

Studi Adsorpsi-Desorpsi Anion Fosfat pada Zeolit Termodifikasi CTAB

MAYA SARI ANANDA POHAN, SUTARNO, DAN SUYANTA

FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia

Intisari: Telah dipelajari modifikasi zeolit alam Klaten dengan CTAB (setiltrimetilamonium bromida) yang bertujuan untuk membuat adsorben limbah anion fosfat. Dalam hal pemanfaatannya kembali dilakukan studi desorpsi dalam medium air dan asam sitrat 0,33 M untuk mengetahui potensi zeolit termodifikasi CTAB sebagai pupuk lepas lambat. Penelitian ini diawali dengan preparasi, aktivasi dan karakterisasi zeolit alam dengan XRD, FTIR, SEM-EDS dan penentuan kapasitas tukar kationnya. Selanjutnya dilakukan modifikasi zeolit dengan CTAB sebanyak dua kali kapasitas tukar kationnya dan digunakan untuk adsorpsi anion fosfat. Pada adsorpsi fosfat, dipelajari pengaruh pH, waktu kontak, kinetika serta pola isoterm adsorpsinya. Setelah diadsorpsi, fosfat tersebut didesorpsi dalam medium air dan asam sitrat 0,33 M dengan variasi waktu. Pengukuran konsentrasi yang tidak teradsorpsi dan yang terdesorpsi dilakukan secara spektrometri UV-Vis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa modifikasi zeolit alam menggunakan CTAB menyebabkan permukaan zeolit tertutup oleh CTAB sehingga dapat menyerap anion fosfat. Zeolit termodifikasi CTAB dapat mengadsorpsi anion fosfat secara maksimal pada pH=5 dan waktu kontak=60 menit. Adsorpsi fosfat mengikuti model kinetika Ho dengan laju adsorpsi sebesar $0,112 \text{ g mmol}^{-1} \text{ menit}^{-1}$ dan mengikuti pola isoterm adsorpsi Langmuir dengan kapasitas adsorpsi sebesar $8,873 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ dan K sebesar $28,972 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$. Jumlah anion fosfat yang terdesorpsi lebih banyak dalam medium asam sitrat 0,33 M daripada dalam medium air. Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh, zeolit termodifikasi CTAB yang telah mengadsorpsi limbah anion fosfat berpotensi dimanfaatkan sebagai pupuk lepas lambat.

Kata kunci: zeolit, modifikasi, fosfat, adsorpsi, desorpsi

Abstract: The aims of modify natural zeolite Klaten with CTAB (cetiltrimetilammonium bromide) on these research is to make anionic adsorbent for phosphate contaminant. Desorption of phosphate on water and citric acid 0.33 M medium to know the potential of modified zeolite as slow release fertilizer has been studied. The research was started by preparation, activation and modification of natural zeolite. Natural zeolite, activated zeolite and modified zeolite were then characterized by XRD, FTIR, SEM-EDS and determination of cation exchange capacity. The modified zeolite were then used to adsorption of phosphate. Study of phosphate sorption include influence of pH, contact time, kinetic and adsorption isotherm. After adsorption, phosphate were desorbed in water and citric acid 0.33 M medium. Concentration of phosphate was determined using spectrometer UV-Vis. The results show that modification of natural zeolite with CTAB caused surface of zeolite covered by CTAB, so it can adsorb the phosphate anion. The maximum adsorption of phosphate was at pH=5, contact time=60 minute. The sorption equilibrium data are in good agreement with the Ho kinetic model (adsorption rate= $0.112 \text{ g mmol}^{-1} \text{ minute}^{-1}$) and the Langmuir isotherm model with adsorption capacity= $8.873 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ and $K=28.972 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$. Amount of phosphate desorption in citric acid 0.33 M medium was higher than in water medium. Based on these results, CTAB modified zeolite that adsorbed phosphate anion have potential to be applied as slow release fertilizer.

Keywords: zeolite, modified, phosphate, adsorption, desorption

Email: email: maya.pohan@gmail.com

1 PENDAHULUAN

Zeolit merupakan material berpori yang terdiri dari aluminosilikat yang penggunaannya sangat luas, salah satunya sebagai adsorben. Zeolit sangat baik dijadikan sebagai adsorben karena mempunyai keteraturan pori yang sangat tinggi dan luas permukaan yang besar. Zeolit yang bermuatan negatif disebalangi oleh kation alkali atau alkali tanah yang dapat dipertukarkan dengan kation lain sehingga

zeolit dapat dimanfaatkan dan secara luas telah digunakan sebagai adsorben limbah-limbah kation/logam berat seperti Co^{2+} , Cu^{2+} dan Mn^{2+} (Erdem dkk., 2004). Namun limbah yang mencemari lingkungan tidak hanya berupa logam atau limbah kation yang bermuatan positif tetapi juga limbah yang berupa anion seperti fosfat.

Fosfat merupakan anion pencemar air permukaan dan air tanah yang salah satunya dapat disebabkan oleh banyaknya pemberian pupuk fosfor

(Zhao dkk., 2010) yang tidak sesuai dengan yang diserap oleh tanaman sehingga dapat mencemari tanah karena lebih banyak yang larut dalam air. Fosfat juga dapat berasal dari limbah industri dan penggunaan deterjen yang dapat menyebabkan eutrofikasi (Onyango dkk., 2007).

Penanganan limbah-limbah anion tersebut dapat dilakukan dengan cara adsorpsi. Beberapa peneliti terdahulu telah mengadsorpsi menggunakan berbagai adsorben, diantaranya karbon aktif (Ozturk dan Bektas, 2004), mesopori silika dengan oksida logam (Delaney, 2011), MCM-48 (Hamoudi dkk., 2007), hidrotalsit dan alumina teraktivasi (Choi dkk., 2012). Namun, adsorben-adsorben tersebut memiliki kelemahan seperti adsorpsi yang kurang efisien, proses pembuatannya yang sulit dan mahal, sehingga diperlukan adsorben yang memiliki daya adsorpsi yang tinggi, murah dan mudah pembuatannya, seperti zeolit.

Zeolit alam telah secara luas digunakan sebagai adsorben limbah kation namun, zeolit yang bermuatan negatif tidak efektif dalam mengadsorpsi limbah-limbah anion sehingga perlu dilakukan modifikasi. Modifikasi zeolit dapat dilakukan dengan mengubah sifat permukaannya dan salah satu cara yang telah banyak digunakan adalah dengan menambahkan surfaktan kationik, namun sebelum dilakukan modifikasi biasanya zeolit diaktivasi terlebih dahulu. Aktivasi pada zeolit dilakukan dengan pengasaman yang bertujuan untuk menghilangkan pengotor-pengotor anorganik. Korkuna dkk. (2006) telah melakukan aktivasi pada klinoptilolit dan mordenit dengan perlakuan asam (HCl) dan diperoleh hasil bahwa aktivasi dengan asam tidak menyebabkan perubahan struktur tetapi perubahan pori dan rongga zeolit. Setelah diaktivasi, zeolit dimodifikasi agar sifat permukaannya positif dengan menambahkan surfaktan kationik seperti setiltrimetilamonium bromida (CTAB) atau HDTMABr (Li dkk., 2003; Hussein dkk., 2014).

Modifikasi dengan CTAB atau HDTMABr telah berhasil dilakukan oleh beberapa peneliti terdahulu seperti Bhardwaj dan Tomar (2011) yang berhasil memodifikasi zeolit dengan HDTMABr dan dioktadesildimetilamonium (ADOD) untuk mengadsorpsi nitrat dan dapat digunakan sebagai pupuk lepas lambat. Thirunavukkarasu dan Subramanian (2014) memodifikasi zeolit alam dengan HDTMABr yang digunakan sebagai pembawa untuk pupuk lepas lambat sulfur, Guan dkk. (2010) juga berhasil memodifikasi zeolit alam dari Amerika, Cina, Australia dan Kroasia dengan HDTMABr untuk adsorpsi anion nitrat dan diperoleh hasil bahwa adsorpsi ni-

trat lebih efisien menggunakan zeolit alam termodifikasi HDTMABr dari Amerika dan Kroasia.

Hasil-hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa zeolit alam mempunyai potensi yang sangat besar dalam penanganan limbah cair. Oleh karena itu sangat penting dilakukan pemanfaatan dan peningkatan potensi zeolit alam yang ada di Indonesia. Telah dilakukan berbagai penelitian untuk mengoptimalkan pemanfaatan zeolit alam di Indonesia di antaranya, Agnes (2014) telah membuktikan bahwa modifikasi zeolit alam Klaten dengan CTAB dapat dimanfaatkan untuk adsorpsi Cu^{2+} , anion sulfat dan metil merah. Farisuna (2013) juga berhasil memodifikasi zeolit dan digunakan untuk mengadsorpsi Pb^{2+} , anion nitrat dan metil orange, dan Baralangi (2009) yang berhasil memodifikasi zeolit alam dengan CTAB dan propilamin untuk mengadsorpsi anion kromat dan permanganat.

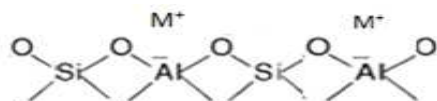
Zeolit alam Klaten termodifikasi surfaktan telah terbukti dapat mengadsorpsi kation dan anion logam, anion nitrat dan sulfat, serta senyawa organik namun belum ada yang mempelajari tentang anion fosfat. Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan studi adsorpsi anion fosfat. Dalam hal pemanfaatan kembali zeolit termodifikasi CTAB maka dilakukan studi desorpsi fosfat, untuk mengetahui potensi zeolit termodifikasi CTAB, sebagai pupuk lepas lambat sehingga dapat mencegah terjadinya defisiensi nutrisi pada tanaman.

2 KAJIAN LITERATUR

Zeolit alam secara alami terjadi karena hidrasi mineral aluminosilikat. Di alam terdapat banyak jenis zeolit, seperti klinoptilolit, mordenit, filipsit, kabazit, analsim dan laumontit. Zeolit memiliki rumus kimia umum sebagai berikut: $M_{x/n}[\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2(x+y)}]\cdot p\text{H}_2\text{O}$, dimana M adalah kation alkali (Na, K, Li) dan/atau kation alkali tanah (Ca, Mg, Ba, Sr), n adalah muatan kation; $y/x = 1-6$, $p/x = 1-4$ (Wang dan Peng, 2010). *Primary Building Unit* (PBU) yang merupakan satuan pembangun dasar zeolit adalah TO_4 (T = Si atau Al) berupa $[\text{AlO}_4]^{5-}$ atau $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedral yang terikat bersama membentuk jembatan oksigen. Berdasarkan *Secondary Building Unit* (SBU), struktur zeolit terdiri atas 24 silika dan/atau alumina tetrahedral yang membentuk struktur seperti bola basket yang disebut sebagai sangkar sodalit (Trisunaryanti, 2015). Penggantian Si^{4+} secara isomorf dengan Al^{3+} menghasilkan muatan negatif dan dapat diseimbangkan dengan pertukaran kation.

Zeolit dapat digunakan sebagai adsorben karena memiliki struktur berpori, memiliki rongga, luas permukaan yang besar serta dapat mempertukarkan

kation. Kapasitas tukar kation adalah jumlah total kation yang dapat dipertukarkan pada permukaan suatu material/tanah yang bermuatan negatif. Satuan kapasitas tukar kation adalah cmol/kg (sentimol kation per kg material atau tanah) atau meq/100 g (miliekuivalen per 100 gram material atau tanah) (Ketterings dkk., 2007). Kapasitas tukar kation pada zeolit merupakan fungsi dari jumlah Al yang disubstitusikan dengan Si dalam kerangka tetrahedral. Semakin besar kandungan Al maka semakin banyak kation luar kerangka yang dibutuhkan untuk menyeimbangkan muatan. Zeolit alam memiliki kapasitas tukar kation mulai dari 2 hingga 4 miliekuivalen per gram (meq/g) (Mumpton, 1999).

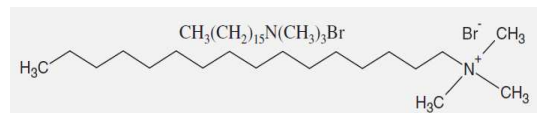


Gambar 1. Struktur dua dimensi zeolit (Hashimoto, 2003)

Aktivasi pada zeolit alam umumnya dilakukan dengan perlakuan asam. Aktivasi pada zeolit alam bertujuan untuk menghilangkan pengotor-pengotor anorganik, pertukaran kation dengan H⁺, serta meningkatkan luas permukaan zeolit (Vicente-Rodriguez dkk., 1996). Ertan dan Cakicioglu-Ozkan (2005) telah melakukan aktivasi pada zeolit alam Turki dengan perlakuan asam (HCl, H₃PO₄, H₂SO₄ dan HNO₃) yang menyebabkan terjadinya penurunan jumlah kation, peningkatan rasio Si/Al serta peningkatan volum dan luas permukaan zeolit. Salvestrini dkk. (2010) juga melakukan aktivasi pada neapolitan dan klinoptilolit dengan asam klorida untuk mengadsorpsi atrazin. Aktivasi zeolit dengan asam klorida dapat menyebabkan terjadinya pertukaran kation zeolit (a) dan memungkinkan terjadinya dealuminasi.

Untuk mengubah sifat permukaan zeolit alam, satu metode modifikasi yang telah secara luas digunakan adalah penggunaan surfaktan. Surfaktan merupakan senyawa organik yang mampu menurunkan tegangan permukaan cairan. Surfaktan mempunyai bagian yang bersifat hidrofobik yaitu pada rantai karbon dan bagian yang bersifat hidrofilik pada kepala surfaktan. Berdasarkan jenis muatan pada kepala surfaktan, surfaktan dibagi menjadi dua yaitu surfaktan non-ionik dan ionik. Surfaktan ionik terbagi menjadi tiga yaitu kationik jika kepala surfaktan bermuatan positif, anionik jika kepala surfaktan bermuatan negatif dan amfoter (Datyner, 1983).

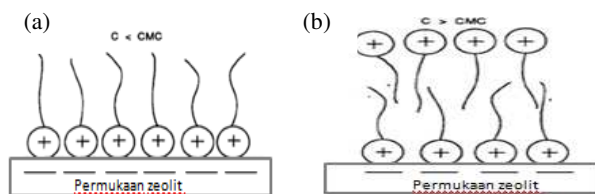
Surfaktan yang sering digunakan untuk memodifikasi zeolit biasanya surfaktan kationik, umumnya kelompok garam ammonium kuarterner seperti CTAB atau (HDTMABr).



Gambar 2. Struktur surfaktan CTAB

Banyak penelitian yang telah dilakukan untuk memodifikasi zeolit alam dengan surfaktan kationik dan digunakan untuk menghilangkan berbagai jenis kontaminan dari air (Wang dan Peng, 2010). Surfaktan-surfaktan tersebut antara lain, setilpiridinium bromida (CPB) (Zhan dkk., 2011), heksadesiltrimetilamonium bromida (HDTMABr) (Haggerty dan Bowman, 1994; Hrenovic dkk., 2008).

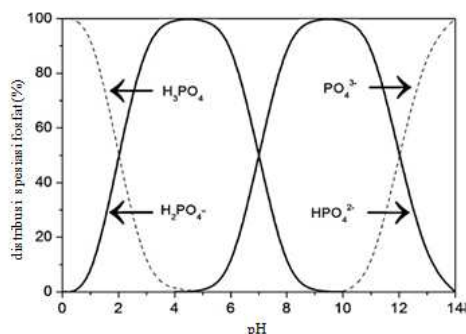
Telah ditemukan bahwa modifikasi surfaktan tergantung pada derajat adsorpsi surfaktan pada zeolit. Model penyerapan ionik surfaktan pada permukaan padatan zeolit yang disajikan pada Gambar 3. Terjadi pembentukan *monolayer* atau “hemimisel” pada padatan-larutan melalui gaya Coulomb (ikatan ionik) dengan konsentrasi surfaktan pada atau di bawah konsentrasi kritis miselnya (a). Jika konsentrasi surfaktan dalam larutan melebihi konsentrasi kritis misel, maka ekor-ekor hidrofobik pada molekul surfaktan bergabung membentuk *bilayer* atau “admisel” melalui gaya van der Waals (b).



Gambar 3. Pembentukan hemimisel (a) dan admisel (b) oleh surfaktan kationik pada permukaan zeolit (Haggerty dan Bowman, 1994)

Anion fosfat pada air dapat disebabkan oleh adanya aktivitas manusia atau proses geokimia. Kehadiran fosfat pada air telah diketahui dapat menyebabkan meningkatnya pertumbuhan alga (eutrofikasi) yang dapat mengakibatkan menurunnya kualitas air dan jumlah oksigen dalam air. Menurunnya jumlah oksigen dalam air menyebabkan kematian ikan-ikan dan berkurangnya habitat makhluk hidup air termasuk hewan dan tumbuhan (Karageorgiou dkk., 2007). Di alam, ortofosfat terdapat dalam beberapa spesiesnya yaitu sebagai asam fosfat (H₃PO₄), ion dihidrogen fosfat (H₂PO₄⁻), ion hidrogen fosfat (HPO₄²⁻) dan ion fosfat (PO₄³⁻). Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa pada pH < 2 (sangat asam) yang terdistribusi paling banyak adalah H₃PO₄, antara pH= 2-12 yang terdistribusi paling banyak adalah ion H₂PO₄⁻ dan HPO₄²⁻, dan pada pH > 12 (sangat basa) yang terdistribusi paling banyak adalah ion PO₄³⁻. Ion H₂PO₄⁻ terdistribusi paling ba-

nyak pada $\text{pH} < 7$, sedangkan ion HPO_4^{2-} terdistribusi paling banyak pada $\text{pH} = 7-12$.



Gambar 4. Distribusi spesiasi fosfat pada berbagai pH (De-laney dkk., 2011)

Adsorpsi adalah suatu proses penyerapan suatu gas atau cairan pada permukaan padatan. Adsorpsi dibedakan menjadi dua yaitu adsorpsi fisik (fisiorpsi) dan adsorpsi kimia (kemisorpsi), tergantung pada gaya permukaan. Adsorpsi anion fosfat telah dilakukan oleh peneliti terdahulu, di antaranya Vujakovic dkk. (2000) mengadsorpsi anion sulfat, hidrogenkromat dan dihidrogenfosfat dengan klinoptilolit yang dimodifikasi dengan oleylamin. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa lebih dari 99% HCrO_4^- diserap pada 2 jam pertama sementara sisanya diserap dalam waktu 48 jam, berbeda dengan SO_4^{2-} dan H_2PO_4^- yang konsentrasinya berkurang setengah di 10 menit pertama kemudian terjadi perubahan secara lambat.

Tian dkk. (2009) mengadsorpsi fosfat dengan lempung terpillarisasi dan diperoleh bahwa pada kondisi asam, yaitu pada $\text{pH} 5$ untuk lempung terpillarisasi campuran La/Al (lantanium dan aluminium) dan lempung terpillarisasi campuran Al pada $\text{pH} 4$, kapasitas adsorpsi fosfat meningkat secara signifikan dan mencapai nilai maksimum adsorpsi sekitar 100% dan 97%. Hamoudi dkk. (2007) yang mengadsorpsi fosfat dengan MCM-48 memperoleh hasil bahwa adsorpsi maksimum sekitar 34 mg per g dicapai pada $\text{pH} 5$ dan menurun menjadi 12 mg per g pada $\text{pH} \geq 8$. Hasil-hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa waktu kontak dan pH berperan penting pada proses adsorpsi dan pH optimal untuk adsorpsi fosfat berada di antara 4 dan 6 dalam bentuk H_2PO_4^- .

Chitrakar dkk. (2006) mengadsorpsi fosfat dengan goetit dan akaganit dan menemukan fenomena bahwa laju adsorpsi fosfat terjadi secara cepat karena hanya teradsorpsi pada permukaan adsorben. Hasil-hasil tersebut menunjukkan bahwa muatan ion dan ukuran ion/molekul adsorbat sangat berpengaruh pada proses dan kapasitas adsorpsinya.

Fosfor merupakan salah satu unsur yang dibutuhkan tanaman dalam jumlah yang banyak, namun banyaknya pemberian pupuk yang mengandung unsur-unsur tersebut tidak sesuai dengan banyaknya yang diserap tanaman akibatnya tanaman mengalami defisiensi nutrisi. Hal ini menunjukkan bahwa pemberian pupuk kurang maksimal karena lebih banyak nutrisi yang terbuang daripada yang diserap tanaman yang dapat mengakibatkan kontaminasi pada tanah dan air. Zeolit yang telah dimodifikasi dengan CTAB dapat digunakan untuk mencegah terjadinya defisiensi nutrisi pada tanaman dengan memanfaatkannya sebagai pupuk lepas lambat. Zeolit termodifikasi CTAB yang digunakan untuk menyerap anion dapat didesorpsi untuk melepaskan anion kembali sebagai nutrisi pada tanaman.

Model kinetika adsorpsi/desorpsi yang telah dikembangkan dan digunakan secara luas untuk memprediksi laju adsorpsi adalah model kinetika Lagergren (pseudo orde satu) dan Ho (pseudo orde dua). Beberapa peneliti yang telah menggunakan model kinetika Lagergren (pseudo orde satu) dan Ho (pseudo orde dua) adalah Namasivayam dan Sangeetha (2008) yang menggunakan kedua model kinetika tersebut untuk mengetahui laju adsorpsi sulfat pada karbon aktif dari sabut kelapa dengan variasi temperatur. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa laju adsorpsi sulfat sesuai dengan model kinetika pseudo orde dua (Ho). Sun dkk. (2013) juga menggunakan model kinetika Lagergren dan Ho untuk memprediksi laju adsorpsi zat warna *congo red* pada zeolit termodifikasi CPB dan hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa laju adsorpsinya mengikuti model kinetika pseudo orde dua (Ho). Berbeda dengan Tsai dkk. (2006) yang hanya menggunakan model kinetika pseudo orde dua (Ho) untuk memprediksi laju adsorpsi bisphenol-A dalam larutan pada zeolit hidrofobik. Sebagai tambahan, pada penelitian ini dilakukan perhitungan laju adsorpsi menggunakan kinetika orde nol, satu, dan dua.

Untuk memahami pola adsorpsi adsorbat pada adsorben digunakan model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Beberapa peneliti yang menggunakan model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich adalah Haghsheno dkk. (2009) menggunakan kedua model isoterm tersebut untuk memahami pola adsorpsi sulfat pada resin penukar ion. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa pola adsorpsinya lebih sesuai dengan model isoterm Freundlich daripada Langmuir. Berbeda dengan Ping dkk. (2008) yang hanya menggunakan model isoterm adsorpsi Freundlich untuk mengetahui pola adsorpsi fosfat pada zeolit termodifikasi La(III). Naseem dan Tahir (2001) menggunakan kedua model

tersebut untuk mengetahui pola adsorpsi Pb(II) pada bentonit. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa pola adsorpsi Pb(II) sesuai dengan model isotherm Langmuir maupun Freundlich.

3 METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi alat-alat gelas laboratorium, botol kaca, agat mortar, pengayak 200 mesh, alat pemanas (oven), neraca analitis Metler As 200, krus porselen, desikator, stirrer, *shaker*, pompa vakum Buchi VacR V-500, pH meter (Horiba pH meter F-52). Instrumen analisis meliputi spektrometer *Fourier Transform Infrared* (FT-IR Shimadzu 8210 PC), difraktometer sinar-X Shimadzu XRD 6000, *Scanning Electron Micrograph-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (SEM-EDS dengan instrumen 6510 (LA) JEOL-2300), dan spektrofotometer UV-Vis Optima SP-300.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: zeolit alam Klaten, HCl 37% ($\rho=1,19 \text{ g mL}^{-1}$, $M_r=36,5 \text{ g mol}^{-1}$), HNO_3 68%, setiltrimetilamonium bromida (CTAB, $M_r=364,46 \text{ g mol}^{-1}$), perak nitrat (AgNO_3 , $M_r=169,87 \text{ g mol}^{-1}$), kalium dihidrogen fosfat (KH_2PO_4 , $M_r=136,09 \text{ g mol}^{-1}$), amonium metavanadat (NH_4VO_3), amonium molibdat ($\text{H}_{24}\text{Mo}_7\text{N}_6\text{O}_{24}$), asam sitrat monohidrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), semua bahan diperoleh dari Merck, akuades (Progo Mulyo), kertas saring Whatman 42, indikator pH universal, kertas saring biasa dan kertas timbang.

Prosedur Kerja

a. Preparasi zeolit alam

Zeolit alam Klaten digerus dengan agat mortar kemudian diayak menggunakan ayakan ukuran 200 mesh. Zeolit alam yang lolos ayakan 200 mesh digunakan sebagai sampel penelitian dan yang tidak lolos digerus lagi untuk selanjutnya diayak lagi sampai lolos ayakan 200 mesh. Prosedur ini dilakukan untuk mendapatkan ukuran partikel dan luas permukaan yang homogen.

b. Aktivasi zeolit alam dengan asam

Zeolit alam Klaten 200 mesh direndam dengan akuades selama 24 jam pada temperatur kamar. Hasil rendaman tersebut selanjutnya disaring dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 80°C selama 24 jam kemudian digerus. Zeolit alam sebanyak 100 g yang telah digerus, dipanaskan dalam ruang asam pada temperatur 72°C dalam larutan 3 M HCl dengan volume 150 mL selama 30 menit.

Setelah dipanaskan zeolit alam disaring dan dicuci sampai netral dengan menggunakan akuades. Sampel zeolit dianggap netral jika tidak terdapat lagi ion Cl^- dalam filtrat, yang diketahui dengan tidak adanya endapan AgCl jika direaksikan dengan larutan AgNO_3 . Sampel zeolit yang sudah netral kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 120°C selama 24 jam.

c. Modifikasi zeolit alam dengan surfaktan CTAB

Sebanyak 5 g zeolit alam hasil pemanasan dengan 3 M HCl yang telah dioven dan digerus halus dimasukkan ke dalam air, kemudian ditambah dengan 125 mL CTAB dengan konsentrasi 2 kali KTK (kapasitas tukar kation) zeolit. Campuran diaduk dengan pengaduk magnet selama 24 jam, kemudian disaring dan dicuci dengan akuades sampai filtrat bebas Br yang ditunjukkan dengan uji AgNO_3 . Setelah itu dikeringkan dalam oven pada temperatur 80°C selama 24 jam. Zeolit yang telah dimodifikasi dengan CTAB sebanyak 2 KTK selanjutnya disebut zeolit-CTAB.

d. Studi adsorpsi dan desorpsi fosfat

Pada penelitian ini dilakukan terlebih dahulu optimasi adsorpsi fosfat yang mengkaji pengaruh pH, waktu kontak dan konsentrasi. Cara optimasi adsorpsi fosfat yang dilakukan merujuk pada Agnes (2014) dan Utami (2014), sedangkan desorpsinya merujuk pada Khan dkk. (2008), Bhattacharya dkk. (2007) dan Rahmayani (2014).

Optimasi adsorpsi fosfat

Pengaruh pH. Sebanyak 10 mg adsorben digunakan dalam proses adsorpsi 10 mL larutan adsorbat 10 ppm dengan variasi pH 3-7 dimasukkan ke dalam botol kaca. Digojok selama 4 jam, kemudian disaring dan filtrat ditambahkan dengan pereaksi molibdovanadat sebelum dianalisis untuk penentuan konsentrasi anion fosfat yang tidak teradsorpsi dengan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 400 \text{ nm}$. Pereaksi molibdovanadat dibuat dengan mencampurkan larutan amonium molibdat 5% dan larutan amonium vanadat 0,25%.

Pengaruh waktu kontak. Sebanyak 10 mg adsorben digunakan dalam proses adsorpsi 10 mL larutan adsorbat 10 ppm pada pH optimum dimasukkan ke dalam botol kaca. Digojok dengan variasi waktu 5; 10; 15; 30; 45; 60; 90; 120 dan 150 menit, kemudian disaring dan filtrat ditambahkan dengan pereaksi molibdovanadat sebelum dianalisis untuk penentuan konsentrasi anion fosfat yang tidak teradsorpsi dengan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 400 \text{ nm}$. Pereaksi molibdovanadat dibuat dengan mencampurkan larutan amonium molibdat 5% dan larutan

amonium vanadat 0,25%. Pengaruh waktu kontak dilakukan untuk memperoleh model kinetika adsorpsi yang terjadi pada fosfat terhadap zeolit termodifikasi CTAB.

Konsentrasi. Sebanyak 10 mg adsorben digunakan dalam proses adsorpsi 10 mL larutan adsorbat dengan variasi konsentrasi 2, 4, 6, 8, dan 10 ppm. Digojok pada pH dan waktu adsorpsi optimum, kemudian disaring dan filtrat ditambahkan dengan pereaksi molibdovanadat sebelum dianalisis untuk penentuan konsentrasi anion fosfat yang tidak teradsorpsi dengan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 400$ nm. Pereaksi molibdovanadat dibuat dengan mencampurkan larutan amonium molibdat 5% dan larutan amonium vanadat 0,25%.

Studi adsorpsi dan desorpsi fosfat

Adsorpsi fosfat. Sebanyak 200 mg adsorben (zeolit-CTAB) digunakan dalam proses adsorpsi 200 mL larutan adsorbat 10 ppm dengan pH 5 dimasukkan ke dalam botol kaca. Digojok selama 60 menit, disaring kemudian endapan yang terdapat pada kertas saring dikeringkan pada temperatur 90°C dan filtrat ditambahkan dengan pereaksi molibdovanadat sebelum dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 400$ nm untuk penentuan konsentrasi anion fosfat yang tidak teradsorpsi.

Desorpsi fosfat. Endapan yang diperoleh dari hasil adsorpsi digunakan untuk proses desorpsi. Ditimbang sebanyak 6,5 mg masing-masing untuk 5 mL air dan 5 mL asam sitrat 0,33 M, dimasukkan ke dalam botol kaca. Digojok dengan variasi waktu 30; 60; 120; 180; 240; 300; 360 dan 420 menit, dan disaring. Setelah itu, filtrat ditambahkan dengan pereaksi molibdovanadat sebelum dianalisis untuk penentuan konsentrasi anion fosfat yang terdesorpsi dengan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 400$ nm.

4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Zeolit Alam, Zeolit Alam Teraktivasi dan Zeolit Termodifikasi CTAB

Zeolit alam yang digunakan pada penelitian ini adalah zeolit alam Klaten. Sebelum digunakan, zeolit alam dipreparasi terlebih dahulu dengan menggerus dan mengayaknya dengan ayakan 200 mesh. Hal ini bertujuan untuk memperbesar luas permukaan dan ukuran partikel zeolit lebih homogen. Setelah itu zeolit 200 mesh direndam dengan akuades selama 24 jam untuk menghilangkan pengotor-pengotor yang larut dalam air. Hasil rendaman selanjutnya disaring dan dikeringkan dalam oven se-

lama 24 jam pada temperatur 120°C agar air dan pengotor polar yang masih berada di permukaan zeolit menguap, sehingga ruang pori relatif kosong. Zeolit yang diperoleh kemudian digerus kembali.

Selanjutnya zeolit alam diaktivasi dengan cara merendam zeolit dalam HCl 3M selama 30 menit pada temperatur 72°C. Proses aktivasi ini bertujuan untuk menghilangkan pengotor-pengotor anorganik. Setelah itu, zeolit disaring dan dicuci dengan akuades hingga netral. Hal ini ditandai dengan tidak adanya endapan putih AgCl pada filtrat yang direaksikan dengan AgNO₃. Setelah itu zeolit dikeringkan pada temperatur 120°C selama 24 jam, kemudian zeolit digerus lagi dan diayak dengan ayakan 200 mesh.

Penentuan kapasitas tukar kation (KTK) zeolit dilakukan pada zeolit alam sebelum dan setelah aktivasi. Hal ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh proses aktivasi pada kapasitas tukar kation zeolit dan jumlah surfaktan yang akan digunakan untuk modifikasi zeolit. Hasil penentuan kapasitas tukar kation zeolit alam dan zeolit teraktivasi ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Nilai KTK zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi

Sampel	KTK (meq/g)
Zeolit Alam	1,032
Zeolit Alam Teraktivasi	0,732

Dari Tabel.1 terlihat adanya penurunan nilai KTK setelah proses aktivasi yang mengindikasikan bahwa terjadi dealuminasi yang menyebabkan muatan negatif dari zeolit berkurang sehingga berdampak pada berkurangnya kemampuan zeolit dalam hal pertukaran kation.

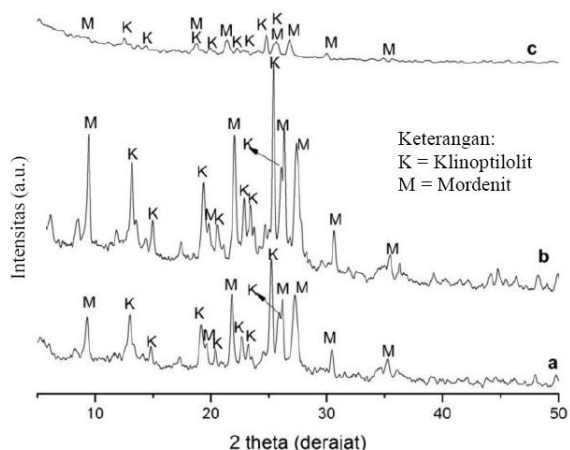
Proses modifikasi zeolit dilakukan dengan menggunakan surfaktan kationik CTAB, dimana akan terjadi pertukaran kation-kation penyeimbang pada permukaan eksternal zeolit aktivasi dengan molekul surfaktan C₁₆H₃₃(CH₃)₃N⁺. Penambahan CTAB dilakukan dengan menggunakan nilai KTK dari zeolit alam teraktivasi dengan konsentrasi 2 KTK (Agnes, 2014).

Difraktogram sinar-X

Pada hasil difraktogram zeolit alam muncul d (Å) = 9,516; 4,516; 4,076; 3,404; 3,269; 2,935 dan 2,549 dengan intensitas cukup tinggi. Data yang diperoleh sesuai dengan data JCPDS No.6-239 dengan d (Å) = 9,100; 4,530; 4,140; 3,390; 3,310; 2,946 dan 2,522 yang menunjukkan bahwa terdapat mineral mordeinit pada zeolit alam Klaten. Selain itu muncul puncak dengan intensitas yang tinggi dengan d (Å) = 6,808; 5,976; 4,625; 4,353; 3,921; 3,834; 3,535 dan

3,439. Data tersebut sesuai dengan data JCPDS No.25-1349 dengan d (Å) = 6,760; 5,970; 4,654; 4,346; 3,910; 3,835; 3,549 dan 3,418 yang menunjukkan bahwa terdapat mineral klinoptilolit pada zeolit alam Klaten. Berdasarkan hasil difraktogram dapat disimpulkan bahwa zeolit alam Klaten terdiri dari mineral klinoptilolit dan mordenit.

Pada difraktogram zeolit alam teraktivasi muncul puncak-puncak yang sama dengan zeolit alam, namun intensitas puncak meningkat setelah zeolit alam diaktivasi. Hal ini menunjukkan bahwa proses aktivasi dapat menghilangkan oksida logam pengotor pada zeolit sehingga intensitasnya meningkat. Setelah zeolit alam diaktivasi, selanjutnya zeolit alam dimodifikasi dengan surfaktan CTAB. Hasil difraktogram zeolit termodifikasi CTAB menunjukkan puncak-puncak yang sama dengan zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi tetapi terjadi sedikit pergeseran pada puncak-puncak tersebut ke arah 2 theta yang lebih kecil, yaitu sekitar 0,5 derajat dan intensitas puncak-puncak zeolit menurun secara signifikan.

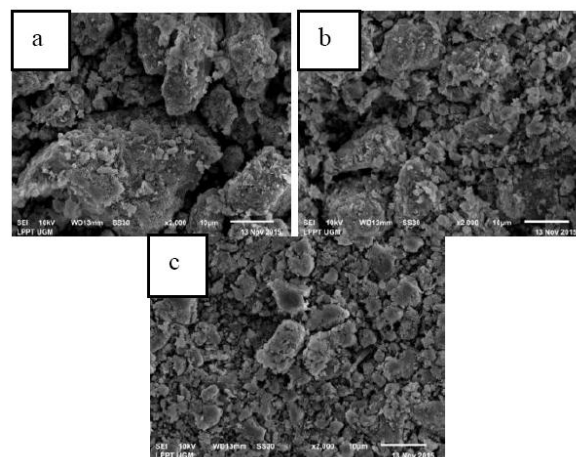


Gambar 5. Difraktogram (a) zeolit alam, (b) zeolit alam teraktivasi, dan (c) zeolit-CTAB

Hal ini menunjukkan bahwa setelah penambahan CTAB sebanyak dua kali kapasitas tukar kationnya menyebabkan permukaan zeolit tertutup oleh CTAB sehingga komposisi mineral pada zeolit yang terdeteksi pada difraktometer dalam jumlah kecil. Selain itu, hasil EDS pada Tabel 2 dapat dilihat bahwa persentase unsur C yang berasal dari CTAB meningkat secara signifikan lebih dari dua kali persentase unsur Si yang mengindikasikan bahwa zeolit berhasil dimodifikasi namun mengurangi persentase Si secara signifikan pada zeolit sehingga intensitas puncak-puncak kristal pada zeolit menjadi sangat rendah dibandingkan dengan zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi.

Mikrograf SEM-EDS

Mikrograf SEM zeolit alam, zeolit alam teraktivasi dan zeolit termodifikasi CTAB (zeolit-CTAB) ditunjukkan pada Gambar 6. Mikrograf SEM zeolit alam menunjukkan permukaan morfologinya yang tidak beraturan dan tidak merata serta berbentuk agregat-agregat besar (a). Setelah diaktivasi, agregat-agregat besar menjadi agregat yang lebih kecil (b). Pada zeolit yang termodifikasi CTAB terlihat morfologi zeolit masih dalam bentuk agregat-agregat kecil tetapi lebih merata (c). Daerah-daerah gelap pada Gambar 6 (a) dan (b) yang mengindikasikan rongga terbuka dan pori zeolit terlihat ditutupi dan lebih merata pada Gambar 6 (c). Hal ini dimungkinkan karena terjadi penyerapan surfaktan pada permukaan luar zeolit sehingga dapat menutupi rongga dan pori zeolit (Taffarel dan Rubio, 2010).



Gambar 6. Mikrograf SEM (a) zeolit alam, (b) zeolit alam teraktivasi dan (c) zeolit-CTAB

Secara kuantitatif, persentase unsur-unsur yang terkandung dalam zeolit alam, aktivasi dan termodifikasi dapat dianalisis dengan EDS dan hasilnya dapat dilihat pada Tabel 2. Berdasarkan data dari Tabel 2, pada zeolit alam yang telah diaktivasi dibandingkan dengan zeolit alam terlihat bahwa % atom Al menurun yang mengindikasikan terjadinya dealuminasi karena proses aktivasi. Persentase atom Na, Mg dan O juga berkurang seiring terjadinya dealuminasi, begitu juga dengan Fe sebagai pengotor. Hal ini membuktikan dan mendukung hasil difraktogram sinar-X bahwa aktivasi dapat mengurangi jumlah pengotor pada zeolit. Berkurangnya persentase atom dari unsur-unsur tersebut menyebabkan persentase atom C, N, dan Si meningkat.

Pada zeolit yang telah dimodifikasi (zeolit-CTAB) dapat dilihat bahwa hanya persentase atom C dan N yang meningkat. Hal ini mengindikasikan bahwa penambahan surfaktan CTAB dapat memberikan kontribusi paling besar untuk C dan N karena komponen penyusun CTAB terdiri atom C (karbon), N

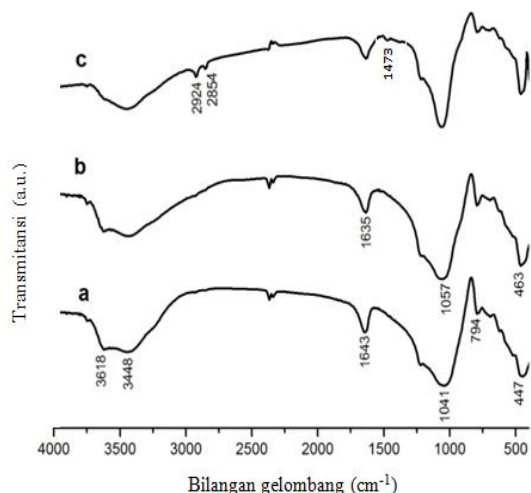
(nitrogen) dan H (hidrogen), yang mengakibatkan semua persentase unsur-unsur yang terkandung dalam zeolit berkurang. Meningkatnya persentase C dan N menunjukkan bahwa surfaktan CTAB berhasil diserap oleh zeolit. Hal ini mendukung hasil yang diperoleh pada difraktogram sinar-X dengan berkurangnya intensitas puncak-puncak mineral zeolit secara signifikan setelah dimodifikasi dengan CTAB.

Tabel 2. Persentase (%) unsur atom pada zeolit alam, zeolit alam teraktivasi dan zeolit termodifikasi CTAB (Zeolit-CTAB) dari SEM-EDS

Unsur atom	Zeolit alam	Zeolit alam teraktivasi	Zeolit-CTAB
C	15,65	16,84	25,31
N	4,67	5,32	6,00
O	60,64	60,17	54,08
Na	0,72	0,40	0,28
Mg	0,29	0,13	0,11
Al	3,13	2,64	2,38
Si	13,35	13,58	11,30
K	0,25	0,24	0,18
Ca	0,79	0,21	0,18
Fe	0,52	0,49	0,18

Spektra inframerah

Zeolit alam, zeolit aktivasi dan zeolit termodifikasi CTAB yang telah diinterpretasi dari difraktogram sinar-X dan SEM-EDS didukung dengan data spektra inframerah untuk mengetahui dan memastikan gugus fungsi yang terdapat pada zeolit tersebut. Spektra FT-IR zeolit alam, zeolit alam teraktivasi dan zeolit termodifikasi CTAB ditunjukkan pada Gambar 4 dan interpretasi hasil yang diperoleh disesuaikan dengan data serapan khas dari zeolit alam dan CTAB pada Tabel 3. Pada zeolit alam terdapat serapan pada rentang 500-1300 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya aluminasilika dan merupakan serapan khas dari zeolit.



Gambar 7. Spektra FTIR (a) zeolit alam, (b) zeolit alam teraktivasi dan (c) zeolit-CTAB

Pita serapan pada 447 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi tekuk Si-O/Al-O dan serapan yang muncul pada 794 cm⁻¹ menunjukkan simetrik O-Si-O dan O-Al-O, sedangkan serapan pada 1041 cm⁻¹ menunjukkan adanya asimetrik O-Si-O dan O-Al-O. Pita serapan sekitar 1643 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi tekuk H-O-H dan pada serapan sekitar (3618 dan 3448) cm⁻¹ menunjukkan adanya overlap asimetrik dan simetrik H-O-H dengan gugus hidroksil dari zeolit.

Spektra FT-IR pada zeolit alam teraktivasi menunjukkan serapan-serapan yang sama dengan serapan pada zeolit alam tetapi mengalami sedikit pergeseran, namun masih dalam rentang yang sama. Zeolit alam teraktivasi memiliki serapan-serapan 463 cm⁻¹, 794 cm⁻¹, 1057 cm⁻¹, 1635 cm⁻¹, 3448 cm⁻¹ dan 3626 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya aluminasilika, vibrasi tekuk Si-O/Al-O, simetrik dan asimetrik O-Si-O dan O-Al-O, serta vibrasi tekuk dan overlap simetrik dan asimetrik H-O-H. Pergeseran vibrasi dari 1041 cm⁻¹ menjadi 1057 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya asimetrik O-Si-O dan O-Al-O sangat sensitif terhadap dealuminasi.

Cakicioglu-Ozkan dan Ulku (2005) mengemukakan bahwa proses aktivasi zeolit alam menggunakan asam mengakibatkan terjadinya dealuminasi pada zeolit dan pergeseran vibrasi ke arah bilangan gelombang yang lebih besar.

Tabel 3. Serapan khas dari zeolit dan CTAB

Pita Serapan Zeolit (cm ⁻¹)	Vibrasi
(420 – 500) cm ⁻¹	vibrasi tekuk Si-O/Al-O
(680 – 850) cm ⁻¹	simetrik O-Si-O dan O-Al-O
(1000 – 1100) cm ⁻¹	asimetrik O-Si-O dan O-Al-O
(1630 – 1640) cm ⁻¹	vibrasi tekuk H-O-H
(3000 – 3700) cm ⁻¹	overlap asimetrik dan simetrik H-O-H dengan gugus hidroksil dari zeolit
Pita Serapan CTAB (cm ⁻¹)	Vibrasi
2915 cm ⁻¹	asimetrik CH
2850 cm ⁻¹	simetrik CH
(1461–1476) cm ⁻¹	methylene scissoring

Perlakuan aktivasi asam menyebabkan jarak antar Al membesar sehingga interaksi antar Al akan berkurang dan kebebasan gerak Al meningkat, mengakibatkan vibrasi yang timbul semakin besar. Hal ini menunjukkan bahwa perlakuan asam dapat mengurangi kandungan aluminium dalam zeolit alam Klaten (dealuminasi). Berkurangnya kandungan aluminium setelah diaktivasi didukung oleh hasil SEM-EDS yang dapat dilihat pada Tabel 2. Dealuminasi terjadi karena Al bersifat lebih basa daripada Si sehingga akan bereaksi dengan asam dan

membuat ikatannya menjadi lebih mudah putus, menyebabkan Al dalam kerangka zeolit terlepas menjadi Al luar kerangka (Baralangi, 2009). Spektra FT-IR pada zeolit termodifikasi CTAB juga menunjukkan serapan-serapan yang sama dengan serapan pada zeolit alam dan teraktivasi, namun muncul beberapa serapan baru. Pada zeolit termodifikasi muncul serapan pada 1473 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} dan 2924 cm^{-1} yang menunjukkan adanya *methylene scissoring*, simetrik dan asimetrik CH_2 . Serapan-serapan tersebut merupakan serapan khas dari CTAB sehingga dapat disimpulkan bahwa CTAB telah diserap oleh zeolit.

Berdasarkan hasil analisis dari difraktogram sinar-X, zeolit alam yang telah dimodifikasi CTAB menunjukkan bahwa terjadi pergeseran nilai *d spacing* ke arah 2 theta lebih kecil sekitar 0,5 derajat dibandingkan dengan zeolit alam dan zeolit alam teraktivasi yang mengindikasikan bahwa pori zeolit menjadi lebih besar. Selain itu pada spektra infra merah terlihat adanya serapan khas dari CTAB dan didukung hasil SEM-EDS dengan meningkatnya persentase atom C dan N setelah zeolit dimodifikasi CTAB yang mengindikasikan bahwa zeolit alam telah berhasil dimodifikasi dengan CTAB.

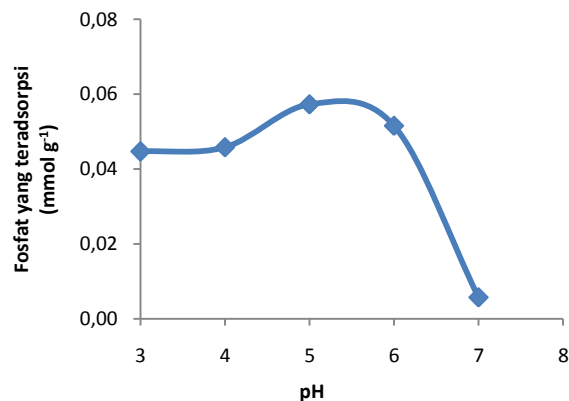
Studi Adsorpsi

Pengaruh pH

Variasi pH sangat penting pada proses adsorpsi karena pH merupakan faktor yang menentukan kemampuan material dalam mengadsorpsi polutan. Adsorpsi dilakukan pada variasi pH = 3-7 dengan konsentrasi awal larutan 10 ppm dengan waktu kontak 4 jam. Hasil kajian variasi pH dapat dilihat pada Gambar 8. Dari Gambar 8, dapat dilihat bahwa adsorpsi anion fosfat pada pH 3 dan 4 tidak menunjukkan adanya peningkatan yang signifikan, tetapi pada pH 5 terjadi peningkatan yang cukup signifikan. Pada pH 6 terjadi sedikit penurunan adsorpsi namun pada pH 7 terjadi penurunan adsorpsi fosfat yang sangat signifikan. Hal ini sesuai dengan spesiasi fosfat yang terdistribusi 100% di daerah pH 4 sampai 5 dalam bentuk H_2PO_4^- .

Adsorpsi maksimum anion fosfat pada pH 5 juga diperoleh beberapa peneliti sebelumnya seperti Hamoudi dkk. (2007) yang menggunakan MCM-48 terfungsionalisasi amonium untuk menghilangkan fosfat maksimum pada $4 < \text{pH} < 6$. Tian dkk. (2009) menggunakan campuran aluminium/lanthanum terpillarasi montmorilonit dan diperoleh bahwa adsorpsi maksimum fosfat berada pada pH 5. Pada pH larutan yang semakin besar yakni di atas pH 6, adsorpsi fosfat semakin menurun dan sangat

signifikan. Hal ini disebabkan karena pada pH yang lebih tinggi menyebabkan permukaan adsorben menjadi lebih negatif sehingga secara signifikan lebih menolak spesies yang bermuatan negatif dalam larutan. Selain itu, pada pH yang lebih tinggi, konsentrasi gugus OH^- semakin tinggi sehingga terjadi kompetisi antara gugus OH^- dan fosfat pada situs aktif zeolit termodifikasi CTAB. Efisiensi penyerapan fosfat yang tinggi pada pH rendah disebabkan juga karena keberadaan spesies fosfat secara alami berada pada pH rendah.

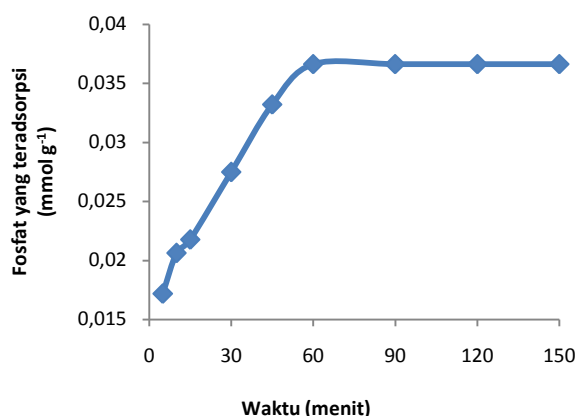


Gambar 8. Pengaruh pH medium terhadap adsorpsi anion fosfat pada zeolit-CTAB

Pengaruh waktu kontak dan kinetika adsorpsi

Pengaruh waktu kontak pada adsorpsi anion fosfat pada zeolit termodifikasi CTAB (zeolit-CTAB) dapat dilihat pada Gambar 9. Hasil yang diperoleh pada Gambar 9 menunjukkan bahwa waktu kesetimbangan adsorpsi untuk mencapai adsorpsi maksimum fosfat pada waktu 60 menit. Pada menit pertama terlihat bahwa anion fosfat yang teradsorpsi sedikit, kemudian meningkat cukup tinggi pada menit kedua dan sedikit meningkat pada menit ketiga, selanjutnya jumlah yang teradsorpsi meningkat secara signifikan hingga mencapai waktu optimumnya. Setelah mencapai waktu optimum dan kesetimbangannya, jumlah anion fosfat yang teradsorpsi konstan. Kinetika adsorpsi anion fosfat pada zeolit termodifikasi CTAB dilakukan menggunakan persamaan kinetika adsorpsi orde nol, satu, dua, pseudo orde satu Lagergren dan pseudo orde dua Ho.

Dari Tabel 4 dapat dilihat bahwa kinetika adsorpsi anion fosfat dengan nilai koefisien korelasi (R^2) tertinggi adalah pada kinetika adsorpsi pseudo orde dua Ho dengan nilai konstanta laju adsorpsi sebesar $0,112\text{ (g mmol}^{-1}\text{ menit}^{-1})$ yang berarti $0,112\text{ g adsorben mampu mengadsorpsi } 1\text{ mmol adsorbat dalam } 1\text{ menit}$. Grafik t/q_{ads} lawan t pada adsorpsi anion fosfat oleh zeolit-CTAB ditunjukkan pada Gambar 10.

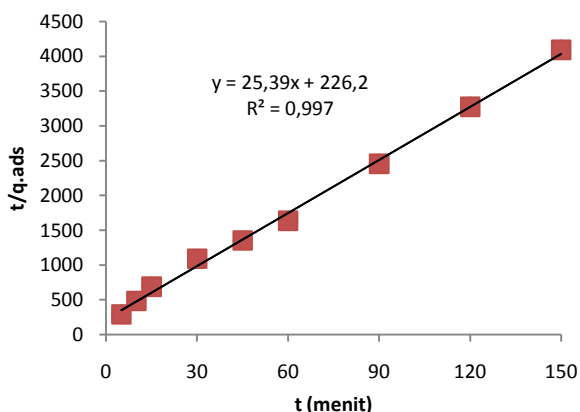


Gambar 9. Pengaruh waktu kontak pada adsorpsi anion fosfat pada zeolit-CTAB

Tabel 4. Parameter kinetika orde nol, satu, dua, pseudo orde satu (Lagergren) dan pseudo orde dua (Ho)

Orde	k	R ²
Nol	0	0,713
Satu	-0,002	0,725
Dua	0,043	0,736
Pseudo orde satu (Lagergren)	0,041 (menit ⁻¹)	0,958
Pseudo orde dua (Ho)	0,112 (g mmol ⁻¹ menit ⁻¹)	0,997

Kinetika adsorpsi fosfat pada penelitian ini dapat dijelaskan dengan kinetika pseudo orde dua Ho. Hal yang sama diperoleh Zamparas dkk. (2012) yang memodifikasi bentonit dengan zenith/Fe dan Bhargava dan Sheldarkar (1993) yang menggunakan TNSAC (*Tamarind Nut Shell Activated Carbon*) untuk adsorpsi fosfat dan kinetika adsorpsinya mengikuti kinetika pseudo orde dua Ho.



Gambar 10. Plot dari t/q.ads lawan t pada adsorpsi anion fosfat oleh zeolit-CTAB

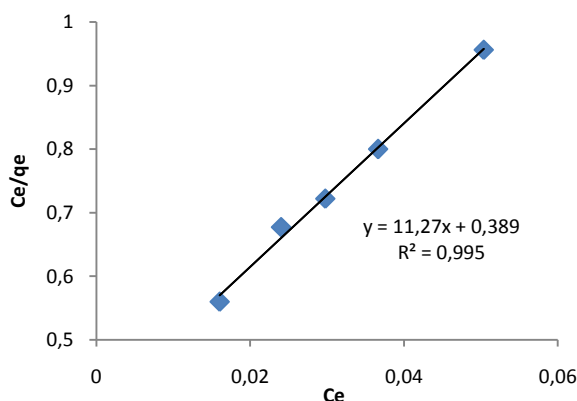
Isoterm adsorpsi

Isoterm adsorpsi fosfat pada zeolit termodifikasi CTAB dapat dilihat pada Tabel 5. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa adsorpsi fosfat pada zeolit

termodifikasi CTAB dapat dijelaskan dengan isoterm adsorpsi Langmuir karena koefisien korelasinya (R²) lebih tinggi daripada Freundlich. Hal ini menunjukkan bahwa adsorpsi fosfat pada zeolit termodifikasi CTAB membentuk satu lapisan. Kapasitas adsorpsi yang diperoleh sebesar $8,873 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$, artinya setiap gram adsorben dapat mengadsorpsi H₂PO₄⁻ sebanyak $8,873 \times 10^{-5} \text{ mol}$ dengan nilai K sebesar $28,972 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$. Energi adsorpsi anion fosfat terhadap zeolit termodifikasi yang diperoleh sebesar $25,454 \text{ kJ mol}^{-1}$, menurut Adamson (1990), energi adsorpsi diatas 20 kJ mol^{-1} termasuk adsorpsi kimia. Oleh karena itu, adsorpsi anion fosfat terhadap zeolit termodifikasi merupakan adsorpsi kimia (kemi-sorpsi). Beberapa peneliti sebelumnya juga memperoleh hasil bahwa model isoterm Langmuir yang sesuai untuk adsorpsi fosfat seperti Pengthamkeerati dkk. (2008) yang menggunakan abu layang dan Huo dkk. (2012) menggunakan klinoptilolit termodifikasi NaCl dan FeCl₃. Gambar 11 dan Tabel 5 menunjukkan grafik isoterm adsorpsi Langmuir dan parameter isoterm adsorpsi Langmuir.

Tabel 5. Parameter isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich

	Model isoterm	
	Langmuir	Freundlich
Kapasitas adsorpsi	$8,873 \times 10^{-5} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	0,272
n	-	1,845
K	$28,972 \times 10^5 \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	-
E	$25,454 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	-
R ²	0,995	0,994



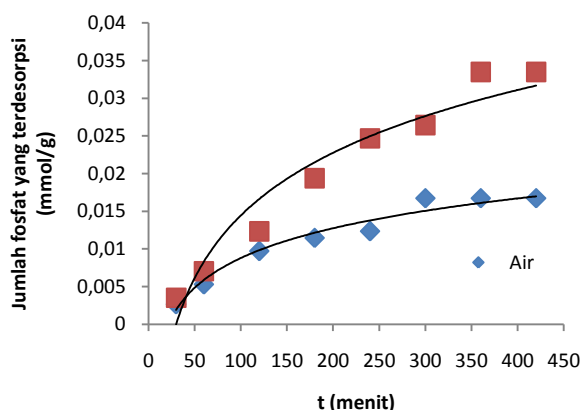
Gambar 11. Plot dari Ce/qe lawan Ce pada adsorpsi isoterm Langmuir anion fosfat oleh zeolit-CTAB

Desorpsi fosfat

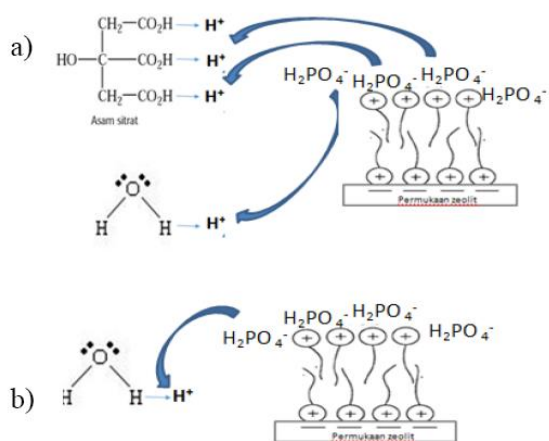
Dari Gambar 12 dapat dilihat bahwa jumlah fosfat yang terdesorpsi sangat berbeda secara signifikan. Dalam medium air, jumlah fosfat yang terdesorpsi jauh lebih sedikit daripada dalam medium asam sitrat. Pada medium air terlihat bahwa fosfat yang

terdesorpsi di awal sangat kecil dan terus meningkat hingga mencapai jumlah fosfat maksimum yang terdesorpsi pada $t = 300$ menit. Setelah menit ke-300, jumlah fosfat yang terdesorpsi tidak mengalami perubahan.

Pada medium asam sitrat dapat dilihat bahwa jumlah fosfat yang terdesorpsi cukup tinggi dan selanjutnya meningkat secara signifikan. Jumlah fosfat yang terdesorpsi semakin meningkat seiring bertambahnya waktu hingga mencapai jumlah fosfat yang terdesorpsi maksimum pada $t = 360$ menit, sekitar $0,035 \text{ mmol g}^{-1}$ dan tidak mengalami perubahan setelah waktu tersebut. Hal ini menunjukkan bahwa jumlah fosfat yang terdesorpsi pada medium air lebih sedikit namun lebih cepat mengalami keseimbangan dibandingkan pada medium asam sitrat.



Gambar 12. Jumlah fosfat yang terdesorpsi dari zeolit-CTAB-fosfat dalam air dan asam sitrat 0,33 M



Gambar 13. Model anion fosfat yang terdesorpsi dari zeolit termodifikasi CTAB pada medium asam sitrat 0,33 M (a) dan medium air (b)

Berdasarkan hasil analisis desorpsi anion fosfat yang diperoleh dapat diketahui bahwa jumlah anion yang terdesorpsi lebih banyak dalam medium asam sitrat daripada dalam medium air. Perbedaan jumlah anion yang terdesorpsi dalam medium asam

sitrat dan dalam medium air terjadi karena asam sitrat dapat terdeprotonasi yang melepaskan ion H^+ atau H_3O^+ lebih banyak daripada air seperti pada Gambar 13. Deprotonasi asam sitrat dan air menyebabkan anion fosfat, sulfat dan nitrat dapat terprotonasi dan lebih suka berinteraksi dengan ion H^+ karena H^+ memiliki keelektropositifan lebih kuat daripada N^+ (\oplus = situs aktif) dari adsorben zeolit termodifikasi CTAB.

Dengan berasumsi bahwa banyaknya jumlah anion fosfat yang terdesorpsi dalam asam sitrat sebanding dengan kelarutan nutrisi yang tinggi dalam asam sitrat sehingga ketersediaan nutrisi tanaman tidak dikontrol oleh hidrolisis melainkan ekstraksi aktif oleh asam organik pada tanaman. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa zeolit termodifikasi CTAB yang digunakan untuk mengadsorpsi limbah anion-anion berpotensi jika diaplikasikan sebagai pupuk lepas lambat karena salah satu syaratnya adalah mempunyai kelarutan yang rendah di dalam air serta dapat memberikan nutrisi yang cukup pada tanaman (Rahmayani, 2014).

5 KESIMPULAN

Berdasarkan hasil analisis dan pembahasan pada penelitian yang diperoleh, dapat disimpulkan bahwa:

1. Modifikasi zeolit alam menggunakan surfaktan CTAB menyebabkan permukaan zeolit tertutup oleh CTAB sehingga permukaannya bermuatan positif dan dapat menyerap anion fosfat.
2. Zeolit termodifikasi CTAB dapat mengadsorpsi anion fosfat secara maksimal pada pH 5 selama 60 menit yang mengikuti model kinetika pseudo orde dua dengan laju adsorpsi sebesar $0,112 \text{ g mmol}^{-1} \text{ menit}^{-1}$, serta mengikuti pola isotherm adsorpsi Langmuir dengan kapasitas adsorpsi sebesar $8,873 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$ dan K sebesar $28,972 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$.
3. Jumlah anion fosfat yang terdesorpsi dari zeolit-CTAB yang telah menyerap anion tersebut lebih banyak dalam medium asam sitrat 0,33 M daripada dalam medium air, sehingga zeolit-CTAB berpotensi sebagai pupuk lepas lambat.

REFERENSI

Adamson, A.W., 1990, *Physical Chemistry of Surface*, 5th Ed., John Wiley and Sons Inc, New York.
 Agnes, M., 2014, Modifikasi Zeolit Alam dengan CTAB Sebagai Adsorben Multifungsi untuk Kation Cu^{2+} , Anion SO_4^{2-} dan Senyawa Organik Metil Merah, *Skrripsi*, Departemen Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta.

- Bansiwal, A.K., Rayalu, S.S., Labhasetwar, N.K., Juwar-
kar, A.A., and Devotta, S., 2006, Surfactant-Modified
Zeolite as A Slow Release Fertilizer for Phosphorus, *J.
Agric. Food Chem.*, 54, 4773-4779.
- Baralangi, S., 2009, Modifikasi Zeolit Alam dengan Propi-
lamina dan N-Cetil-N,N,N-Trimetilammonium Bromi-
da (CTAB) dan Aplikasinya untuk Adsorpsi Anion
 MnO_4^- dan $Cr_2O_7^{2-}$, Tesis, Departemen Kimia FMIPA
UGM, Yogyakarta.
- Bhardwaj, D., and Tomar, R., 2011, Use of Surface Mod-
ified Inorganic NanoMaterials as Slow Release Nitro-
gen Fertilizer, *Sustainable Agricultural Development.*,
171-184.
- Bhargava, D.S., and Sheldarkar, S.B., 1993, Use of
TNSAC in Phosphate Adsorption Studies and Rela-
tionships. Literature, Experimental Methodology, Justi-
fication and Effects of Process Variables. *Water Res.*,
27, 303-312.
- Bhattacharya, I., Bandyopadhyay, S., Varadachari, C., and
Ghosh, K., 2007, Development of A Novel Slow-
Releasing Iron-Manganese Fertilizer Compound, *Ind.
Eng. Chem. Res.*, 46, 2870-2876.
- Cakicioglu-Ozkan, F., and Ulku, S., 2005, The Effect of
HCl Treatment on Water Vapor Adsorption Characte-
ristics of Clinoptilolite Rich Natural Zeolite, *Micropor-
ous and Mesoporous Mater.*, 77, 47-53.
- Chandra, P.K., Ghosh, K., and Varadachari, C., 2009, A
New Slow-Releasing Iron Fertilizer, *Chem. Eng. J.*, 155
, 451-456.
- Chitrakar, R., Tezuka, S., Sonoda, A., Sakane, K., Ooi, K.,
and Hirotsu, T., 2006, Phosphate Adsorption on Syn-
thetic Goethite and Akaganeite, *J. Colloid Interface
Sci.*, 298, 602-608.
- Choi, J., Lee, S., Lee, S., Kim, J., Park, K., Kim, D., and
Hong, S., 2012, Comparison of Surface-Modified Ad-
sorbents for Phosphate Removal in Water, *Water, Air,
Soil Pollut.*, 223, 2881-2890.
- Delaney, P., McMannamon, C., Hanrahan, J.P., Copley,
M.P., Holmes, J.D., and Morris, M.A., 2011, Develop-
ment of Chemically Engineered Porous Metal Oxides for
Phosphate Removal, *J. Hazard. Mater.*, 185, 382-
391.
- Erdem, E., Karapinar, N., and Donat, R., 2004, The Re-
moval of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites, *J.
Colloid Interface Sci.*, 280, 309-314.
- Ertan, A., and Cakicioglu-Ozkan, F., 2005, CO_2 and N_2
Adsorption on The Acid (HCl, HNO_3 , H_2SO_4 and
 H_3PO_4) Treated Zeolites, *Adsorption*, 11, 151-156.
- Farisuna, N., 2013, Modifikasi Zeolit Alam dengan Cetil-
trimetilammonium Bromida Sebagai Adsorben NO_3^- ,
 $Pb(II)$, dan Metil Orange, Skripsi, Departemen Kimia
FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Guan, H., Bestland, E., Zhu, C., Zhu, H., Albertsdottir, D.,
Hutson, J., Simmons, C.T., Ginic-Markovic, M., Tao, X.,
and Ellis, A.V., 2010, Variation in Performance of Sur-
factant Loading and Resulting Nitrate Removal among
Four Selected Natural Zeolites, *J. Hazard. Mater.*, 183,
616-621.
- Haggerty, G.M., and Bowman, R.S., 1994, Sorption of
Chromate and Other Inorganic Anions by Organo-
Zeolite, *Environ. Sei. Technol.*, 28, 452-458.
- Haghsheno, R., Mohebbi, A., Hashemipour, H., and Sar-
rafi, A., 2009, Research article: Study of Kinetic and
Fixed Bed Operation of Removal of Sulfate Anions
from An Industrial Wastewater by An Anion Exchange
Resin, *J. Hazard. Mater.*, 166, 961-966.
- Hamoudi, S., Belkacemi, K., and Saad, R., 2007, Adsorp-
tion of Phosphate and Nitrate Anions on Ammonium-
Functionalized MCM-48: Effects of Experimental Con-
ditions, *J. Colloid Interface Sci.*, 311, 375-381.
- Hashimoto, S., 2003, Review: Zeolite photochemistry:
impact of zeolites on photochemistry and feedback
from photochemistry to zeolite science, *J. Photochem.
Photobiol., C: Photochemistry Reviews.*, 4, 19-49.
- Hrenovic, J., Rozic, M., Sekovanic, L., and Anic-Vucinic,
A., 2008, Interaction of Surfactant-Modified Zeolites
and Phosphate Accumulating Bacteria, *J. Hazard. Ma-
ter.*, 156, 576-582.
- Huo, H., Lin, H., Dong, Y., Cheng, H., Wang, H., and Cao,
L., 2012, Ammonia-Nitrogen and Phosphates Sorption
From Simulated Reclaimed Waters by Modified Cli-
noptilolite, *J. Hazard. Mater.*, 229-230, 292-297.
- Hussein, M.M., Khader, K.M., and Musleh, S.M., 2014,
Characterization of Raw Zeolite and Surfactant-
Modified Zeolite and Their Use in Removal of Selected
Organic Pollutants from Water, *Int. J. Chem. Sci.*,
12(3), 815-844.
- Karageorgiou, K., Paschalis, M., Anastassakis, G.N., 2007,
Removal of Phosphate Species from Solution by Ad-
sorption onto Calcite Used as Natural Adsorbent, *J.
Hazard. Mater.*, A139, 447-452.
- Ketterings, Q., Reid, S., and Rao, R., 2007, Cation Ex-
change Capacity (CEC), *Cornell University Cooperative
Extension Agronomy Fact Sheet.*, 22, 1-2.
- Khan, M.A., Ki-Wook, K., Mingzhi, W., Bu-Kug, L., Weon-
Hee, L., and Jong-Yoon, L., 2008, Nutrient-
Impregnated Charcoal: An Environmentally Friendly
Slow-Release Fertilizer, *Environmentalist*, 28, 231-235.
- Korkuna, O., Leboda, R., Skubiszewska-Zieba, J., Vruba-
levska, T., Gun'ko, V.M., and Ryzkowski, J., 2006,
Structural and Physicochemical Properties of Natural
Zeolites: Clinoptilolite and Mordenite, *Microporous
Mesoporous Mater.*, 87, 243-254.
- Li, Z., 2003, Use of Surfactant-modified zeolite as Fertilizer
Carriers to Control Nitrate Release, *Microporous Me-
soporous Mater.*, 61, 181-188.
- Mumpton, F.A., 1999, La roca magica: Uses of Natural
Zeolites in Agriculture and Industry, *Proc. Natl. Acad.
Sci. USA*, November 8-9, 1998, Irvine, CA.
- Namasivayam, C., and Sangeetha, S., 2008, Application of
Coconut Coir Pith for The Removal of Sulfate and
Other Anions from Water, *Desalination.*, 219, 1-13.
- Naseem, R., and Tahir, S.S., 2001, Removal of Pb(II) from
Aqueous/Acidic Solutions by Using Bentonite as An
Adsorbent, *Water Res.*, 16(35), 3982-3986.

- Onyango, M.S., Kuchar, D., Kubota, M., and Matsuda, H., 2007, Adsorptive Removal of Phosphate Ions from Aqueous Solution Using Synthetic Zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 3(46), 894-900.
- Öztürk, N., and Bektas, T.E., 2004, Nitrate Removal from Aqueous Solution by Adsorption onto Various Materials, *J. Hazard. Mater.*, B(112), 155-162.
- Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T., and Chularuen-goaksorn, P., 2008, Chemical Modification of Coal Fly Ash for The Removal of Phosphate from Aqueous Solution, *Fuel.*, 87, 2469-2476.
- Ping, N., Hans-Jorg, B., Bing, L., Xiwu, L., and Yong, Z., 2008, Phosphate Removal from Wastewater by Model-La(III) Zeolite Adsorbents, *J. Environ Sci.*, 20, 670-674.
- Selva, P.P., Subramanian, K.S., and Sharmila, R.C., 2014, Sorption Characteristics of Nano Zeolite Based Slow Release Sulphur Fertilizer, *Int. J. Dev.Res.*, 4(2), 225-228.
- Rahmayani, R.F.I., 2014, Sintesis dan Karakterisasi Komposit Kitosan-Zeolit Teraktivasi Basa-Fe sebagai Sistem Lepas Lambat Fe(III), Tesis, Departemen Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Salvestrini, S., Sagliano, P., Iovino, P., Capasso, S., and Colella, C., 2010, Note: Atrazine Adsorption by Acid-Activated Zeolite-Rich Tuffs, *Appl. Clay Sci.*, 49, 330-335.
- Schick, J., Caullet, P., Jean-Louis, P., Patarin, J., and Mangold-Callarec, C., 2010, Batch-wise Nitrate Removal from Water on A Surfactant-Modified Zeolite, *Microporous Mesoporous Mater.*, 132, 395-400.
- Schick, J., Caullet, P., Jean-Louis, P., Patarin, J., and Mangold-Callarec, C., 2011, Nitrate Sorption from Water on A Surfactant-Modified Zeolite. Fixed-bed Column Experiments, *Microporous Mesoporous Mater.*, 142, 549-556.
- Sun, Y., Lin, J., and Zhan, Y., 2013, Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution on Surfactant-Modified Zeolites with Different Coverage Types: Behavior and Mechanism, *Sep. Sci. Technol.*, 48, 2036-2046.
- Taffarel, S.R., and Rubio, J., 2010, Adsorption of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate from Aqueous Solution Using A Modified Natural Zeolite with CTAB, *Miner. Eng.*, 23, 771-779.
- Thirunavukkarasu, M., and Subramanian, K.S., 2014, Surface Modified Nano-Zeolite Used as Carrier for Slow Release of Sulphur, *J. Appl. & Nat. Sci.*, 6 (1), 19-26.
- Tian, S., Jiang, P., Ning, P., and Su, Y., 2009, Enhanced Adsorption Removal of Phosphate from Water by Mixed Lanthanum/Aluminum Pillared Montmorillonite, *Chem. Eng. J.*, 151, 141-148.
- Toran, L., 1987, Sulfate Contamination in Groundwater from A Carbonate-Hosted Mine, *J. Contam. Hydrol.*, 2, 1-29.
- Trisunayanti, W., 2015, *Material Katalis dan Karakternya*, Gajah Mada University Press, Yogyakarta.
- Tsai, W., Hsu, H., Su, T., Lin, K., and Lin, C., 2006, Adsorption Characteristics of Bisphenol-A in Aqueous Solutions onto Hydrophobic Zeolite, *J. Colloid Interface Sci.*, 299, 513-519.
- Utami, M., 2014, Adsorpsi Ion Pb^{2+} dan SO_4^{2-} pada Bentonit Termodifikasi Cetiltrimetilammonium, *Skripsi*, Departemen Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Vicente-Rodriguez, M.A., Suarez, M., Bafiares-Muñoz, M.A., and Lopez-Gonzalez, J.D., 1996, Comparative FT-IR Study of The Removal and Structural Modifications during Acid Silicates of Octahedral Cations Treatment of Several Silicates, *Spectrochim. Acta, Part A.*, 52, 1685-1694.
- Vujakovic, A.D., Tomasevic-Canovic, M.R., Dakovic, A.S., and Dondur, V.T., 2000, The Adsorption of Sulphate, Hydrogenchromate and Dihydrogenphosphate Anions on Surfactant-Modified Clinoptilolite, *Appl. Clay Sci.*, 17, 265-277.
- Wang, S., and Peng, Y., 2010, Review Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment, *Chem. Eng. J.*, 156, 11-24.
- Zamparas, M., Gianni, A., Stathi, P., Deligiannakis, Y., and Zacharias, I., 2012 Research Paper: Removal of Phosphate from Natural Waters Using Innovative Modified Bentonites, *Appl. Clay Sci.*, 62-63, 101-106.
- Zeng, Y., Woo, H., Lee, G., and Park, J., 2010, Adsorption of Cr(VI) on Hexadecylpyridinium Bromide (HDPB) Modified Natural Zeolites, *Microporous Mesoporous Mater.*, 130 (2010) 83-91.
- Zhan, Y., Lin, J., and Zhu, Z., 2011, Removal of Nitrate from Aqueous Solution Using Cetylpyridinium Bromide (CPB) Modified Zeolite as Adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, 186, 1972-1978.
- Zhao, G., Liu, Y., Tian, Y., Sun, Y., and Cao, Y., 2010, Preparation and Properties of Macromolecular Slow-Release Fertilizer Containing Nitrogen, Phosphorus and Potassium, *J Polym Res.*, 17, 119-125.