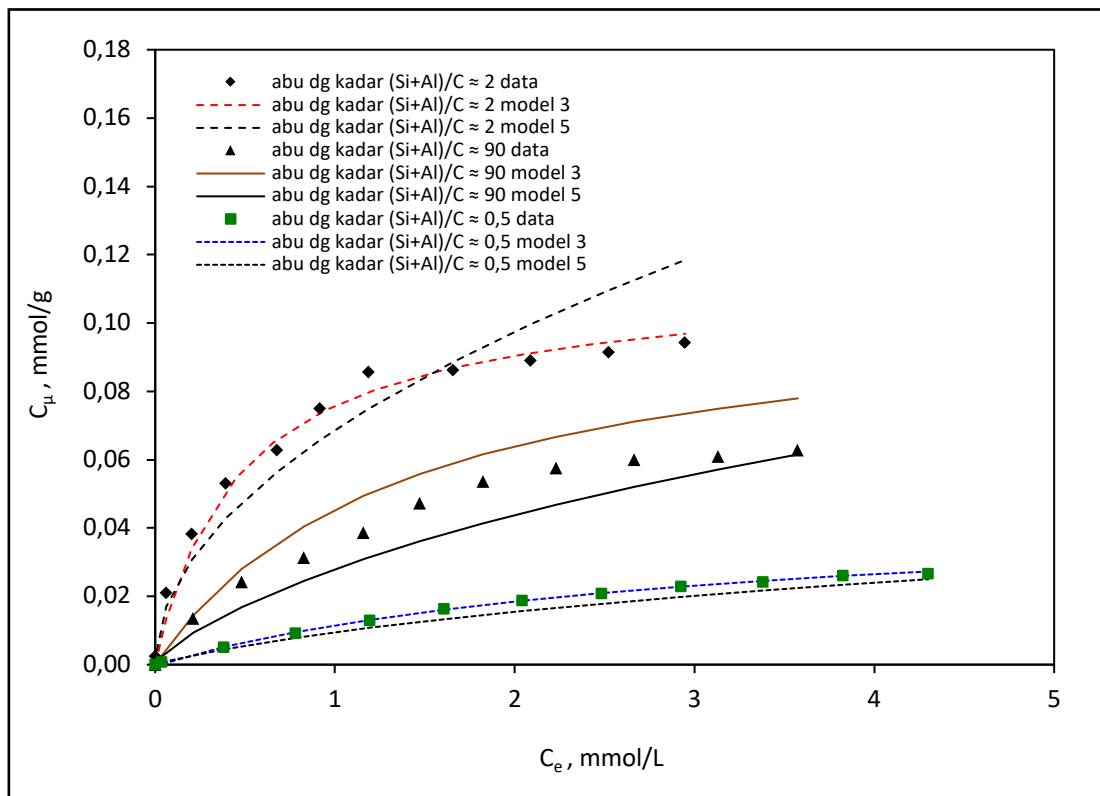
	Abu layang dengan kadar		
	$(Si+Al)/C \approx 90$	$(Si+Al)/C \approx 2$	$(Si+Al)/C \approx 0,5$
kadar Si+Al (%)	36,7500	31,6900	22,9000
kadar C (%)	0,4200	16,4400	46,1500
$K_{F1}$ (mmol/g)	0,0309	0,0747	0,0817
$K_{F2}$ (mmol/g)	0,0205	0,0197	0,0074
$n_1$ (g/L)	1,6092	1,3601	1,1621
$n_2$ (g/L)	1,7201	1,7561	2,6657

Sementara, nilai tetapan  $n_1$  dan  $n_2$  menunjukkan kecenderungan yang berbeda. Secara umum nilai  $n_1$  lebih besar dari  $n_2$  pada adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet namun nilai  $n_2$  lebih besar dari nilai  $n_1$  pada adsorpsi bensena. Sesuai dengan Persamaan (5.41), nilai  $K_F$  dan  $1/n$  yang semakin besar memberikan harga  $C_\mu$  yang juga semakin besar. Hal ini semakin menegaskan jika situs aktif yang lebih berperan pada adsorpsi ion adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet, sebaliknya karbon yang lebih berperan pada adsorpsi bensena.

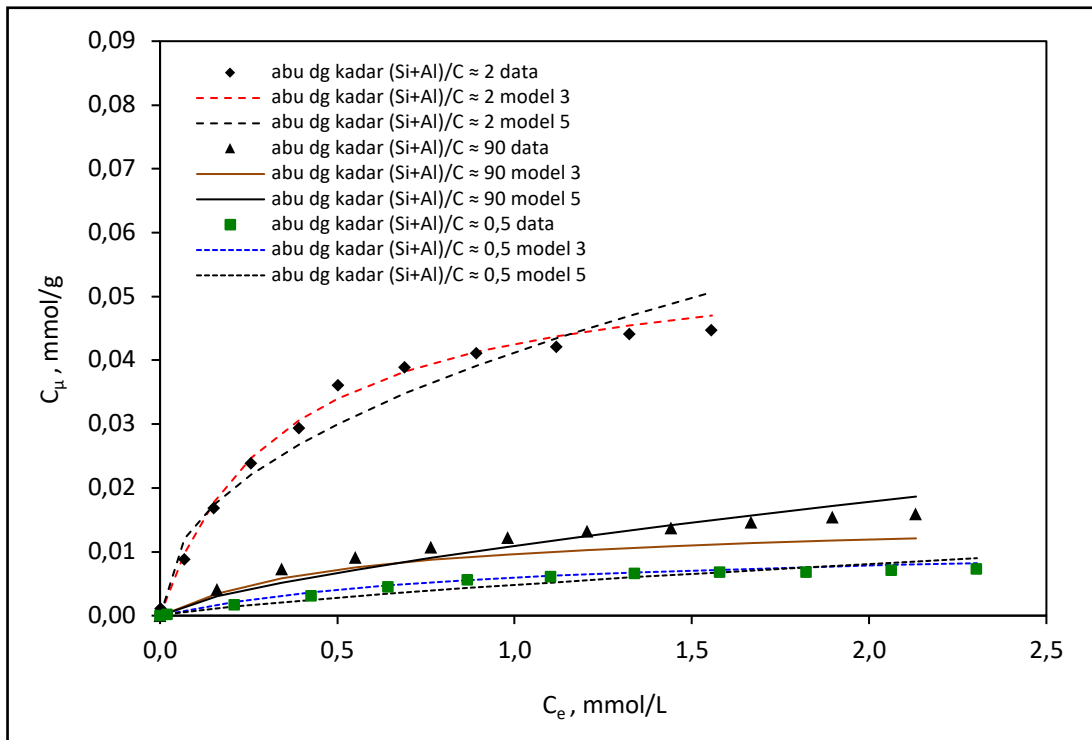
### e. Verifikasi Terhadap Model *Dual Site* Langmuir-Freundlich

Pada model ini, diasumsikan situs aktif  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  dan karbon sama-sama berpengaruh pada proses adsorpsi. Situs aktif dan karbon dianggap berada pada *patch* terpisah yang mempunyai tingkat energi berbeda. Masing-masing *patch* independen dan tidak ada interaksi diantara *patch*. Pada *patch* karbon, diasumsikan mempunyai distribusi energi homogen, dimana energi adsorpsi konstan di semua situs, satu molekul adsorbat hanya diadsorpsi oleh satu situs dan tidak ada interaksi diantara molekul adsorbat. Sementara, pada *patch* situs aktif, situs diasumsikan mempunyai distribusi energi heterogen. Model 5 ditunjukkan oleh Persamaan (5.45).

Secara umum, model 5 tidak dapat menggambarkan adsorpsi ion  $\text{Pb(II)}$  dan metil violet oleh abu layang dengan baik. Hal ini terlihat dari nilai penyimpangan rata-rata yang cukup besar, sebagaimana tersaji pada Gambar 5.29 dan 5.30 serta pada Tabel 5.24 dan 5.25, meskipun jika dibandingkan dengan model 4, penyimpangan rata-rata model 5 ini lebih kecil.



Gambar 5.29. Kurva hasil analisis model 3 dan 5 pada adsorpsi ion  $\text{Pb(II)}$



**Gambar 5.30.** Kurva hasil analisis model 3 dan 5 pada adsorpsi metil violet

Sementara, untuk adsorpsi bensena, model 5 mempunyai penyimpangan rata-rata yang lebih kecil dari model 3 dan 4, sebagaimana terlihat pada Tabel 5.26 dan Gambar 5.31. Namun, jika dibandingkan dengan model 1, tampak bahwa secara umum, model 1 masih lebih sesuai dengan data adsorpsi bensena. Nilai tetapan  $C_{\mu m1}$ ,  $K_{L1}$ ,  $K_{F2}$ , dan  $n_2$  tersaji pada Tabel 5.27, 5.28 dan 5.29.

Data pada Tabel 5.27, 5.28, dan 5.29 menunjukkan bahwa secara umum nilai tetapan  $K_{L1}$  dan  $C_{\mu m1}$  paling besar dimiliki oleh abu layang dengan kadar  $[\text{Si+Al}]/\text{C} \approx 0,5$ , yang mengandung karbon paling besar (46,15%). Sedangkan nilai tetapan  $K_{F2}$  paling besar dimiliki oleh abu layang dengan kadar  $[\text{Si+Al}]/\text{C} \approx 90$ , yang mempunyai jumlah situs aktif paling banyak.

**Tabel 5.24.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 5 pada adsorpsi ion Pb(II)

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 5 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0357	0,0006	0,0007	8,1
0,3816	0,0051	0,0045	10,9
0,7826	0,0092	0,0079	13,9
1,1928	0,0128	0,0108	15,9
1,6058	0,0163	0,0133	18,5
2,0411	0,0187	0,0157	16,3
2,4841	0,0207	0,0178	13,9
2,9251	0,0228	0,0198	13,3
3,3816	0,0242	0,0216	10,4
3,8261	0,0261	0,0233	10,6
4,2995	0,0266	0,0250	5,9
Penyimpangan rata-rata model 5 (%)			11,5
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			7,1
SSE model 4			$5,9 \times 10^{-5}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0010	0,0024	0,0021	10,4
0,0628	0,0210	0,0171	18,8
0,2029	0,0382	0,0307	19,4
0,4493	0,0500	0,0428	19,1
0,6570	0,0638	0,0564	10,2
0,9420	0,0737	0,0658	12,1
1,2174	0,0841	0,0750	12,3
1,6232	0,0879	0,0887	2,8
2,0483	0,0908	0,0996	12,0
2,4348	0,0957	0,1095	19,9
2,9469	0,0942	0,1184	25,7
Penyimpangan rata-rata model 5 (%)			13,6
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			12,8
SSE model 4			$1,4 \times 10^{-3}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0188	0,0015	0,0016	11,4
0,2126	0,0135	0,0093	31,2
0,4831	0,0242	0,0169	30,2
0,8261	0,0312	0,0246	21,1
1,1594	0,0386	0,0309	19,9
1,4734	0,0471	0,0362	23,2
1,8261	0,0536	0,0414	22,8
2,2319	0,0575	0,0468	18,5
2,6667	0,0599	0,0521	13,1
3,1304	0,0609	0,0571	6,2
3,5749	0,0628	0,0615	2,0
Penyimpangan rata-rata model 5 (%)			16,6
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			16,4
SSE model 4			$6,3 \times 10^{-4}$

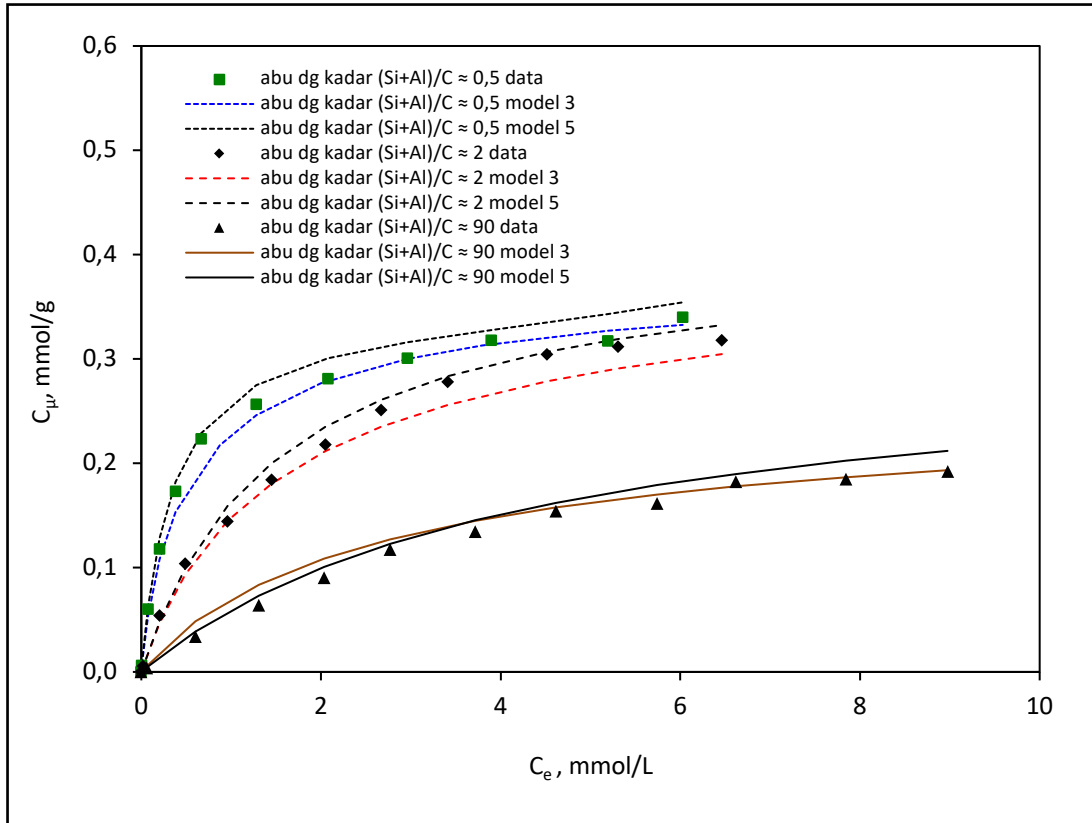


**Tabel 5.25.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 5 pada adsorpsi metil violet

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 5 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0199	0,0002	0,0003	34,2
0,2108	0,0017	0,0018	5,5
0,4265	0,0032	0,0031	3,8
0,6434	0,0046	0,0042	9,2
0,8676	0,0056	0,0052	7,4
1,1029	0,0061	0,0063	2,0
1,3382	0,0066	0,0072	9,3
1,5784	0,0069	0,0082	19,3
1,8235	0,0069	0,0091	32,9
2,0625	0,0072	0,0100	39,7
2,3039	0,0074	0,0109	48,0
Penyimpangan rata-rata model 5 (%)			17,6
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			7,8
SSE model 4			$2,8 \times 10^{-6}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0022	0,0011	0,0010	10,2
0,0686	0,0088	0,0093	5,6
0,1520	0,0169	0,0157	7,3
0,2574	0,0239	0,0221	7,4
0,3922	0,0294	0,0292	0,7
0,5025	0,0362	0,0344	4,9
0,6912	0,0390	0,0424	8,8
0,8922	0,0412	0,0502	21,9
1,1176	0,0422	0,0582	38,1
1,3235	0,0441	0,0651	47,6
1,5564	0,0447	0,0725	61,9
Penyimpangan rata-rata model 5 (%)			17,9
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			9,7
SSE model 4			$1,6 \times 10^{-4}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0135	0,0006	0,0012	124,9
0,1618	0,0042	0,0038	8,7
0,3431	0,0074	0,0058	21,1
0,5515	0,0092	0,0078	15,2
0,7647	0,0108	0,0097	10,2
0,9804	0,0123	0,0115	6,0
1,2059	0,0132	0,0134	1,1
1,4412	0,0137	0,0153	11,3
1,6667	0,0147	0,0171	16,1
1,8971	0,0154	0,0189	22,3
2,1324	0,0159	0,0207	30,0
Penyimpangan rata-rata model 5 (%)			22,3
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			22,3
SSE model 4			$4,9 \times 10^{-5}$

**Tabel 5.26.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 5 pada adsorpsi bensena

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 5 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0064	0,0061	0,0062	2,1
0,0769	0,0603	0,0625	3,6
0,2051	0,1179	0,1285	8,9
0,3846	0,1731	0,1825	5,4
0,6667	0,2231	0,2291	2,7
1,2821	0,2564	0,2751	7,3
2,0769	0,2808	0,3007	7,1
2,9615	0,3006	0,3160	5,1
3,8974	0,3179	0,3276	3,0
5,1923	0,3173	0,3428	8,0
6,0256	0,3397	0,3542	4,3
Penyimpangan rata-rata model 5 (%)			4,8
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			5,0
SSE model 5			$2,4 \times 10^{-3}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0167	0,0056	0,0044	20,4
0,2022	0,0540	0,0481	10,9
0,4887	0,1038	0,0996	3,9
0,9615	0,1442	0,1587	10,0
1,4482	0,1840	0,1998	8,6
2,0513	0,2179	0,2353	7,9
2,6677	0,2512	0,2610	3,9
3,4103	0,2782	0,2835	1,9
4,5154	0,3044	0,3068	0,8
5,3077	0,3115	0,3190	2,4
6,4615	0,3179	0,3324	4,6
Penyimpangan rata-rata model 5 (%)			6,3
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			7,0
SSE model 5			$1,9 \times 10^{-3}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0577	0,0035	0,0044	23,5
0,6026	0,0240	0,0388	14,2
1,3077	0,0563	0,0733	14,3
2,0385	0,0904	0,1009	11,6
2,7692	0,1172	0,1228	4,8
3,7179	0,1346	0,1453	7,9
4,6154	0,1538	0,1622	5,4
5,7436	0,1615	0,1791	10,9
6,6154	0,1823	0,1899	4,3
7,8462	0,1846	0,2024	9,6
8,9744	0,1923	0,2119	10,2
Penyimpangan rata-rata model 5 (%)			9,7
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			15,5
SSE model 5			$1,5 \times 10^{-3}$



**Gambar 5.31.** Kurva hasil analisis model 3 dan 5 pada adsorpsi bensena

**Tabel 5.27.** Nilai tetapan model 5 untuk ion Pb(II)

	Abu layang dengan kadar		
	$(Si+Al)/C \approx 90$	$(Si+Al)/C \approx 2$	$(Si+Al)/C \approx 0,5$
kadar Si+Al (%)	36,7500	31,6900	22,9000
kadar C (%)	0,4200	16,4400	46,1500
$K_{L1}$ (L/mmol)	0,0550	0,2079	0,2918
$C_{\mu 1}$ (mmol/g)	0,0431	0,0585	0,0628
$K_{F2}$ (mmol/g)	0,0674	0,0398	0,0328
$n_2$ (g/L)	1,4196	1,5804	2,0066

**Tabel 5.28.** Nilai tetapan model 5 untuk metil violet

	Abu layang dengan kadar		
	$(Si+Al)/C \approx 90$	$(Si+Al)/C \approx 2$	$(Si+Al)/C \approx 0,5$
kadar Si+Al (%)	36,7500	31,6900	22,9000
kadar C (%)	0,4200	16,4400	46,1500
$K_{L1}$ (L/mmol)	0,0109	0,1211	0,1919
$C_{\mu 1}$ (mmol/g)	0,0130	0,0195	0,1010
$K_{F2}$ (mmol/g)	0,0397	0,0108	0,0027
$n_2$ (g/L)	1,4284	1,4754	2,2351

**Tabel 5.29.** Nilai tetapan model 5 untuk bensena

	Abu layang dengan kadar		
	$(Si+Al)/C \approx 90$	$(Si+Al)/C \approx 2$	$(Si+Al)/C \approx 0,5$
kadar Si+Al (%)	36,7500	31,6900	22,9000
kadar C (%)	0,4200	16,4400	46,1500
$K_{L1}$ (L/mmol)	0,1001	1,4869	1,5118
$C_{\mu m1}$ (mmol/g)	0,0352	0,3389	0,5235
$K_{F2}$ (mmol/g)	0,0658	0,0423	0,0118
$n_2$ (g/L)	1,4552	1,6018	1,7940

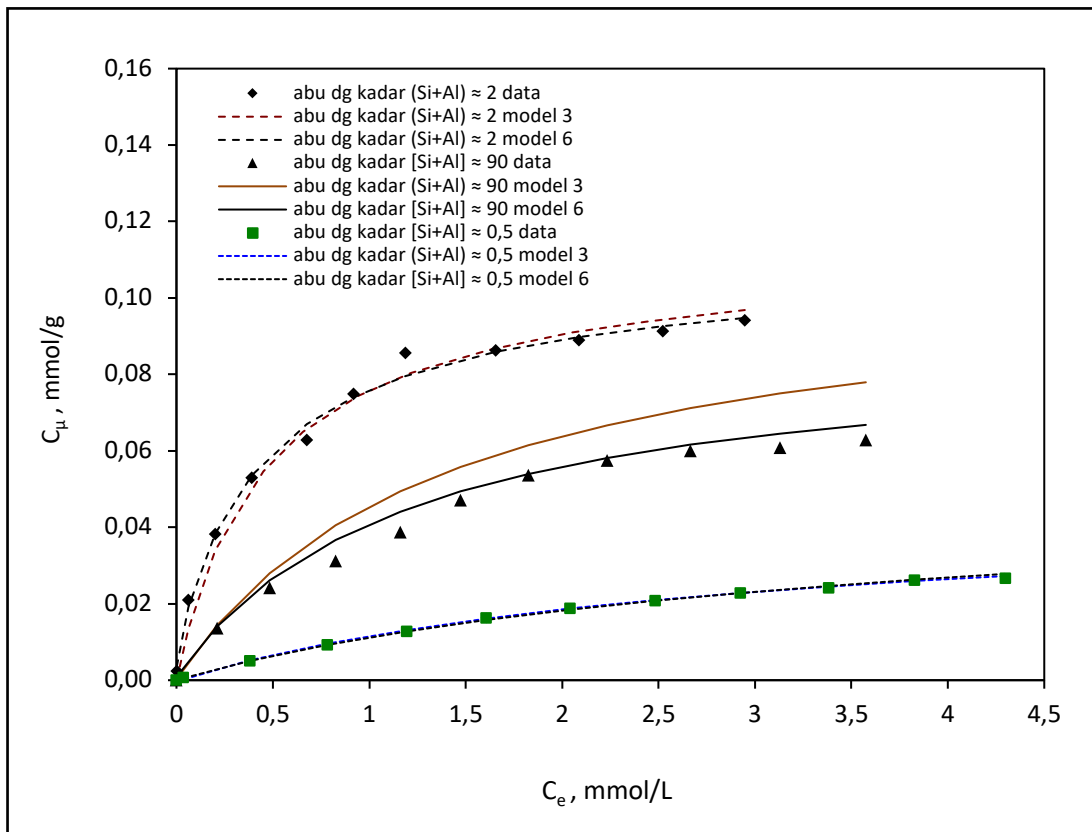
#### f. Verifikasi Terhadap Model *Dual Site Freundlich-Langmuir*

Pada model ini, diasumsikan situs aktif  $SiO_2-Al_2O_3$  dan karbon sama-sama berpengaruh pada proses adsorpsi. Situs aktif dan karbon dianggap berada pada *patch* terpisah yang mempunyai tingkat energi berbeda. Masing-masing *patch* independen dan tidak ada interaksi diantara *patch*. Pada *patch* situs aktif, situs diasumsikan mempunyai distribusi energi homogen, dimana energi adsorpsi konstan di semua situs, satu molekul adsorbat hanya diadsorpsi oleh satu situs dan tidak ada interaksi diantara molekul adsorbat. Sementara, pada *patch* karbon, diasumsikan mempunyai distribusi energi heterogen. Model 6 ditunjukkan oleh Persamaan (5.48).

##### 1. Adsorpsi ion Pb(II)

Perbandingan nilai  $C_{\mu}$  data dengan  $C_{\mu}$  model 6 untuk adsorpsi ion Pb(II) ditunjukkan oleh Gambar 5.32 dan Tabel 5.30, sedangkan nilai tetapan  $K_{F1}$ ,  $n_1$ ,  $C_{\mu m2}$ , dan  $K_{L2}$  tersaji pada Tabel 5.31. Data pada Gambar 5.32 dan Tabel 5.30 tersebut menunjukkan bahwa model 6 dapat menggambarkan adsorpsi ion Pb(II) oleh abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 2$  dan  $[Si+Al]/C \approx 0,5$  lebih baik daripada model 1 dan model 3. Hal ini terlihat dari nilai penyimpangan rata-rata model 6 yang lebih kecil dari model 1 dan model 3 untuk abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 2$  dan  $[Si+Al]/C \approx 0,5$ . Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, meskipun adsorpsi ion Pb(II) cenderung terjadi di situs aktif  $:O:^{\ominus}$  pada  $SiO_2$  dan  $Al_2O_3$ , ada sebagian kecil ion Pb(II) yang juga terjebak pada karbon. Abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 2$  dan  $[Si+Al]/C \approx 0,5$  mempunyai kandungan karbon yang cukup besar, yaitu

16,44 dan 46,14 %, sehingga kontribusi karbon dalam menyerap ion Pb(II) menjadi cukup besar. Hal ini sesuai dengan asumsi yang digunakan pada model 6, yaitu adanya kontribusi situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan karbon secara bersama (*dual site*) dalam menyerap ion Pb(II). Sebaliknya, pada adsorpsi ion Pb(II) oleh abu layang dengan kadar [Si+Al]/C ≈ 90, terlihat jika model 1 masih lebih sesuai daripada model 6. Seperti telah dijelaskan sebelumnya, abu layang dengan kadar [Si+Al]/C ≈ 90 mengandung karbon sebesar 0,42% sehingga kontribusi karbon dalam menyerap adsorbat sangat kecil. Adsorpsi dominan terjadi di situs aktif oksida, dan hal ini sesuai dengan asumsi yang digunakan pada model 1. Penyimpangan rata-rata model 6 yang lebih kecil dibandingkan model 3 menunjukkan kompleksnya mekanisme adsorpsi yang terjadi di karbon, yang bisa terjadi melalui gaya van der Waals atau interaksi dipol-dipol akibat adanya gugus fungsi pada karbon, dimana hal ini sesuai dengan asumsi model 6.



**Gambar 5.32.** Kurva hasil analisis model 3 dan 6 pada adsorpsi ion Pb(II)

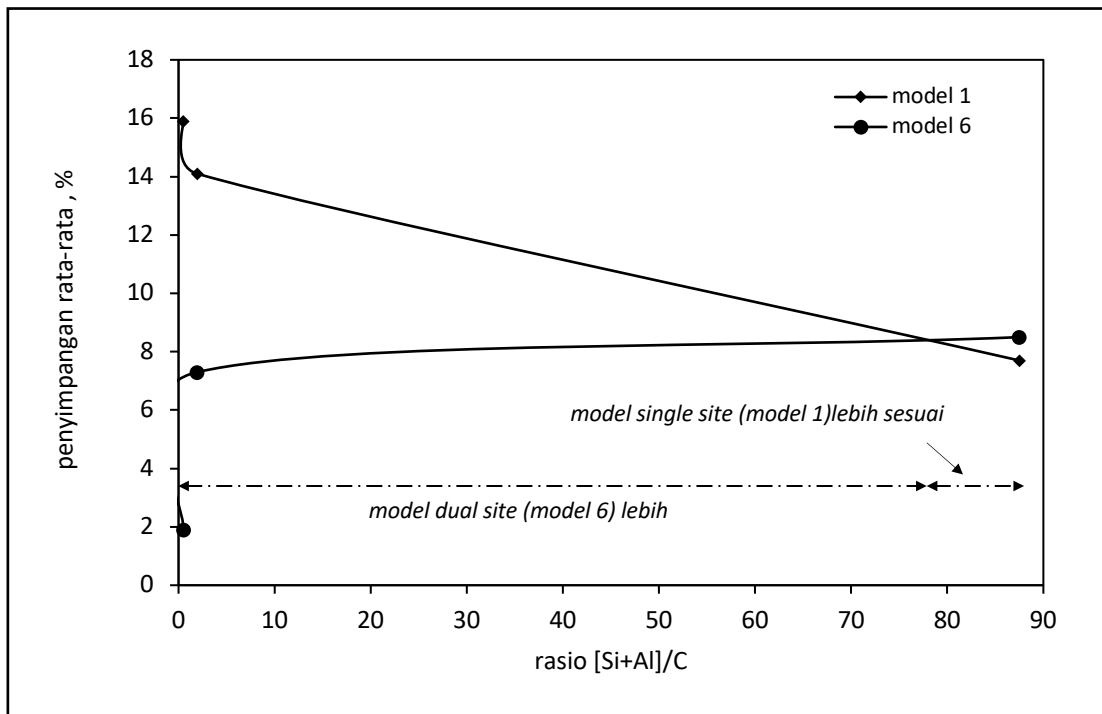
**Tabel 5.30.** Nilai  $C_{\mu}$  data dan  $C_{\mu}$  model 6 pada adsorpsi ion Pb(II)

$C_e$ (mmol/L)	$C_{\mu}$ data (mmol/g)	$C_{\mu}$ model 6 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0357	0,0006	0,0006	8,6
0,3816	0,0051	0,0050	1,1
0,7826	0,0092	0,0092	0,2
1,1928	0,0128	0,0127	0,7
1,6058	0,0163	0,0157	3,6
2,0411	0,0187	0,0184	1,5
2,4841	0,0207	0,0208	0,3
2,9251	0,0228	0,0228	0,1
3,3816	0,0242	0,0247	2,2
3,8261	0,0261	0,0263	0,8
4,2995	0,0266	0,0278	4,7
Penyimpangan rata-rata model 6 (%)			1,9
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			7,1
SSE model 6			$2,0 \times 10^{-6}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0010	0,0024	0,0037	58,2
0,0628	0,0210	0,0191	9,0
0,2029	0,0382	0,0383	0,4
0,4493	0,0500	0,0536	1,4
0,6570	0,0638	0,0670	6,8
0,9420	0,0737	0,0741	1,0
1,2174	0,0841	0,0796	6,9
1,6232	0,0879	0,0859	0,4
2,0483	0,0908	0,0898	0,9
2,4348	0,0957	0,0926	1,4
2,9469	0,0942	0,0948	0,6
Penyimpangan rata-rata model 6 (%)			7,3
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			12,8
SSE model 6			$6,3 \times 10^{-5}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0188	0,0015	0,0020	37,9
0,2126	0,0135	0,0140	3,7
0,4831	0,0242	0,0261	7,9
0,8261	0,0312	0,0367	17,7
1,1594	0,0386	0,0441	14,0
1,4734	0,0471	0,0493	4,7
1,8261	0,0536	0,0540	0,6
2,2319	0,0575	0,0581	1,1
2,6667	0,0599	0,0616	2,7
3,1304	0,0609	0,0645	5,9
3,5749	0,0628	0,0668	6,3
Penyimpangan rata-rata model 6 (%)			8,5
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			16,4
SSE model 6			$1,02 \times 10^{-4}$

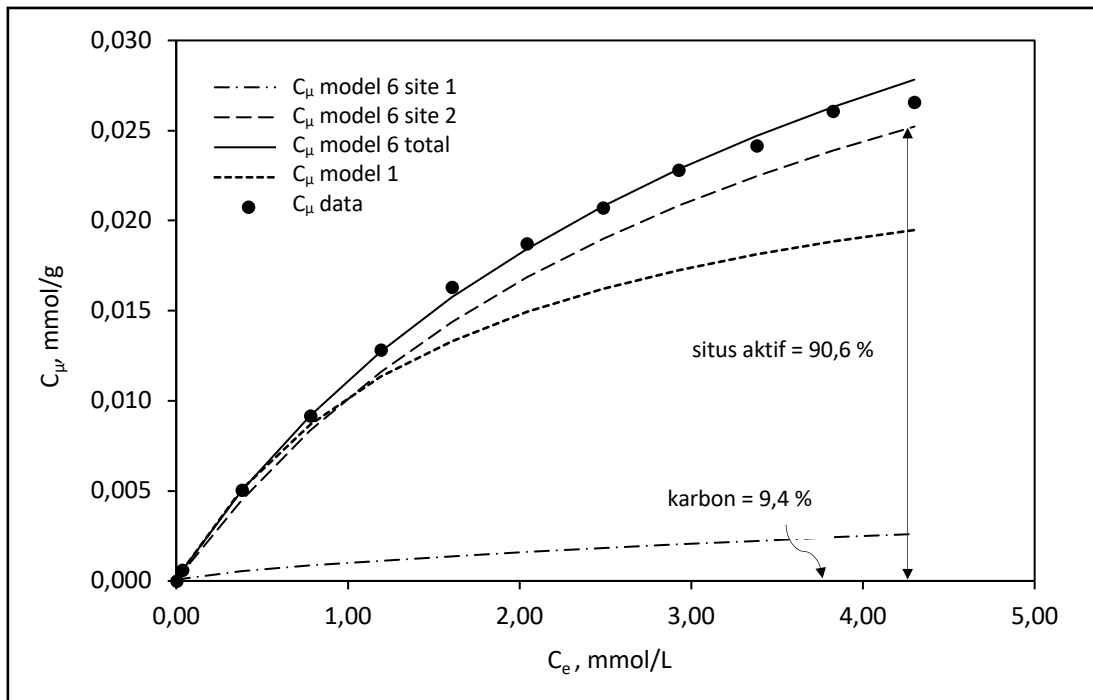
**Tabel 5.31.** Nilai tetapan model 6 untuk ion Pb(II)

	Abu layang dengan kadar		
	$[Si+Al]/C \approx 90$	$[Si+Al]/C \approx 2$	$[Si+Al]/C \approx 0,5$
kadar Si+Al (%)	36,7500	31,6900	22,9000
kadar C (%)	0,4200	16,4400	46,1500
$K_{F1}$ (mmol/g)	0,0008	0,0011	0,0018
$n_1$ (g/L)	9,2986	4,6275	1,5242
$C_{\mu m2}$ (mmol/g)	0,0904	0,0878	0,0459
$K_{L2}$ (L/mmol)	0,8303	2.2833	0,2841

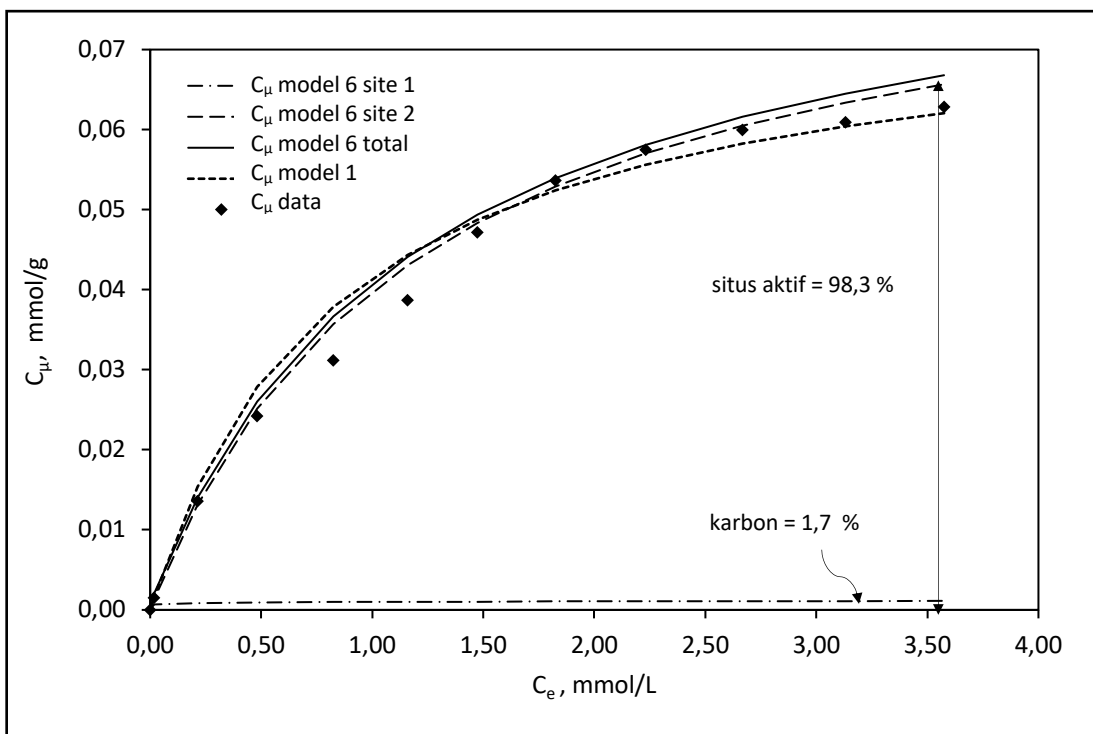
Hubungan rasio  $[Si+Al]/C$  dengan nilai penyimpangan rata-rata terhadap model 1 dan 6 tersaji pada Gambar 5.33. Data pada Gambar 5.33 tersebut memperlihatkan bahwa perpotongan kurva penyimpangan rata-rata model 1 dan model 6 terjadi pada rasio  $[Si-Al] / C = 78$ . Dengan demikian, jika nilai rasio  $[Si+Al]/C$  pada abu layang lebih besar dari 78 maka terjadi peralihan dari model isoterm *dual site* (model 6) ke model isoterm *single site* (model 1).



**Gambar 5.33.** Hubungan rasio  $[Si+Al]/C$  dengan penyimpangan rata-rata model 1 dan 6 pada adsorpsi ion Pb(II)



**Gambar 5.34.** Perbandingan ion Pb(II) terjerap pada situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan karbon berdasarkan model 1 dan 6 untuk abu layang dengan kadar [Si+Al]/C ≈ 0,5



**Gambar 5.35.** Perbandingan ion Pb(II) yang terjerap pada situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan karbon berdasarkan model 1 dan 6 untuk abu dengan kadar [Si+Al]/C ≈ 90



Sementara, perbandingan jumlah ion Pb(II) yang terjerap di situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan di karbon berdasarkan model 6 tersaji pada Gambar 5.34 dan 5.35. Berdasarkan kedua gambar tersebut terlihat, jika jumlah ion Pb(II) yang terjerap di karbon lebih besar (9,4%), maka model 6 lebih sesuai, sebaliknya jika jumlah ion Pb(II) yang terjerap di karbon lebih kecil (1,7%), maka model 1 lebih sesuai.

## 2. Adsorpsi metil violet

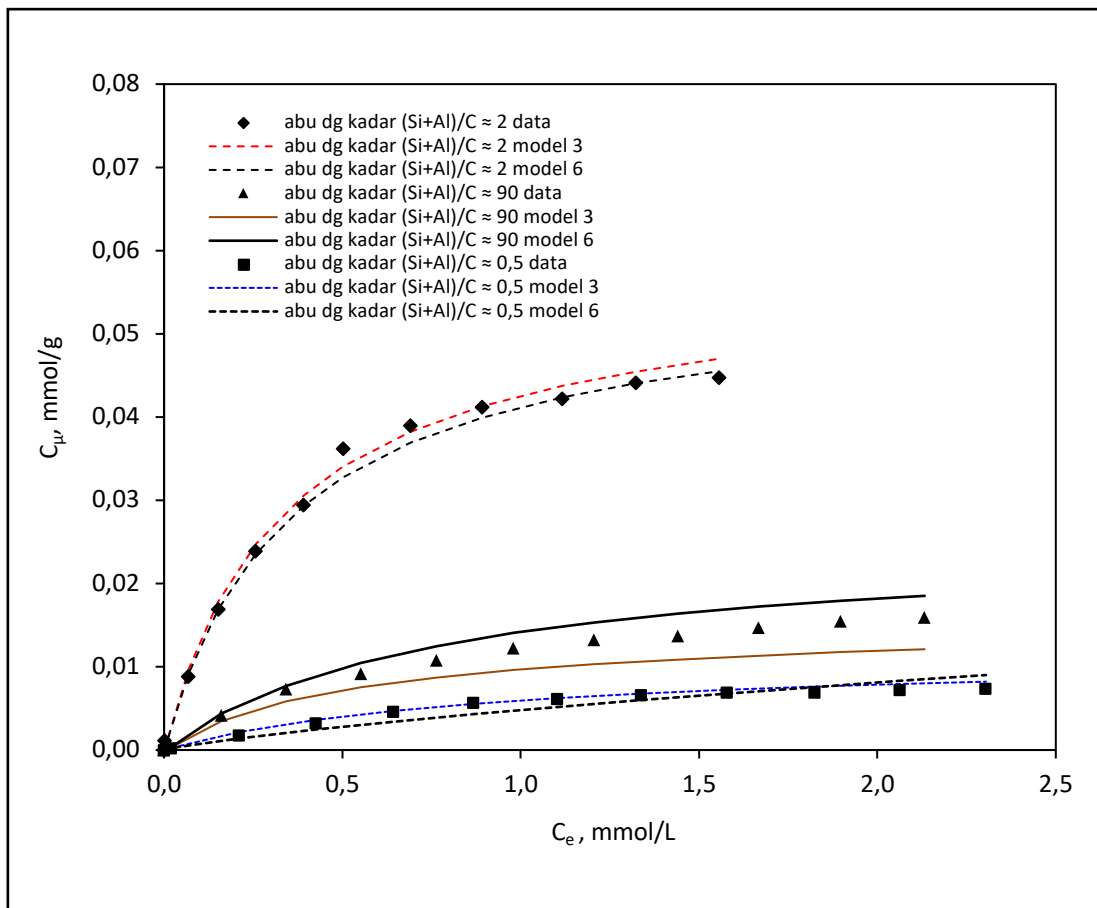
Perbandingan nilai  $C_{\mu}$  data dengan  $C_{\mu}$  model 6 untuk metil violet ditunjukkan oleh Tabel 5.32 dan Gambar 5.36, sedangkan nilai  $K_{F1}$ ,  $n_1$ ,  $C_{\mu m2}$ , dan  $K_{L2}$  tersaji pada Tabel 5.33. Dari Tabel 5.32 dan Gambar 5.36 tersebut terlihat bahwa model 6 lebih sesuai daripada model 1 untuk abu layang dengan kadar [Si+Al]/C  $\approx$  0,5 dan [Si+Al]/C  $\approx$  2. Hal ini terlihat dari nilai penyimpangan rata-rata model 6 yang lebih kecil dari model 1 untuk abu layang dengan kadar [Si+Al]/C  $\approx$  2 dan [Si+Al]/C  $\approx$  0,5. Hal ini berarti, ada sebagian kecil metil violet yang terjebak pada karbon, sehingga baik situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maupun karbon sama-sama memberi kontribusi pada adsorpsi metil violet. Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C  $\approx$  90 hanya mengandung karbon sebesar 0,42 % sehingga kontribusi karbon dalam menjerap adsorbat sangat kecil. Adsorpsi dominan terjadi di situs aktif, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dimana hal ini sesuai dengan asumsi yang digunakan pada model 1. Oleh karenanya, abu layang dengan kadar [Si+Al]/C  $\approx$  90 lebih sesuai dengan model 1 daripada model 6.

Jika dibandingkan dengan model 3, penyimpangan rata-rata model 6 terhadap data lebih kecil. Hal ini disebabkan oleh kompleksnya mekanisme adsorpsi yang terjadi di karbon, yang dapat terjadi melalui gaya van der Waals, interaksi dipol-dipol maupun ikatan hidrogen sebagai akibat adanya gugus fungsi pada karbon, dimana hal ini sesuai dengan asumsi pada model 6.

Hubungan rasio [Si+Al]/C dengan nilai penyimpangan rata-rata terhadap model 1 dan 6 tersaji pada Gambar 5.37. Data pada Gambar 5.37 tersebut memperlihatkan bahwa perpotongan kurva penyimpangan rata-rata model 1 dan model 6 terjadi pada rasio [Si+Al] / C = 27. Dengan demikian, jika nilai rasio [Si+Al]/C pada abu layang lebih besar dari 27 maka terjadi pergeseran dari model isoterm *dual site* (model 6) ke model isoterm *single site* (model 1).

**Tabel 5.32.** Nilai  $C_e$  data dan  $C_\mu$  model 6 pada adsorpsi metil violet

$C_e$ (mmol/L)	$C_\mu$ data (mmol/g)	$C_\mu$ model 6 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0199	0,0002	0,0002	0,4
0,2108	0,0017	0,0019	9,4
0,4265	0,0032	0,0032	0,0
0,6434	0,0046	0,0042	9,5
0,8676	0,0056	0,0049	12,5
1,1029	0,0061	0,0056	9,2
1,3382	0,0066	0,0061	8,2
1,5784	0,0069	0,0065	5,2
1,8235	0,0069	0,0069	0,0
2,0625	0,0072	0,0072	0,0
2,3039	0,0074	0,0074	0,0
Penyimpangan rata-rata model 6 (%)			4,6
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			7,8
SSE model 6			$1,5 \times 10^{-6}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0022	0,0011	0,0003	73,1
0,0686	0,0088	0,0092	4,8
0,1520	0,0169	0,0169	0,2
0,2574	0,0239	0,0236	1,1
0,3922	0,0294	0,0294	0,0
0,5025	0,0362	0,0328	9,3
0,6912	0,0390	0,0369	5,3
0,8922	0,0412	0,0400	2,9
1,1176	0,0422	0,0424	0,5
1,3235	0,0441	0,0441	0,1
1,5564	0,0447	0,0455	1,7
Penyimpangan rata-rata model 6 (%)			8,2
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			9,7
SSE model 6			$1,7 \times 10^{-5}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0135	0,0006	0,0002	63,7
0,1618	0,0042	0,0044	5,3
0,3431	0,0074	0,0077	4,9
0,5515	0,0092	0,0104	13,6
0,7647	0,0108	0,0125	15,7
0,9804	0,0123	0,0140	14,6
1,2059	0,0132	0,0153	15,8
1,4412	0,0137	0,0164	19,4
1,6667	0,0147	0,0172	17,1
1,8971	0,0154	0,0179	16,0
2,1324	0,0159	0,0185	16,3
Penyimpangan rata-rata model 6 (%)			16,8
Penyimpangan rata-rata model 3 (%)			22,3
SSE model 6			$3,9 \times 10^{-5}$



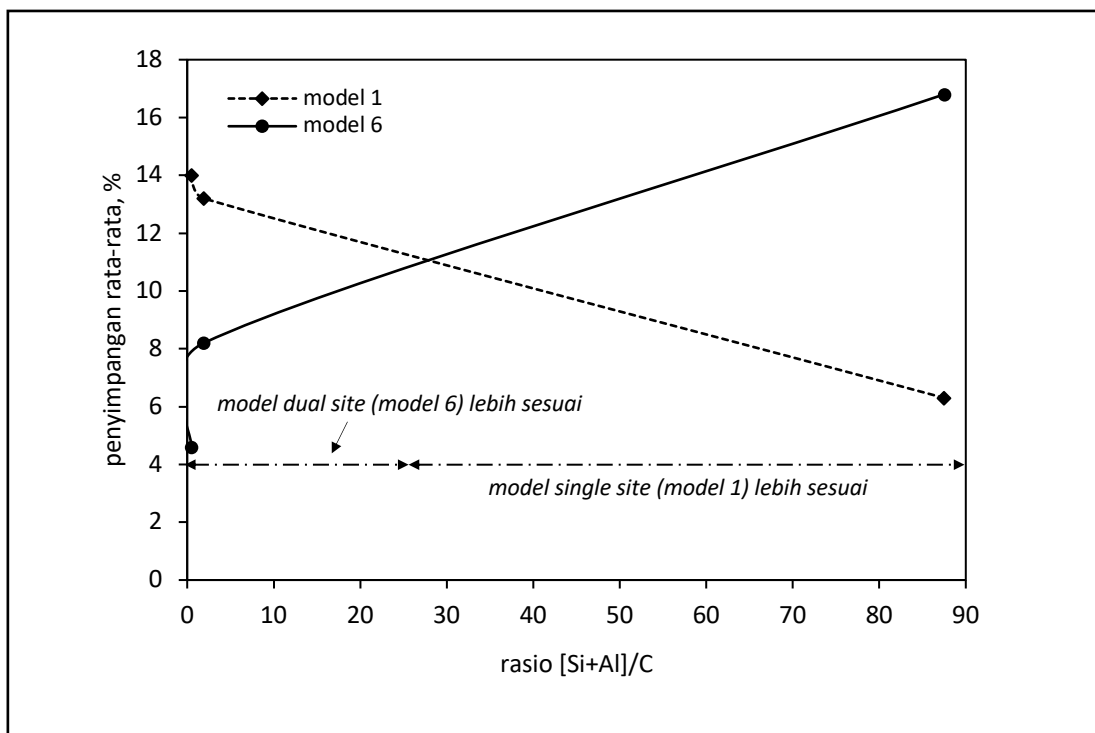
**Gambar 5.36.** Kurva hasil analisis model 3 dan 6 pada adsorpsi metil violet

**Tabel 5.33.** Nilai tetapan model 6 untuk metil violet

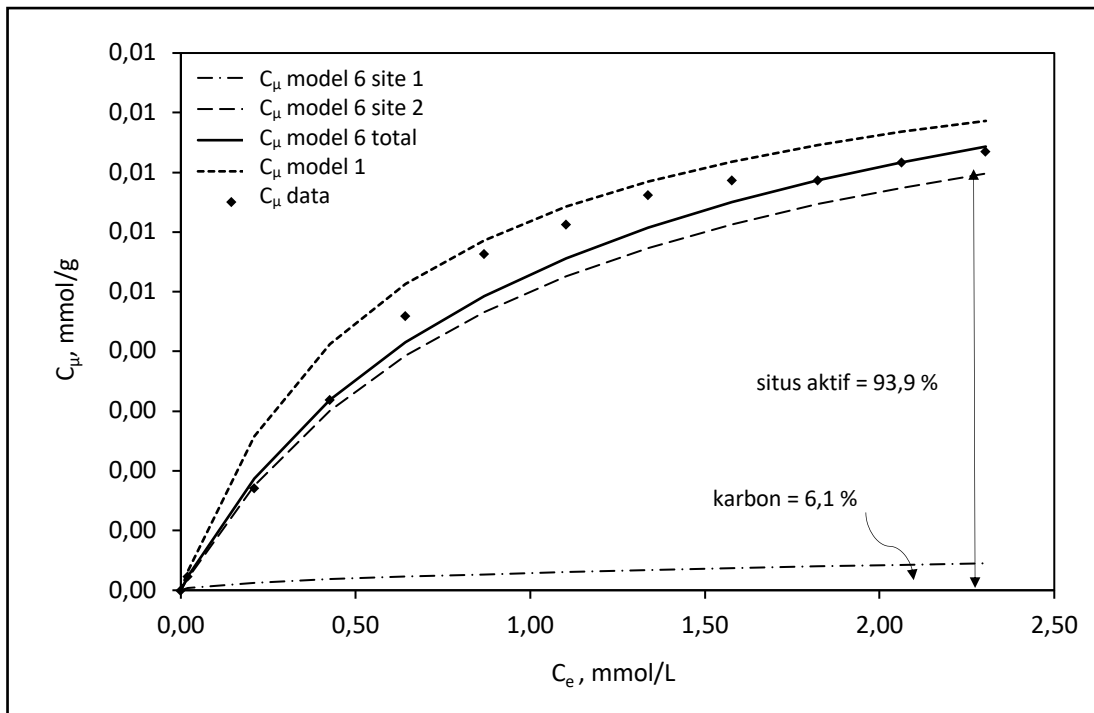
	Abu layang dengan kadar		
	$[Si+Al]/C \approx 90$	$[Si+Al]/C \approx 2$	$[Si+Al]/C \approx 0,5$
kadar Si+Al (%)	36,7500	31,6900	22,9000
kadar C (%)	0,4200	16,4400	46,1500
$K_{F1}$ (mmol/g)	0,0002	0,0010	0,0063
$n_1$ (g/L)	4,9456	2,0362	1,8768
$C_{\mu m2}$ (mmol/g)	0,0904	0,0541	0,0099
$K_{L2}$ (L/mmol)	1,2426	2,9014	1,0082

Jika dibandingkan dengan adsorpsi ion Pb(II), terlihat bahwa peralihan model *dual site* (model 6) ke model *single site* (model 1) pada adsorpsi metil violet terjadi pada nilai rasio  $[Si+Al]/C$  yang lebih rendah, yaitu 27, sementara pada adsorpsi ion Pb(II) terjadi pada nilai rasio  $[Si+Al]/C$  78. Hal ini karena ukuran metil violet lebih besar daripada ukuran ion Pb(II), sehingga ion Pb(II) lebih mudah masuk dan

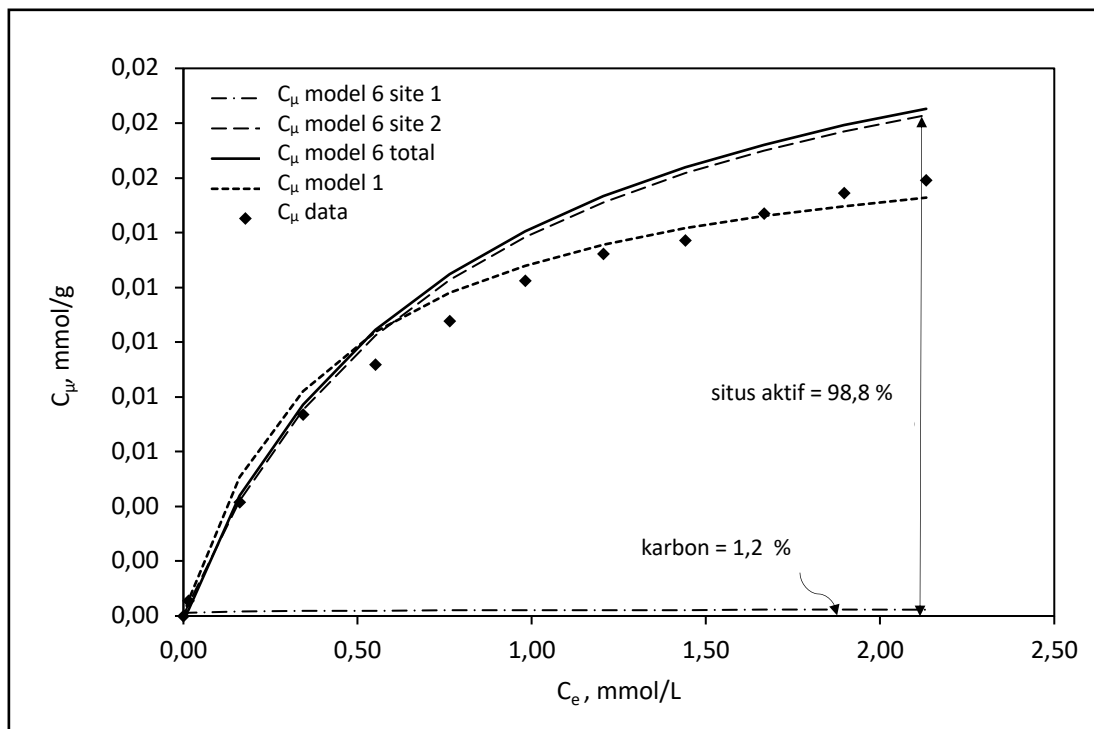
terjebak pada pori karbon. Sebaliknya metil violet yang ukurannya besar lebih sulit masuk ke dalam pori karbon, sehingga peran karbon dalam adsorpsi metil violet baru terlihat pada kadar karbon yang lebih tinggi atau pada abu layang dengan nilai rasio  $[Si+Al]/C$  yang lebih kecil. Perbandingan jumlah metil violet yang terjerap di situs aktif  $SiO_2-Al_2O_3$  dan di karbon berdasarkan model 6 tersaji pada Gambar 5.38 dan 5.39. Berdasarkan kedua gambar tersebut terlihat, jika jumlah metil violet terjerap di karbon lebih besar (6,1%) , maka model 6 lebih sesuai. Sebaliknya, jika jumlah metil violet terjerap di karbon lebih kecil (1,2%) maka model 1 lebih sesuai.



**Gambar 5.37.** Hubungan rasio  $[Si+Al]/C$  dengan penyimpangan rata-rata model 1 dan 6 pada adsorpsi metil violet



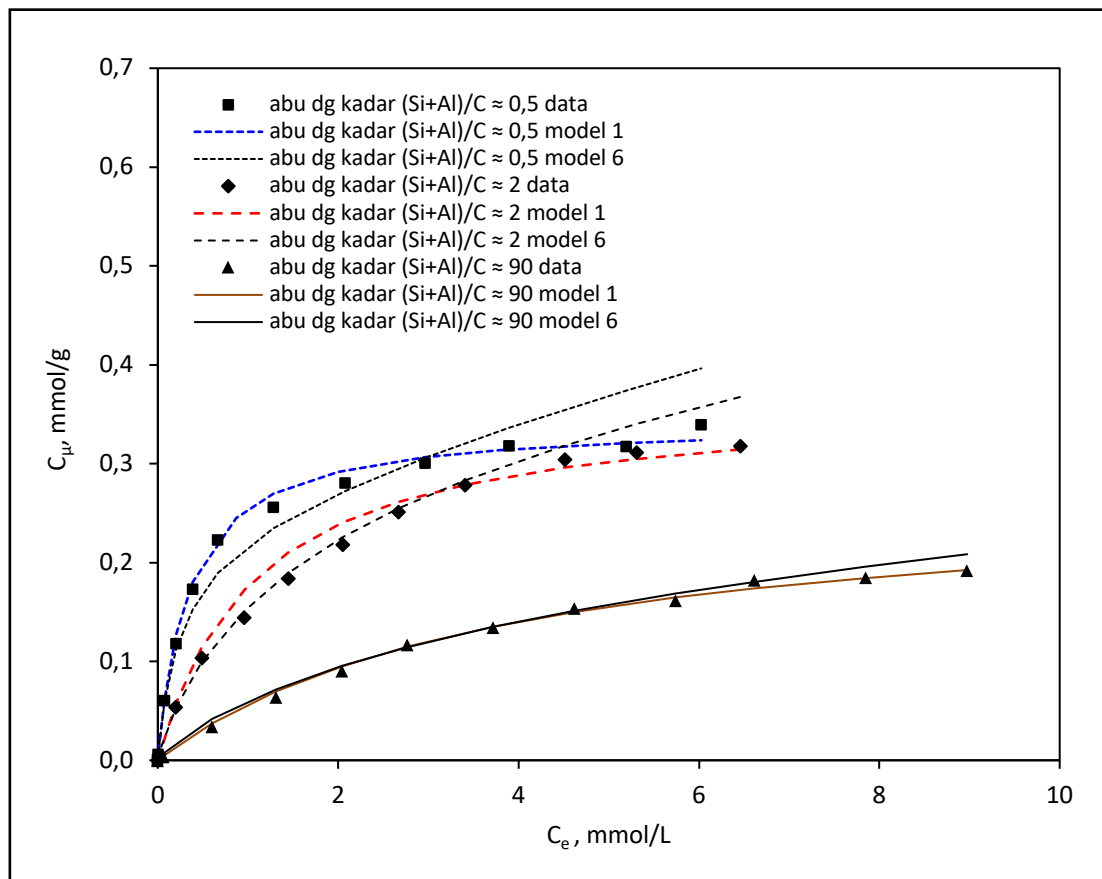
**Gambar 5.38.** Perbandingan metil violet terjerap pada situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan karbon berdasarkan model 1 dan 6 untuk abu layang dengan kadar [Si+Al]/C ≈ 0,5



**Gambar 5.39.** Perbandingan metil violet yang terjerap pada situs aktif SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan karbon berdasarkan model 1 dan 6 untuk abu dengan kadar [Si+Al]/C ≈ 90

### 3. Adsorpsi bensena

Perbandingan nilai  $C_{\mu}$  data dengan  $C_{\mu}$  model 6 untuk adsorpsi bensena terlihat pada Tabel 5.34 dan Gambar 5.40. Berdasarkan Tabel 5.34 dan Gambar 5.40 terlihat bahwa secara umum penyimpangan rata-rata model 6 lebih besar dari model 1. Hal ini menunjukkan bahwa pada adsorpsi bensena, model *single site* Langmuir (model 1) lebih sesuai karena bensena cenderung hanya terjerap pada karbon.



**Gambar 5.40.** Kurva hasil analisis model 1 dan 6 pada adsorpsi bensena

**Tabel 5.34.** Nilai  $C_\mu$  data dan  $C_\mu$  model 6 pada adsorpsi bensena

$C_e$ (mmol/L)	$C_\mu$ data (mmol/g)	$C_\mu$ model 6 (mmol/g)	Penyimpangan terhadap data (%)
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 0,5</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0064	0,0061	0,0069	13,2
0,0769	0,0603	0,0594	1,5
0,2051	0,1179	0,1123	4,8
0,3846	0,1731	0,1527	11,8
0,6667	0,2231	0,1892	15,2
1,2821	0,2564	0,2344	8,6
2,0769	0,2808	0,2725	2,9
2,9615	0,3006	0,3058	1,7
3,8974	0,3179	0,3363	5,8
5,1923	0,3173	0,3739	17,8
6,0256	0,3397	0,3964	16,7
Penyimpangan rata-rata model 6 (%)			8,3
Penyimpangan rata-rata model 1 (%)			4,2
SSE model 6			$8,9 \times 10^{-3}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 2</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0167	0,0056	0,0088	58,6
0,2022	0,0540	0,0537	0,6
0,4887	0,1038	0,0993	4,3
0,9615	0,1442	0,1513	4,9
1,4482	0,1840	0,1896	3,0
2,0513	0,2179	0,2255	3,5
2,6677	0,2512	0,2547	1,4
3,4103	0,2782	0,2835	1,9
4,5154	0,3044	0,3186	4,7
5,3077	0,3115	0,3400	9,1
6,4615	0,3179	0,3676	15,6
Penyimpangan rata-rata model 6 (%)			8,9
Penyimpangan rata-rata model 1 (%)			5,9
SSE model 6			$3,7 \times 10^{-3}$
<i>Abu layang dengan kadar [Si+Al]/C <math>\approx</math> 90</i>			
0,0000	0,0000	0,0000	0,0
0,0577	0,0035	0,0071	102,7
0,6026	0,0240	0,0417	22,8
1,3077	0,0563	0,0718	12,1
2,0385	0,0904	0,0954	5,6
2,7692	0,1172	0,1145	2,3
3,7179	0,1346	0,1348	0,1
4,6154	0,1538	0,1510	1,8
5,7436	0,1615	0,1686	4,4
6,6154	0,1823	0,1806	0,8
7,8462	0,1846	0,1958	6,1
8,9744	0,1923	0,2085	8,4
Penyimpangan rata-rata model 6 (%)			13,9
Penyimpangan rata-rata model 1 (%)			9,2
SSE model 6			$1,5 \times 10^{-3}$

Penyimpangan rata-rata  $C_{\mu}$  model 1-6 terhadap  $C_{\mu}$  data untuk adsorpsi ion Pb(II), metil violet dan bensen tersaji pada Tabel 5.35, 5.36 dan 5.37. Dari ketiga tabel tersebut terlihat bahwa untuk ion Pb(II), model 6 paling sesuai dengan data percobaan untuk abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 0,5$  dan  $[Si+Al]/C \approx 2$ . Hal ini terlihat dari penyimpangan rata-ratanya yang paling kecil dibandingkan dengan kelima model yang lain. Abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 0,5$  dan  $[Si+Al]/C \approx 2$  mengandung karbon cukup tinggi, dimana karbon ini ikut memberi kontribusi dalam penjerapan ion Pb(II), selain situs aktif  $:O:^{\ominus}$ . Oleh karena itu, *model dual site* lebih sesuai daripada model *single site*. Selain itu, adanya gugus fungsi pada karbon menyebabkan tingkat energi di permukaan karbon menjadi heterogen. Hal ini sesuai dengan asumsi yang digunakan pada model 6, sehingga model 6 paling sesuai dengan data percobaan.

**Tabel 5.35.** Penyimpangan rata-rata model 1-6 untuk adsorpsi ion Pb(II)

Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)	Abu layang dengan kadar		
	$[Si+Al]/C \approx 0,5$	$[Si+Al]/C \approx 2$	$[Si+Al]/C \approx 90$
Model 1	15,9	14,1	<b>7,7</b>
Model 2	44,4	23,6	32,0
Model 3	7,1	12,8	16,4
Model 4	13,8	14,8	21,3
Model 5	11,5	13,6	16,6
Model 6	<b>1,9</b>	<b>7,3</b>	8,5

**Tabel 5.36.** Penyimpangan rata-rata model 1-6 untuk adsorpsi metil violet

Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)	Abu layang dengan kadar		
	$[Si+Al]/C \approx 0,5$	$[Si+Al]/C \approx 2$	$[Si+Al]/C \approx 90$
Model 1	14,0	13,2	<b>6,3</b>
Model 2	53,6	30,5	43,4
Model 3	7,8	9,7	22,3
Model 4	17,6	17,9	22,5
Model 5	17,6	17,9	22,3
Model 6	<b>4,6</b>	<b>8,2</b>	16,8



**Tabel 5.37.** Penyimpangan rata-rata model 1-6 untuk adsorpsi bensena

Penyimpangan rata-rata terhadap data (%)	Abu layang dengan kadar		
	$[Si+Al]/C \approx 0,5$	$[Si+Al]/C \approx 2$	$[Si+Al]/C \approx 90$
Model 1	<b>4,2</b>	<b>5,9</b>	<b>9,2</b>
Model 2	33,8	22,6	30,1
Model 3	5,0	7,0	15,5
Model 4	29,9	25,2	13,7
Model 5	4,8	6,3	9,7
Model 6	8,3	8,9	13,9

Sementara, abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 90$  mengandung 0,42 % karbon. Akibatnya, adsorpsi ion Pb(II) sangat dominan terjadi pada situs aktif  $:O:^{\ominus}$ , sehingga model *single site* lebih sesuai. Interaksi yang terjadi antara situs aktif  $:O:^{\ominus}$  dengan ion Pb(II) merupakan interaksi elektrostatik dengan tingkat energi homogen. Hal ini sesuai dengan asumsi pada model 1, sehingga model 1 yang paling sesuai untuk abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 90$ .

Seperti halnya adsorpsi ion Pb(II), pada adsorpsi metil violet juga terlihat penyimpangan rata-rata model 6 paling kecil dibandingkan dengan kelima model yang lain untuk abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 0,5$  dan  $[Si+Al]/C \approx 2$ , meskipun perbedaannya dengan model 3 tidak signifikan. Namun, mengingat adanya peran karbon dalam penjerapan metil violet selain situs aktif  $:O:^{\ominus}$ , dimana interaksi antara karbon dengan metil violet sangat heterogen yang meliputi interaksi dipol-dipol, gaya Van der Waals dan ikatan hidrogen, maka asumsi model 6 dianggap yang paling sesuai dengan fenomena adsorpsi yang terjadi. Sementara untuk abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 90$ , terlihat bahwa penyimpangan rata-rata model 1 relatif lebih kecil daripada model 6. Hal ini karena abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 90$  hanya mengandung karbon sebesar 0,42% sehingga adsorpsi metil violet sangat dominan terjadi pada situs aktif  $:O:^{\ominus}$  dengan tingkat energi homogen.

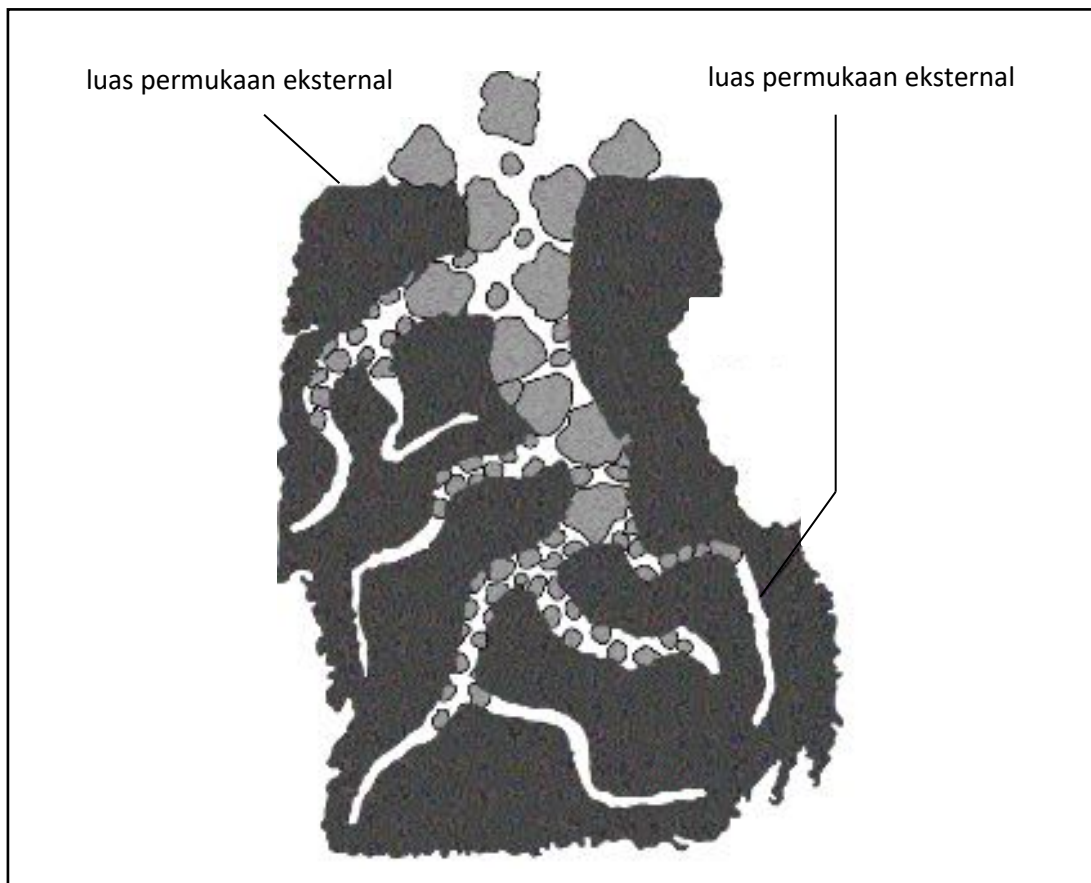
Adsorpsi bensena menunjukkan kecenderungan yang berbeda dengan adsorpsi ion Pb(II) dan metil violet, dimana penyimpangan rata-rata model 1 lebih kecil daripada penyimpangan rata-rata model 6 untuk abu layang dengan kadar  $[Si+Al]/C \approx 0,5$ ,  $[Si+Al]/C \approx 2$ , maupun  $[Si+Al]/C \approx 90$ . Bensena hanya terjerap di karbon melalui ikatan Van der Waals. Hal ini sesuai dengan asumsi model 1, sehingga model 1 paling sesuai untuk adsorpsi bensena.

## Pustaka

- Astuti, W., Wahyuni, E.T., Prasetya, A., Bendiyasa, I M. 2014. The Character of Dual Site Adsorbent on Coal Fly Ash Toward Benzene Adsorption. *European Journal of Sustainable Development*. 3(3) : 227-234.
- Do, D.D. 1998. *Adsorption Analysis : Equilibria and Kinetics*. Imperial College Press. London, England.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K. 2006. Removal of Orange-G and Senyawa organik Dyes by Adsorption onto Bagase Fly Ash – Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses. *Dyes and Pigments*. 69 : 210-223.
- Mohan, D., Singh, K.O., Singh, G., Kumar, K. 2002. Removal of Dyes from Waste Water using Fly Ash, A Low Cost Adsorbent. *Ind.Eng.Chem.Rcs*. 41 : 3688-3695.
- Montagnaro, F., Santoro, L. 2009. Reuse of Coal Combustion Ashes as Dyes and Heavy Metal Adsorbents : Effect of Sieving and Demineralization on Waste Properties and Adsorption Capacity. *Chemical Engineering Journal*. 150 : 174-180.
- Oscik, J., I.L. Cooper. 1982. *Adsorption*. Ellis Horwood Limited. England.
- Woolard, C.D., Petrus, K., Horst, M.V.D. 2000. The Use of a Modified Fly Ash as an Adsorbent for Lead. *Water SA*. 26(4) : 531 – 536.

**EKSTRUSI ABU LAYANG BATU BARA**

Pada umumnya, adsorben berbasis abu layang batu bara disintesis dalam bentuk serbuk atau granular halus dengan diameter 0,15-0,25 mm. Hal ini karena pada umumnya adsorben dibuat dengan tujuan untuk memperoleh luas permukaan sebesar-besarnya dengan jarak difusi adsorbat dari permukaan eksternal ke permukaan internal (lihat Gambar 6.1) yang sekecil-kecilnya. Namun demikian, adsorben berbentuk serbuk ini tidak dapat diaplikasikan pada alat-alat yang menggunakan katub karena *head loss* yang tinggi akan terjadi. Oleh karena itu, adsorben bentuk serbuk ini pada umumnya ditambahkan secara langsung pada unit proses seperti pada *raw water intakes*, *clarifiers*, dan *gravity filters*.



**Gambar 6.1.** Luas permukaan eksternal dan internal

Sementara, adsorben granular mempunyai ukuran partikel yang relatif besar dibandingkan adsorben bentuk serbuk, pada umumnya berukuran 0,4-0,8 mm, namun akibatnya luas permukaan eksternalnya menjadi lebih kecil. Dalam hal ini, difusi adsorbat menjadi faktor penting. Adsorben bentuk granular pada umumnya digunakan dalam *water treatment*, *deodorization* dan pemisahan komponen dalam sistem alir. Selain granular, adsorben dapat juga dibentuk menjadi pelet melalui proses ekstrusi dengan penambahan binder tertentu. Pada umumnya adsorben bentuk pelet ini mempunyai diameter 0,8-13 mm dan diaplikasikan untuk gas karena mempunyai *pressure drop* rendah dengan *mechanical strength* tinggi.

## 1. Proses Ekstrusi Abu Layang Termodifikasi

Proses ekstrusi adsorben berbasis abu layang batu bara ini menggunakan karagenan sebagai binder karena dapat menghasilkan pelet dengan tekstur dan kualitas yang baik jika dibandingkan dengan binder lain seperti alginat maupun kaolin. Daya larut karagenan juga jauh lebih kecil sehingga pelet yang dihasilkan mempunyai kestabilan bentuk yang tinggi. Hal ini dipengaruhi oleh adanya kadar gugus sulfat yang bersifat hidrofilik. Selain gugus sulfat, karagenan juga mengandung kation seperti sodium (Na), potasium (K), calcium (Ca), dan magnesium (Mg). Banyaknya fraksi sulfat dan keseimbangan kation dalam air menentukan kekentalan atau kekuatan gel yang dibentuk oleh karagenan (Campo Campo dkk., 2009). Proses pembuatan adsorben pelet tersaji pada Gambar 6.2 dan 6.3. Untuk mengetahui konsentrasi karagenan yang optimum maka dilakukan penambahan karagenan dengan variasi 10, 15 dan 20% (berat) terhadap abu layang yang telah direaksikan dengan NaOH. Abu layang sebanyak 250 gr dicuci dengan aquades 2 hingga 3 kali untuk menghilangkan kotoran yang terikat seperti tanah liat maupun pasir, kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 115°C untuk menghilangkan kandungan air hingga diperoleh berat konstan. Padatan yang dihasilkan selanjutnya dihaluskan menggunakan mortar dan diayak hingga lolos ayakan 150 mikro. Abu kemudian masukan ke dalam labu alas bulat yang telah berisi larutan NaOH 3M sebanyak 300 ml dan direfluk pada suhu 60°C selama 6 jam. Selanjutnya, abu layang disaring dan dicuci dengan aquades hingga netral.

## 2. Uji Kelarutan Abu Layang Pelet

Uji kelarutan ini dilakukan untuk mengetahui daya larut abu layang terhadap air setelah proses ekstrusi. Untuk memperoleh adsorben dengan tekstur dan kualitas yang baik tanpa banyak merubah struktur maka penambahan karagenan yang dibutuhkan lebih baik sekecil mungkin namun dengan daya larut yang juga sekecil mungkin. Semakin tinggi kelarutan adsorben terhadap air maka kualitas adsorben pelet akan semakin kecil. Uji kelarutan dilakukan menggunakan shaker pada kecepatan 120 rpm selama 180 menit. Hasil dari uji kelarutan disajikan pada Gambar 6.4. Berdasarkan Gambar 6.4 tersebut terlihat bahwa larutan yang mengandung adsorben pelet dengan konsentrasi 20% karagenan terlihat lebih bening. Hal ini menunjukkan bahwa adsorben pelet pada Gambar 6.4 c memiliki kelarutan lebih kecil.

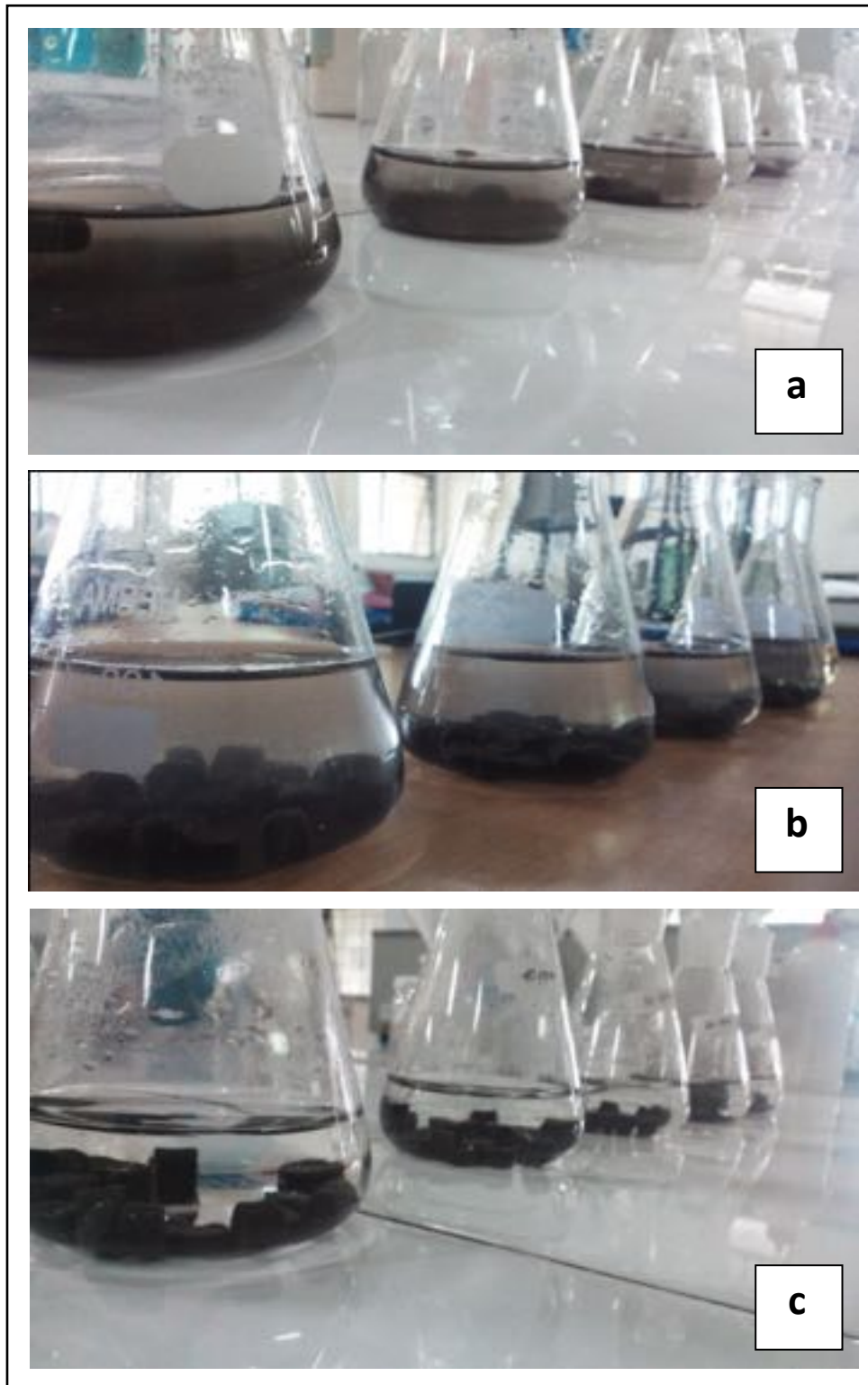


**Gambar 6.2.** Proses refluks abu layang menggunakan NaOH



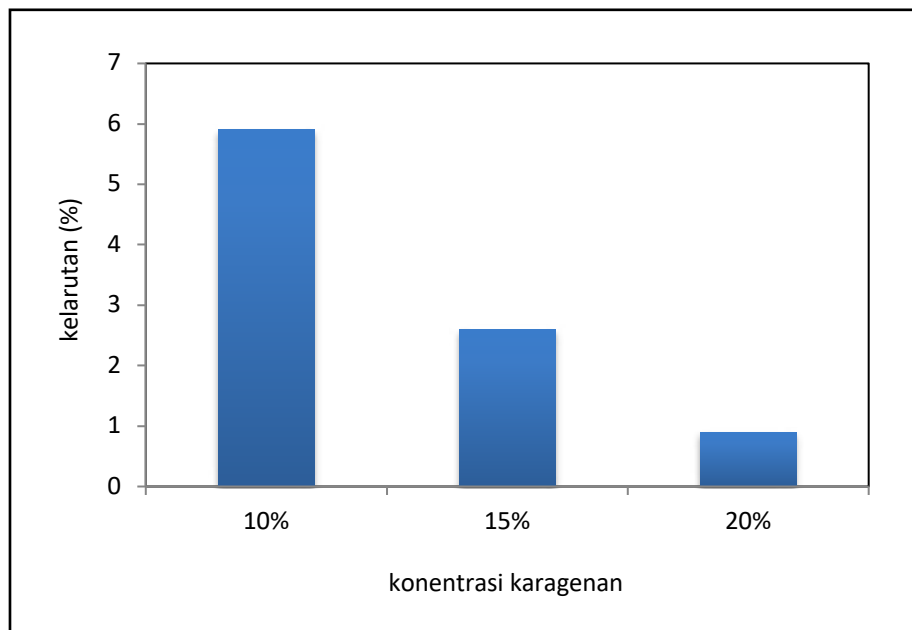
**Gambar 6.3.** Proses ekstrusi sederhana di laboratorium





**Gambar 6.4.** Hasil uji kelarutan abu layang pelet dengan binder karagenan dengan kadar (a) 10%, (b) 15% (b), dan (c) 20% berat karagenan per berat abu layang

Secara kuantitatif, pengaruh penambahan karagenan terhadap daya larut abu layang pelet tersaji pada Gambar 6.5. Berdasarkan Gambar 6.5 tersebut dapat diketahui bahwa semakin besar konsentrasi karagenan, maka kelarutan abu layang pelet semakin kecil. Hal ini disebabkan oleh adanya gugus sulfat dalam karagenan yang dapat mengikat abu layang sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya. Abu layang dengan bentuk pelet ini memiliki kualitas yang lebih rendah, namun perubahan kualitas yang disebabkan oleh penambahan karagenan ini tidak terlalu signifikan terhadap kemampuan adsorpsi.



**Gambar 6.5.** Pengaruh penambahan karagenan terhadap daya larut abu layang pelet

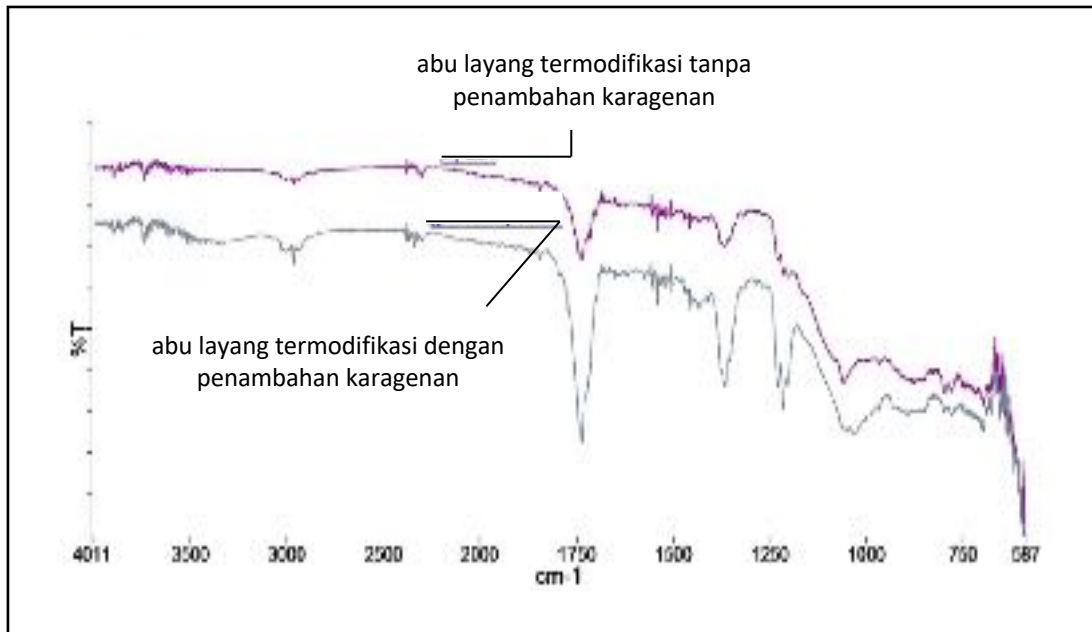
### 3. Karakteristik Abu Layang Pelet

#### a. Analisis Gugus Fungsi

Untuk mengetahui gugus fungsi yang berperan dalam proses adsorpsi dapat dilakukan analisis menggunakan *Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrometer*. Analisa kualitatif dengan metode spektroskopi inframerah dilakukan pada bilangan gelombang 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  (Sastrohamidjojo, 1992). Pengamatan dilakukan untuk mengetahui perubahan gugus fungsi yang terjadi sesudah proses aktivasi dan ekstrusi



terhadap abu layang batu bara. Adapun hasil analisa spektra abu layang tersebut tersaji pada Gambar 6.6.



**Gambar 6.6.** Spektra abu layang sebelum dan sesudah proses ekstrusi

Berdasarkan hasil analisis FTIR diatas terlihat bahwa abu layang hasil aktifasi memiliki puncak serapan pada bilangan gelombang 1738.97 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya vibrasi OH tekukan dan pada bilangan gelombang 1371.03 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya vibrasi rentangan asimetris eksternal (Si-O-Si) dan internal (O-Si-O). Sementara pada abu layang pelet terjadi pergeseran serapan dari 1738.97 cm<sup>-1</sup> menjadi 1738.83 cm<sup>-1</sup> dan kenaikan intensitas yang semakin besar. Hal ini menunjukkan adanya perubahan pada gugus O-H yang disebabkan oleh adanya penambahan gugus dari karagenan. Setelah proses ekstrusi terlihat adanya puncak baru pada 1217.05 cm<sup>-1</sup> yang merupakan puncak karakteristik gugus S=O, dimana hal ini menunjukkan adanya gugus sulfonat dari karagenan.

#### **b. Analisis Luas Permukaan**

Analisis luas permukaan adsorben dilakukan dengan metode BET (Brunauer Emmet Teller) untuk mengetahui adanya perubahan luas permukaan adsorben akibat

adanya proses ekstrusi. Abu layang hasil reaksi dengan NaOH memiliki luas permukaan sebesar 22.278 m<sup>2</sup>/g, sementara abu layang pelet yang telah ditambah karagenan memiliki luas permukaan sebesar 5.998 m<sup>2</sup>/g. Penurunan luas permukaan pada abu layang ini karena karagenan dapat menutup sebagian pori.

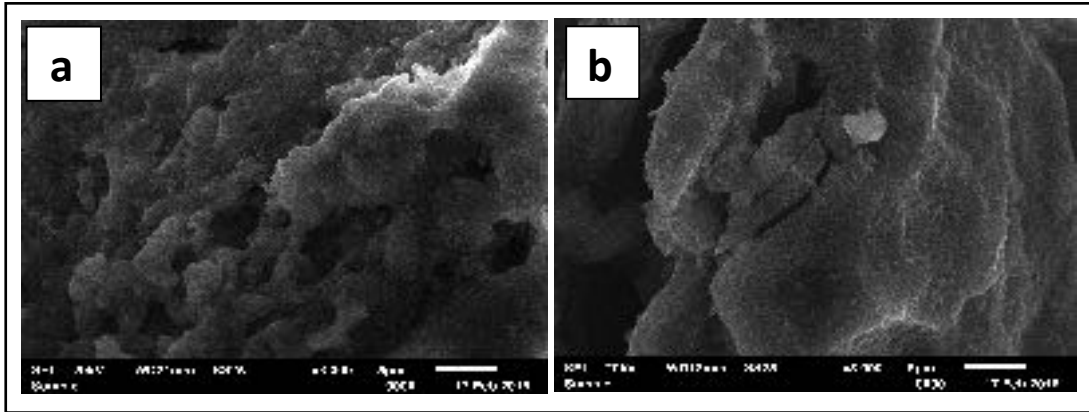
### c. Analisis Morfologi

Analisis morfologi abu layang dalam penelitian ini menggunakan *scanning electron microscope* (SEM) yang merupakan mikroskop optis untuk studi tekstur, topografi dan gambaran suatu serbuk atau padatan dengan ukuran hingga 10 µm. Gambar morfologi permukaan yang baik pada umumnya dapat diperoleh dengan tegangan akselerasi yang rendah yaitu 10 kV, dimana elektron yang datang pada permukaan spesimen akan lebih terarah. Morfologi permukaan abu layang sebelum dan setelah proses ekstrusi tersaji pada Gambar 6.7 dan 6.8.

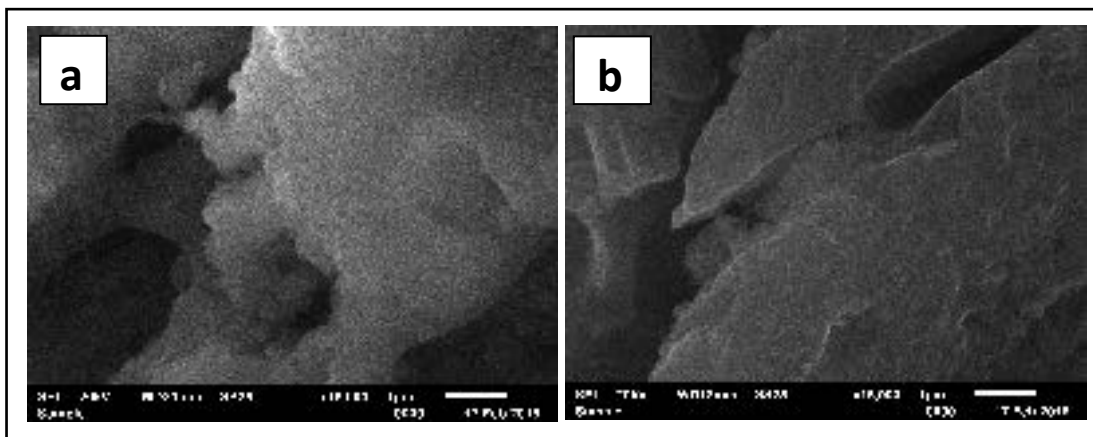
Gambar 6.7 dan 6.8 menunjukkan bahwa pada abu layang sebelum proses ekstrusi terlihat memiliki permukaan yang kasar dengan beberapa pori pada permukaannya, sementara pada abu layang setelah proses ekstrusi terlihat memiliki struktur yang lebih halus. Hal ini karena penambahan karagenan dapat menutup sebagian pori sehingga permukaan adsorben terlihat lebih halus.

## 4. Uji Kemampuan Adsorpsi Abu Layang Pelet

Uji kemampuan adsorpsi terhadap abu layang pelet dilakukan terhadap ion Pb(II), untuk mengetahui pengaruh penambahan karagenan terhadap kemampuan adsorpsi abu layang pelet, dalam hal ini dinyatakan sebagai % adsorbat yang terjerap. Proses adsorpsi dilakukan pada shaker seperti terlihat pada Gambar 6.9 dengan kondisi pH 5, waktu 180 menit dan dosis adsorben sebanyak 1 gram/50 mL larutan.



**Gambar 6.7.** Morfologi permukaan abu layang (a) sebelum dan (b) setelah proses ekstrusi (perbesaran 3.000x)

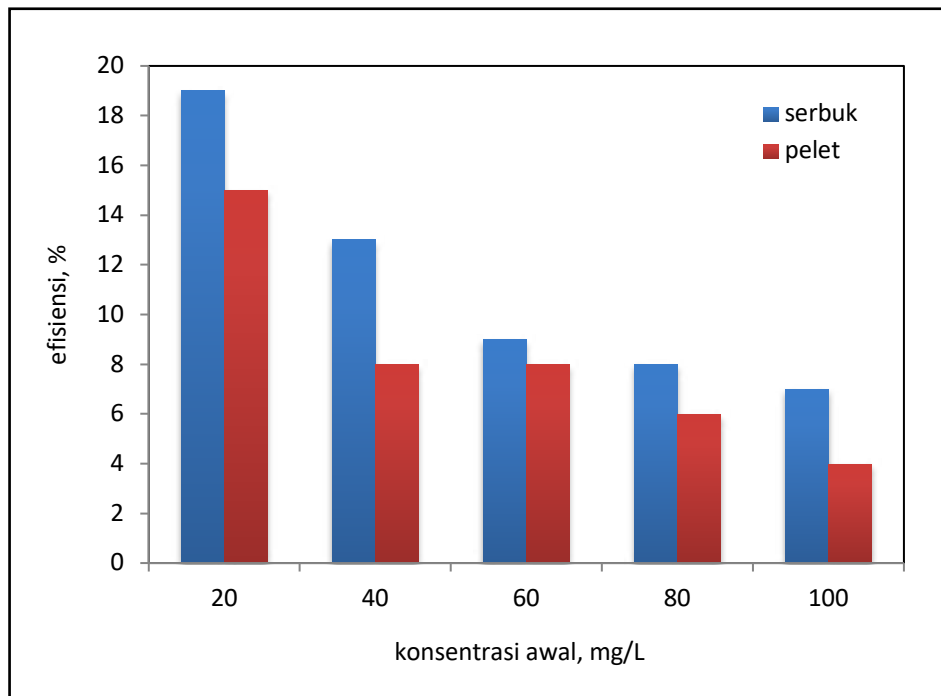


**Gambar 6.8.** Morfologi permukaan abu layang (a) sebelum dan (b) setelah proses ekstrusi (perbesaran 15.000x)



**Gambar 6.9.** Adsorpsi sistem *batch*

Kemampuan adsorpsi adsorben sebelum dan setelah proses ekstrusi terlihat pada Gambar 6.10. Data pada Gambar 6.10 menunjukkan bahwa % efisiensi abu layang sebelum proses ekstrusi (abu layang serbuk) lebih tinggi daripada abu layang setelah proses ekstrusi (abu layang pelet), meskipun perbedaan tersebut tidak terlalu signifikan. Namun demikian, adsorben pelet dapat lebih praktis dan ekonomis karena mempermudah proses pemisahan adsorben. Data pada Gambar 6.10 tersebut juga menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi awal larutan menurunkan % efisiensi. Hal ini disebabkan oleh masih banyaknya jumlah situs aktif yang dapat menjerap adsorbat pada konsentrasi awal larutan yang rendah. Namun seiring dengan meningkatnya konsentrasi larutan, jumlah situs aktif adsorben yang kosong semakin berkurang hingga kemudian adsorben menjadi jenuh. Hal ini akan menurunkan efisiensi adsorpsi.



**Gambar 6.10.** Hubungan % adsorbat terjerap dengan konsentrasi awal larutan

## Pustaka

- Astuti, W., Izzati, I.N. 2015. Granulasi abu layang batu bara menggunakan karagenan dan aplikasinya sebagai adsorben Pb(II). *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*. 4(2) : 29-37.
- Campo, V.L., Kawano,D.F., Silva Júnior, D.B., Ivone Carvalho, I. 2009. Carrageenans : Biological Properties, Chemical Modifications and Structural Analysis. *Carbohydrate Polymers*. 77 : 167-180.
- Sastrohamidjojo, H. 1992. *Spektroskopi Inframerah*. Liberty. Yogyakarta, Indonesia.

absorpsi	Suatu fenomena fisik atau kimiawi atau suatu proses dimana atom, molekul, atau ion memasuki suatu fase ruah lain yang dapat berupa gas, cairan, ataupun padatan
abu layang batu bara	material sisa atau pengotor dari batubara, seperti lempung, feldspar dan <i>quartz</i> yang tidak habis terbakar, berukuran 1-100 $\mu\text{m}$ dan relatif homogen, dimana selama proses pembakaran batubara, abu layang bersama-sama aliran gas memasuki cerobong asap dan terkumpul pada alat pengontrol emisi atau keluar melalui cerobong asap dan akan berterbangan menyebar di udara karena ukurannya yang relatif kecil
adsorben	material padatan yang digunakan untuk menjerap molekul adsorbat dalam proses adsorpsi.
adsorpsi	proses akumulasi adsorbat (zat yang dijerap) pada permukaan adsorben (padatan penjerap), yang disebabkan oleh adanya gaya tarik menarik antara molekul padatan dengan material terjerap (fisorpsi) atau interaksi kimia (kemisorpsi)
anion	Ion yang bermuatan negatif
anorganik	Mengenai atau terdiri atas benda selain manusia, tumbuhan, dan hewan, mengenai benda tidak hidup, elemen yang meliputi air, gas, asam, dan mineral, kecuali karbon
batu bara	arang yang diambil dari dalam tanah, berasal dari tumbuhan darat, tumbuhan air, dan sebagainya yang telah menjadi batu
difusi	Percampuran gas atau zat cair di luar daya mekanik
ekstrusi	Proses pencetakan bentuk pelet menggunakan sistem penekanan
energi	Kemampuan untuk melakukan kerja (msl untuk energi listrik dan mekanika), daya (kekuatan) yang dapat digunakan untuk melakukan berbagai proses kegiatan, dapat merupakan bagian suatu bahan atau tidak terikat pada bahan (seperti sinar matahari), tenaga
filtrasi	Proses penyaringan
filter	Alat untuk menyaring, penyaring, penapis, alat untuk meloloskan cahaya dari frekuensi atau selang frekuensi tertentu
fisika	Ilmu tentang zat dan energi (spt panas, cahaya, dan bunyi)
granular	Bentuk butiran

industri	Kegiatan memproses atau mengolah barang dengan menggunakan sarana dan peralatan, misalnya mesin
ion	Partikel (atom atau molekul) yang bermuatan listrik, yang dihasilkan atau terbentuk dengan penghilangan atau penam-bahan elektron
ion exchange	Pertukaran ion
isoterm	Keadaan bersuhu tetap atau sama, baik terhadap ruang maupun waktu
kadar	Isi atau bagian yang tulen (tentang emas, perak, dsb)
karakterisasi	Perwatakan yang bersifat khas
karbon	Unsur bukan logam, dalam alam terdapat sebagai intan, grafit, dan arang; zat arang; unsur dengan nomor atom 6, berlambang C, bobot atom 12,0111
kation	Ion yang bermuatan positif
kimia	Ilmu tentang susunan, sifat, dan reaksi suatu unsur atau zat
konsentrasi	Persentase kandungan bahan di dalam satu larutan
konstan	Tetap tidak berubah, terus-menerus
larutan	Menjadi cair; luluh; hancur
limbah	Sisa proses produksi, bahan yang tidak mempunyai nilai atau tidak berharga untuk maksud biasa atau utama dalam pembuatan atau pemakaian
logam	Mineral yang tidak tembus pandang, dapat menjadi penghantar panas dan arus listrik (msl besi, aluminium, nikel); metal
materi	Benda, bahan, segala sesuatu yang tampak
media	Perantara, penghubung
mekanisme reaksi	Urutan atau jalan terjadinya reaksi
modifikasi	Pengubahan
netralisasi	Hal menjadikan netral, penetralan
oksidasi	Penggabungan suatu zat dengan oksigen, pelepasan elektron dari suatu partikel (molekul), penguraian mineral yang mengandung logam oleh O <sub>2</sub> dan menimbulkan karat yang merupakan satu bentuk pelapukan kimia
oksigen	Gas dengan rumus O <sub>2</sub> , tidak berwarna, tidak berasa, dan tidak berbau, merupakan komponen dari kerak bumi; zat asam; unsur dengan nomor atom 8, berlambang O, dan bobot atom 15,9994
organik	Berkaitan dengan zat yang berasal dari makhluk hidup (hewan atau tumbuhan, spt minyak dan batu bara); berhubungan dengan organisme hidup
parameter	Ukuran seluruh populasi dalam penelitian yang harus diperkirakan dari yang terdapat di dalam percontoh
pekat	Ikat atau kental (tidak encer tentang barang cair), keras (tentang kopi dsb); tidak jernih (tentang air)
pencemaran	Kotor, ternoda

pH	Keadaan yang digunakan sebagai indikator larutan bersifat asam atau basa
polimerisasi	Reaksi kimia yang menggabungkan dua molekul kecil atau lebih untuk membentuk molekul yang lebih besar yang disebut polimer
pori	Lubang atau rongga kecil-kecil pada benda padat
racun	Zat (gas) yang dapat menyebabkan sakit atau mati (kalau dimakan, dihirup)
reagen	Bahan yang dipakai dalam reaksi kimia, biasa dipakai untuk mengetes darah
reduksi	Pengurangan
sedimentasi	Pengendapan atau hal mengendapkan benda padat krn pengaruh gaya berat
senyawa	Zat murni dan homogen yang terdiri atas dua unsur atau lebih yang berbeda dengan perbandingan tertentu, biasanya sifatnya sangat berbeda dari sifat unsur-unsurnya
zeolit	Mineral dari kelas silikat alami yang memiliki sifat pelunak air



absorpsi	1	asam sulfat	102, 104, 105
abu layang batubara	10, 12, 86, 87, 102, 106, 127, 209, 210, 211, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220	bentonit	74, 75, 76
adsorbat	1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 21, 23, 24, 25, 26, 29, 31, 33, 37, 38, 43, 44, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 60, 70, 71, 72, 96, 98, 136, 137, 140, 142, 143, 146, 149, 152, 156, 157, 164, 173, 187, 194, 199	bensena	116, 117, 118, 119, 131, 150, 156, 157, 158, 160, 163, 177, 178, 179, 180, 181, 184, 186, 187, 188, 189, 192, 193, 203, 204, 205, 206, 207
<i>adsorbed layer</i>	29, 30, 35, 37, 38, 41	binder	210, 213
adsorben	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 21, 42, 43, 49, 50, 51, 53, 54, 55, 60, 62, 64, 70, 72, 76, 77, 79, 81, 83, 84, 96, 136, 140, 141, 143, 144, 146, 148, 152, 173, 209, 210, 216, 219, 220	Brunauer Emmet Teller	18, 22, 92
adsorpsi	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 20, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 35, 37, 38, 42, 43, 44, 45, 47, 54, 60, 61, 63, 64, 65, 69, 72, 76, 79, 81, 82, 83, 84, 92, 93, 96, 97, 109, 112, 113, 115, 116, 118, 131, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207	clay	72, 85
adsorpsi fisik	16	desorpsi	3, 13, 17, 18, 24, 25, 26, 27, 28, 30, 35, 37, 38, 39, 40, 113
adsorpsi kimia	61, 82	difraksi sinar X	58
afinitas	8	difusi eksternal	13, 14
aktifasi	215	difusi intra partikel	14
alumina	80, 84, 85	distribusi ukuran pori	22, 23, 30, 38, 44, 50, 54, 128
aluminosilikat	87, 98	dual site	8, 9, 137, 150, 152, 173, 174, 194, 196, 201, 205
amorf	59, 69, 82, 83, 88, 97, 98	ekstrusi	210, 212, 215, 216, 217, 218, 219, 220
analisis Cohan	27	Elovich	13
asam humat	65, 66, 67, 68, 69	energi adsorpsi	8
		filling micropore adsorption	23, 47
		fisisorpsi	1, 3, 6
		Freundlich	5, 9, 10, 136, 140, 144, 146, 148, 152, 157, 181, 187, 193
		FTIR spectrometer	59
		gaya elektrostatik	2
		gaya hidrofob	2
		gaya Van der Waals	2
		Giles	3, 4, 14
		granular	209, 210
		gugus fungsi	17, 59, 72, 82, 60, 68, 215
		<i>hydroxysodalite</i>	122, 123, 124, 126, 127, 129, 133
		hysteresis loop	24
		ikatan hidrogen	2, 3
		ikatan kovalen	2
		internal surface area	70

isoterm adsorpsi 3, 5, 136, 141, 143, 144, 145, 147, 148, 149, 150, 152

ion Pb(II) 109, 110, 111, 112, 113, 114, 116, 118, 131, 132, 133, 134, 136, 150, 152, 153, 154, 156, 157, 159, 161, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 178, 180, 181, 182, 185, 186, 187, 188, 190, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 201, 205, 206, 207

kapasitas adsorpsi 3, 5

karagenan 210, 213, 214, 216, 219

karbon 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 116, 117, 118, 119, 131, 134, 136, 137, 140, 142, 143, 144, 146, 148, 150, 151, 152, 156, 157, 160, 164, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 181, 186, 187, 193, 194, 197, 198, 201, 202, 203, 205, 206, 207

karbon aktif 22, 44, 45, 47, 53, 69, 70, 71, 72

kelarutan 210, 213, 214

kemisorpsi 1, 3, 6

kesetimbangan 136, 137, 139, 140, 142, 146, 149, 164

kinetika adsorpsi 11, 13

kitin 60, 61

kitosan 62, 63

kondensasi kapiler 23, 24, 26, 27, 28, 30, 35, 42

kristalinitas 58, 82

kristalinitas 58, 82, 121, 123, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134

kurva kesetimbangan 110, 117, 132

Lagergren 11

Langmuir 3, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 13, 136, 137, 138, 140, 142, 146, 148, 152, 164, 174, 177, 187, 193, 203

luas permukaan 17, 18, 20, 21, 22, 23, 28, 36, 39, 76, 77, 82, 106, 107, 128, 129, 130

makropori 16, 21, 70, 71, 72, 77

material berpori 16, 21, 22, 23, 24, 30, 32

metil violet 113, 115, 116, 150, 152, 154, 155, 156, 157, 159, 162, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 180, 181, 183, 185, 186, 187, 188, 189, 191, 193, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 205, 206, 207

metode Barret Joiner Halenda 23

metode Cheng Yang 23

metode Dollimore Radushkevich 23

metode Saito Foley 23

mikropori 16, 21, 23, 42, 43, 44, 45, 47, 61, 62, 70, 74, 84

monolayer 6, 7, 17, 18, 20, 21, 49

morfologi 109, 127, 128, 129

morfologi permukaan 17, 55

metode Horvarth Kawazoe 23

*mullite* 89, 91, 97, 98, 120, 121, 122, 123, 124, 127, 129, 130, 131, 133

Nerst 5, 11

orde dua semu 12

orde satu semu 11, 12

pelet 210, 211, 213, 214, 215, 216, 219, 220

persamaan Kelvin 22, 23, 25, 30, 41, 47

persamaan Maxwell 30

pilarisasi 74, 75, 76

*pore size distribution* 23, 31, 34, 40, 46, 48, 52

pori 16, 17, 19, 21, 22, 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 64, 70, 71, 72, 76, 81

pseudo first order 11

pseudo second order 12

protonasi 115

*quartz* 86, 89, 91, 97, 98, 120, 121, 122, 123, 124, 127, 129, 130, 131, 133

refluks 211

rongga 16, 21, 80, 82

Scanning Electron Microscope 55

SEM-EDX 55, 57

silika 77, 78, 82

silika gel 77, 78, 79

*single site* 8, 137, 138, 152, 174, 177, 196, 201, 203, 205, 206

situs aktif 5, 6, 16, 17, 21, 60, 70, 72, 84,  
87, 96, 97, 98, 137, 140, 142, 144, 146,  
147, 148, 149, 150, 152, 156, 157, 160,  
164, 167, 169, 170, 171, 173, 176, 177,  
178, 181, 186, 187, 193, 194, 197, 198,  
199, 201, 202, 203, 205, 206, 207  
*surface layering adsorption* 23  
*unburned carbon* 136, 146, 150  
zeolit 22, 47, 53, 79, 80, 81, 82, 98, 100

## ADSORBEN BERBASIS ABU LAYANG BATU BARA

Buku ini merupakan rangkuman hasil penelitian yang telah dilakukan penulis dalam kurun waktu 2006-2014 di bidang modifikasi dan aplikasi abu layang batu bara sebagai adsorben. Mengingat karakter abu layang batu bara yang cukup unik, maka dibutuhkan perlakuan khusus sehingga abu layang dapat dimanfaatkan sebagai adsorben dalam pengolahan limbah cair industri yang mengandung berbagai kontaminan seperti logam berat, zat warna maupun senyawa organik seperti bensena. Hal inilah yang menjadi pokok bahasan utama dalam buku ini. Buku ini juga dilengkapi dengan cara karakterisasi adsorben dan model isoterm adsorpsi, yang diperlukan dalam perancangan proses adsorpsi. Penulis berharap buku ini dapat bermanfaat bagi setiap pembaca khususnya di bidang kimia, material, teknik kimia, teknik lingkungan dan industri yang berkaitan dengan adsorpsi dalam pengolahan limbah cair.



**Dr. Widi Astuti, S.T., M.T.** lahir di Semarang pada tahun 1973. Memperoleh gelar Sarjana Teknik dari Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro serta Magister Teknik dan Doktor di bidang Teknik Kimia dari Universitas Gadjah Mada. Pada tahun 2013, memperoleh predikat *cumlaude* untuk disertasinya yang berjudul *Karakter Dual Site Adsorben Abu Layang Batu Bara Terhadap Adsorpsi Ion Pb(II), Metil Violet dan Bensena*. Saat ini merupakan staff pengajar dan Kepala Laboratorium pada Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Negeri Semarang. Mata Kuliah

pokok yang diampu diantaranya Pengolahan limbah industri, Teknik Reaksi Kimia dan Teknologi katalis. Selain aktif mengajar, selama lebih dari 10 tahun, ia mendalami penelitian di bidang material adsorben dan pengolahan limbah. Beberapa penelitiannya di bidang modifikasi abu layang dan aplikasinya sebagai adsorben dalam pengolahan limbah cair telah dipresentasikan pada beberapa seminar internasional diantaranya di London, Darmstadt, Lyon, Amsterdam, Roma, Istanbul, Beijing, Hongkong, Manila, Bangkok dan Vietnam serta pada beberapa jurnal internasional diantaranya *Asean Journal of Chemical Engineering*, *European Journal of Sustainable Development* dan *Jurnal Teknologi*.

ISBN 978 602 285 103 5

Hak Cipta © pada Penulis dan dilindungi Undang-Undang Penerbitan.  
Hak Penerbitan pada Unnes Press  
Dicetak oleh Unnes Press  
Jl. Kelud Raya No.2 Semarang 50232 Telp./Fax. (024)8415032

