

KAJIAN KEMAMPUAN ADSORPSI ZEOLIT ALAM AKTIF TERIMMOBILISASI DITHIZON TERHADAP LIMBAH ION LOGAM Cd(II) TERKOMPETISI Mg(II) DAN Cu(II) SECARA SIMULTAN

STUDY ON THE ADSORPTION OF DITHIZONE-IMMOBILIZED ACTIVATED NATURAL ZEOLITE TOWARDS Cd(II), Mg(II) AND Cu(II) IONS WASTE SIMULTANEOUSLY

Tri Susanto

Balai Riset dan Standardisasi Industri Palembang
Jalan Kapten A. Rivai No. 92/1975 Palembang 30135

e-mail:

Diajukan:

; Disetujui:

Abstrak

Telah dilakukan penelitian adsorpsi limbah ion logam Cd(II) terkompetisi Mg(II) dan Cu(II) secara simultan dengan menggunakan Zeolit Alam Aktif dan Zeolit Alam Aktif Terimmobilisasi Dithizon (ZAA-D). Kajian yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi modifikasi, karakterisasi, kajian adsorpsi ZAA dan ZAA-D yang meliputi optimasi pH larutan, kinetika adsorpsi, dan isoterm adsorpsi. Immobilisasi dithizon dilakukan dengan pencucian zeolit alam dengan 1% HF, kemudian direfluks menggunakan dithizon pada pelarut toluene pada suhu 50°C selama 4 jam. Karakterisasi adsorben dilakukan menggunakan spektroskopi inframerah dan difraksi sinar X. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa dithizon telah terimmobilisasikan pada ZAA tanpa merusak kristalinitasnya. pH optimum adsorpsi ion logam Cd(II) terkompetisi ion logam Mg(II) dan Cu(II) secara simultan pada ZAA dan (ZAA-D) adalah 5. Kinetika adsorpsi Cd(II) dengan adanya ion Mg(II) dan Cu(II) dipelajari menggunakan pendekatan kinetika adsorpsi sederhana orde 1 model Langmuir-Hinshelwood, menunjukkan bahwa konstanta laju adsorpsi ion logam Cd(II) oleh ZAA dan ZAA-D berturut-turut $1,00 \times 10^{-4}$ menit⁻¹ dan $3,00 \times 10^{-3}$ menit⁻¹. Besarnya konstanta kesetimbangan ion logam Cd(II) untuk ZAA dan ZAA-D berturut-turut $2,95 \times 10^4$ L/mol dan $3,96 \times 10^4$ L/mol. Adsorpsi ion logam Cd(II) terkompetisi ion Mg(II) dan Cu(II) secara simultan oleh ZAA dan ZAA-D berlangsung secara kimia dengan energi adsorpsi berturut-turut adalah 30,17 kJ/mol dan 32,12 kJ/mol. Adsorben ZAA-D mempunyai kemampuan dan selektivitas adsorpsi limbah ion logam Cd(II) terkompetisi ion logam Mg(II) dan Cu(II) secara simultan lebih tinggi dibandingkan dengan ZAA.

Kata kunci : zeolit, dithizon, immobilisasi, ion Cd(II), adsorpsi.

Abstrack

The study on the adsorption of Cd(II) ion waste in the presence of Mg(II) dan Cu(II) simultaneously ions by dithizone-immobilized natural zeolite has been conducted. The results were compared with those adsorbed by unmodified active natural zeolite. The study included modification and characterization of adsorbent, pH optimization, kinetics, and adsorption isotherm. The modification of natural zeolite was done by refluxing it with dithizone in toluene. Adsorbent characterization was performed X-ray diffraction and infrared spectrometry. The results showed that dithizone was successfully immobilized on to the surface of natural zeolite and the immobilization did not significantly affect zeolite cristallinity. Optimum pH for the adsorption of Cd(II) ion waste in the presence Mg(II) and Cu(II) simultaneously was 5. Adsorption kinetics was studied using Langmuir-Hinshelwood simple model of order 1. Adsorption kinetics parameters showed that Cd(II) adsorption rate constant of adsorbent active and dithizone-immobilized zeolite was 1.00×10^{-4} minute⁻¹ dan 3.00×10^{-3} minute⁻¹, respectively. Equilibrium constant of active and dithizone-immobilized zeolite was 2.95×10^4 L/mol and 3.96×10^4 L/mol, respectively.

Adsorption of Cd(II) in the presence of Mg(II) and Cu(II) simultaneously on active and dithizone-immobilized zeolite was believed to be chemisorption, with the adsorption energy of 30.17 kJ/mol and 32.11 kJ/mol, respectively. In general, it was shown that the ability of dithizone-immobilized natural zeolite for the adsorption of Cd(II) in the presence Mg(II) and Cu(II) simultaneously was better than the active natural zeolit.

Keywords : zeolite, dithizone, immobilization, Cd(II) ion, adsorption.

PENDAHULUAN

Peningkatan pembangunan di bidang industri selain dapat membawa dampak positif, juga dapat memberikan dampak negatif terhadap lingkungan. Salah satu limbah industri yang berdampak langsung terhadap lingkungan adalah limbah cair yang mengandung logam-logam berat berbahaya bagi kehidupan seperti Cd. Logam Cd dapat berasal diantaranya dari pertambangan batu bara, pemurnian minyak, pabrik peleburan besi dan baja, semen, dan aki/baterai. Kadmium (Cd) dikenal sebagai salah satu pencemar lingkungan karena sifat racunnya yang tinggi dan dapat terakumulasi dalam tubuh (Faust dan Aly, 1981 dalam Sriyanti, 2000).

Logam Cd menempati urutan toksisitas kedua setelah logam merkuri dan keberadaannya di lingkungan dijaga $\leq 0,01$ ppm (Wulfsberg, 1991 dalam Sriyanti, 2000), sehingga konsentrasi Cd yang tinggi harus dikurangi sebelum dibuang ke lingkungan. Logam berat ini apabila berada dalam air akan membentuk persenyawaan baik sebagai senyawa organik atau anorganik dan dapat diserap oleh beberapa hewan air melalui insang atau pernafasan (Mennear, 1979).

Konsumsi air minum dengan konsentrasi Cd melebihi ambang yang ditetapkan akan menyebabkan unsur tersebut terakumulasi dalam jaringan tubuh yang dapat menyebabkan gangguan lambung, kerapuhan tulang, dan gagal ginjal (Faust dan Aly, 1981 dalam Sriyanti, 2000).

Keracunan kadmium yang paling spektakuler adalah keracunan saluran makan yang disebabkan oleh cadmium pada masyarakat di lembah sungai Jintsu dekat Fuchu, Jepang pada tahun 1953. Penyakit ini disebut 'itai-itai'.

Korban menunjukkan gejala *painful osteomalacia* (penyakit tulang) yang berkompilasi dengan fungsi ginjal. Hasil penyelidikan menunjukkan bahwa di hulu sungai Jintsu terdapat tambang yang memproduksi kadmium, timbal, dan seng, sementara aliran sungai ini digunakan untuk pengairan.

Mengingat bahaya yang ditimbulkan oleh kadmium, maka beberapa metode pengambilan kadmium di lingkungan telah dikembangkan untuk mengurangi kandungan logam berat dari air buangan, yaitu dengan metode koagulasi, kompleksasi, ekstraksi pelarut, penukar ion, dan adsorpsi. Salah satu metode yang masih terus dikembangkan adalah melalui proses adsorpsi dengan padatan anorganik. Teknik ini mempunyai keunggulan dibanding dengan teknik lain. Selain biayanya murah, juga tidak ada efek samping zat beracun (Blais *et al.*, 2000). Metode adsorpsi umumnya berdasarkan interaksi logam dengan gugus fungsional yang ada pada permukaan adsorben melalui berbagai jenis interaksi seperti pembentukan kompleks. Adsorpsi ini biasanya terjadi pada permukaan padatan yang kaya akan gugus fungsional misalnya -OH (hidroksil), -NH (amina), -SH (merkaptan), dan -COOH (karboksilat) (Stumm dan Morgan, 1996). Padatan anorganik yang memenuhi syarat tersebut misalnya silika gel, zeolit, bentonit, lempung, tanah diatome, dan kerangka mahluk hidup laut seperti kitin dan kitosan (Mahmoud dkk., 2000).

Indonesia memiliki deposit sumber daya alam zeolit yang cukup melimpah. Penggunaan zeolit alam sesungguhnya telah banyak digunakan sebagai adsorben, namun demikian sifat adsorpsinya tidak selektif dan kurang efektif karena masih mengandung banyak pengotor. Zeolit alam biasanya

justru menyerap logam-logam alkali dan alkali tanah, seperti Na, K, Ca, dan Mg.

Pemilihan difeniltiokarbazon (dithizon) sebagai ligan organik yang diimmobilisasikan ke permukaan zeolit didasarkan pada sifat ligan tersebut yang selektif untuk bereaksi dengan logam-logam khususnya logam-logam berat yang masuk kelompok asam lunak (Marczenko, 1986). Senyawa organik seperti difeniltiokarbazon (dithizon) yang mempunyai gugus aktif $-SH$ dan NH telah diketahui mampu mengadsorpsi secara selektif ion $Pb(II)$ dan $Cd(II)$ dengan mengimpregnasikannya pada mikrobead polietilen glikol dimetaksilat (EGDMA) dan hidroksietil metaksilat (HEMA) (Salih, 1998) serta pada silika gel (Mahmoud, 2000).

Immobilisasi dithizon pada zeolit diharapkan akan memperbaiki kemampuan dan selektivitas adsorpsinya terhadap logam berat. Salah satu keuntungan dengan digunakannya dithizon adalah jika salah satu atom donor pada dithizon digunakan untuk berikatan dengan padatan pendukung, maka masih tersedia gugus lain yang dapat digunakan untuk berinteraksi dengan ion logam karena dithizon banyak mempunyai atom donor. Beberapa atom N dan atom S pada ligan dithizon serta gugus aktif $-OH$ pada padatan pendukung memungkinkan dilakukan immobilisasi yang kuat baik melalui ikatan kovalen antara atom N pada ligan dan atom O pada gugus $-OH$ yang terdapat dalam padatan pendukung, melalui gaya elektrostatis (pertukaran ion), maupun jembatan hidrogen, sehingga akan dihasilkan padatan terimmobilisasi dithizon yang relatif stabil dan dapat dipakai berulang ulang.

Penelitian ini bertujuan mempelajari adsorpsi limbah ion logam $Cd(II)$ terkompetisi ion logam $Mg(II)$ dan $Cu(II)$ secara simultan dengan ZAA dan membandingkannya dengan ZAA-D. Parameter yang dikaji dalam penelitian ini adalah kemampuannya menyerap limbah ion logam $Cd(II)$ yang dikompetisikan dengan ion logam $Mg(II)$ dan $Cu(II)$ secara simultan dengan

memvariasikan pH, waktu adsorpsi, dan konsentrasi awal ion logam $Cd(II)$.

BAHAN DAN METODE

A. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain zeolit alam Wonosari, dithizon kristal p.a, etanol 75% p.a, toluena, asam fluorida (HF) pekat, asam nitrat (HNO_3) pekat 65% p.a., larutan buffer garam sitrat, kadmium klorida ($CdCl_2 \cdot H_2O$), tembaga (II) klorida hidrat ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$), magnesium klorida hidrat ($MgCl_2 \cdot 4H_2O$), akuabides.

B. Peralatan

Peralatan yang digunakan antara lain: Spektrofotometer Serapan Atom Perkin Elmer model 3110, Spektrofotometer Inframerah Shimadzu model FTIR 8210 PC, alat Difraksi Sinar X, alat *shaker* horizontal Marius Instrument, neraca analitis Mettler AE 200, pH meter TOA Electronics model HM-5B, kertas indikator pH universal merek Merck, ayakan 250 Mesh, krus porselin, penyaring Buchner, kertas saring Whatman 42, botol film, alat refluks, seperangkat alat gelas

C. Prosedur

C.1. Pembuatan ZAA.

Aktivasi zeolit dilakukan dengan mencampur 15 gram zeolit alam dengan menggunakan 90 mL HF 1%. Proses pengadukan dilakukan selama 5 jam pada suhu kamar. Hasil yang diperoleh disaring dan dicuci dengan akuades sampai pHnya netral, kemudian padatan dikeringkan dalam oven pada suhu $120^\circ C$ selama 3 jam dan dilanjutkan dengan pengayakan 250 mesh. Karakterisasi dilakukan dengan IR dan XRD.

C.2. Immobilisasi Dithizon pada ZAA.

Immobilisasi dithizon pada permukaan ZAA dilakukan dengan merefluks 4 gram zeolit aktif dengan 1,0311 gram dithizon dalam 80 mL toluena. Proses refluks dilakukan pada suhu $50^\circ C$ selama 4 jam, dilanjutkan dengan pencucian menggunakan toluena, etanol, dan akuabides. Hasil yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu $70^\circ C$ selama 6 jam,

dilanjutkan dengan pengayakan 250 mesh Karakterisasi ZAA-D dengan IR dan XRD.

C.3. Pengaruh pH pada Adsorpsi Cd(II) Terkompetisi Ion Mg(II) dan Cu(II) secara simultan dengan ZAA dan ZAA-D.

Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch*. Sebanyak 20 mg ZAA dan ZAA-D diinteraksikan dengan 10 mL larutan sampel dengan konsentrasi ion logam Cd(II), Mg(II), dan Cu(II) masing-masing sebesar 50 ppm yang memiliki pH bervariasi (3, 4, 5, 6, 7, 8, 9) dan dihomogenkan dengan alat *shaker* horizontal selama 1 jam. Konsentrasi total ion logam Cd(II), Mg(II), dan Cu(II) dalam filtrat masing-masing ditentukan dengan AAS.

C.4. Kinetika Adsorpsi Cd(II) Terkompetisi Ion Mg(II) dan Cu(II) secara simultan dengan ZAA dan ZAA-D.

Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch*. Sebanyak 20 mg ZAA dan ZAA-D diinteraksikan dengan 10 mL larutan sampel dengan konsentrasi ion logam Cd(II), Mg(II), dan Cu(II) masing-masing sebesar 50 ppm pada pH optimum untuk adsorpsi ion logam Cd(II). Campuran selanjutnya dihomogenkan secara horizontal dengan variasi waktu 15, 30, 45, 60, 90, 120, dan 180 menit. Konsentrasi total ion logam Cd(II), Mg(II), dan Cu(II) dalam filtrat masing-masing ditentukan dengan AAS.

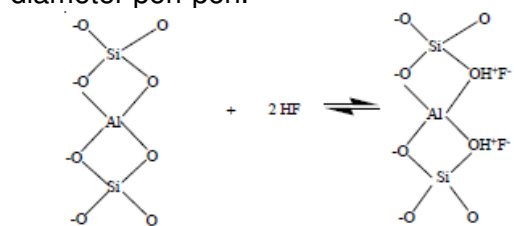
C.5. Isoterm Adsorpsi Ion Cd(II) Terkompetisi Ion Mg(II) dan Cu(II) secara simultan dengan ZAA dan ZAA-D.

Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch*. Sebanyak 20 mg zeolit aktif diinteraksikan dengan 6 buah larutan sampel sebanyak 10 mL dengan konsentrasi ion logam Mg(II) dan Cu(II) masing-masing sebesar 50 ppm, sedangkan konsentrasi ion logam Cd(II) divariasi sebesar 10, 20, 30, 50, 75 dan 100 ppm pada pH optimum untuk adsorpsi ion logam Cd(II). Campuran kemudian dihomogenkan menggunakan *shaker* horizontal dengan waktu interaksi optimum untuk adsorpsi ion logam Cd(II). Konsentrasi total ion logam Cd(II), Mg(II), dan Cu(II) dalam filtrat masing-masing ditentukan dengan AAS.

A. Aktivasi dan Karakterisasi ZAA.

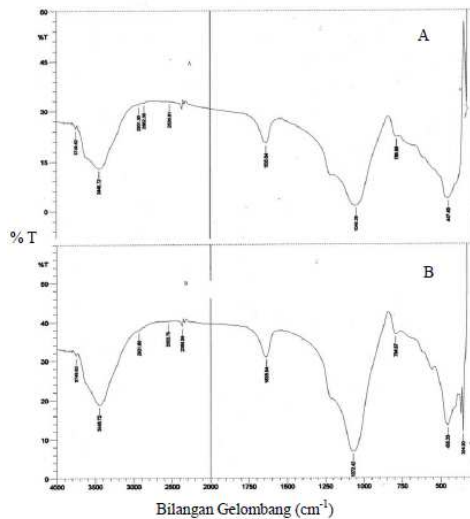
Pencucian zeolit dengan menggunakan 1% HF dapat mengubah bentuk H-zeolit melalui mekanisme pertukaran ion antara kation logam dari zeolit dengan H^+ dari asam. Proses aktivasi zeolit alam dapat menghilangkan pengotor, oksida pengotor (Fe_2O_3 , SiO_2 dan Al_2O_3), logam alkali (K, Na), alkali tanah (Ca, Mg) yang terletak diluar kerangka zeolit yaitu di dalam rongga maupun sebagai oksida pengotornya yang berada di permukaan zeolit, yang dapat dilihat dari perbandingan pola difraktogram zeolit alam dan yang telah diaktivasi.

Aktivasi menggunakan HF tidak menyebabkan penurunan jari-jari pori zeolit yang cukup besar bila dibandingkan dengan menggunakan asam kuat lain. Sehingga jari-jari zeolit yang cukup besar setelah teraktivasi akan lebih mudah diakses oleh perlakuan modifikasi permukaan zeolit yaitu immobilisasi dithizon. Aktivasi hanya sedikit merusak kerangka O-Si-O dan O-Al-O mengganti gugus silanol ($\equiv SiOH$) dan aluminol ($=AlOH$) serta mengganti sebagian gugus $-OH$ dengan $-OH_2^+$ untuk berinteraksi dengan gugus dithizon. Perlakuan dengan HF juga mengakibatkan ujung lapisan menjadi terbuka, sehingga perubahan ini meningkatkan luas permukaan dan diameter pori-pori.



Gambar 1. Reaksi aktivasi zeolit alam dengan HF

HASIL DAN PEMBAHASAN



Gambar 2. Spektra Inframerah Zeolit Alam (ZA) (A) dan Zeolit Alam Aktif (ZAA) (B)

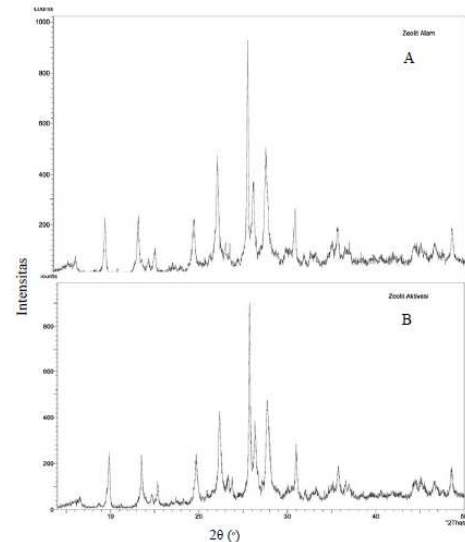
Tabel 1. Data interpretasi spektra inframerah ZA dan ZAA

□ cm ⁻¹ ZA	□ cm ⁻¹ ZAA	Gugus Karakteristik
3448,72	3448,72	-OH, Si-OH
1635,64	1635,64	-OH, Silanol
1049,28	1072,42	Vibrasi ulur asimetri dari internal tetrahedral Si-O dan Al-O
786,96	794,67	Rentangan simetri Si-O-Si dan Al-O-Al
447,49	455,2	T-O tekuk

Berdasarkan pada Gambar 2 spektra infra merah untuk ZA dan ZAA, terlihat adanya beberapa pergeseran pita serapan pada □□□ tertentu. Pita serapan pada □□□ 1049,28 cm⁻¹ mengalami pergeseran □□□ menjadi 1072,42 cm⁻¹ yang merupakan vibrasi O-Si-O dan O-Al-O. Vibrasi tekukan T-O mengalami pergeseran □□ dari 447,49 cm⁻¹ menjadi 455,2 cm⁻¹. Pita serapan dengan □□ 786,96 cm⁻¹ mengalami pergeseran menjadi 794,67 cm⁻¹ yang menunjukkan rentangan simetrik O-Si-O dan O-Al-O ditunjukkan pada.

Terjadinya pergeseran bilangan gelombang disebabkan oleh terbentuknya gugus-gugus silanol dan aluminol baru yang menyebabkan ikatan hidrogen antar gugus fungsi semakin kuat sehingga menaikkan energi vibrasi.

Selain itu puncak-puncak yang lain relatif tidak mengalami perubahan yang berarti, hal ini menunjukkan bahwa proses pencucian/pengasaman zeolit dengan HF tidak merusak kristalinitas zeolit.



Gambar 3. Difraktogram ZA (A) dan ZAA (B)

Tabel 2. Data difraktogram ZA dan ZAA

Z	2θ	d-spacing	Intens.	K*
Z A	25,67	3,47	100	M
	22,26	3,98	53,01	K
	27,71	3,22	47,04	M
Z A A	25,73	3,46	100	M
	27,67	3,22	47,12	K
	22,38	3,97	44,7	M

*Bentuk Kristal M= Mordenit, K= Klinoptilolit.

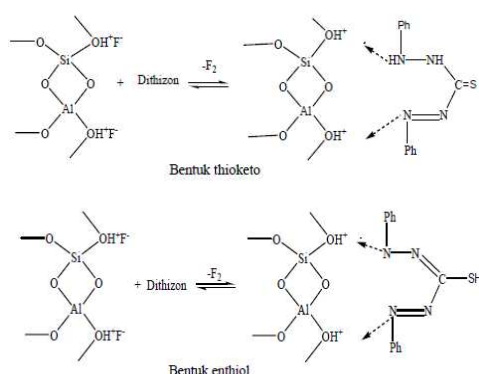
Berdasarkan pada gambar 3 difraktogram ZA dan ZAA, terdapat perbedaan intensitas puncak-puncak karakteristik dari zeolit alam sebelum dan sesudah proses aktivasi tersebut. Difraktogram ZA dan ZAA pada puncak daerah $2\theta = 13,49^\circ; 19,67^\circ; 22,27^\circ; 25,67^\circ; 26,33^\circ; 27,71^\circ$ yang merupakan ciri khas dari kelompok mordenit. Munculnya puncak pada difraktogram ZA yang ada pada difraktogram ZAA menandakan bahwa penggunaan HF selama proses pencucian tidak merusak kerangka zeolit yang ada, kristalinitas zeolit tidak mengalami perubahan yang signifikan. Hilangnya beberapa pengotor ditunjukkan dengan menurunnya puncak

difraktogram dari 44 puncak menjadi 37 sesudah proses aktivasi.

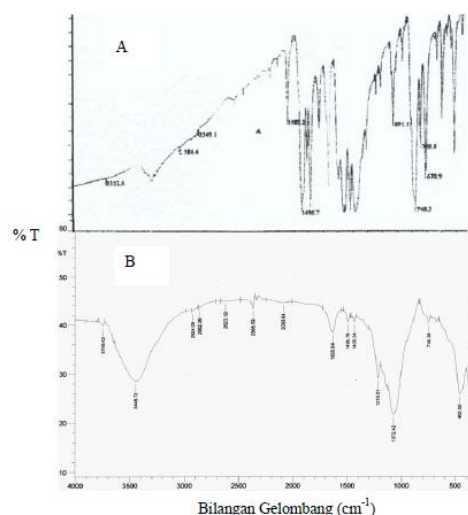
B. Karakterisasi Immobilisasi Dithizon pada ZAA.

Pembuatan adsorben pengkhelat melalui proses immobilisasi suatu material organik pada suatu padatan pendukung pada dasarnya adalah melapisi permukaan padatan tersebut dengan material organik, sehingga diharapkan gugus-gugus aktif pada material organik tersebut dapat berfungsi sebagai adsorben pengkhelat yang mempunyai selektifitas tertentu. Dithizon mempunyai gugus-gugus aktif seperti –SH dan –NH sehingga dapat berfungsi untuk mengikat ion-ion logam baik melalui interaksi kovalen maupun elektrostatik.

Interaksi antara ZAA dengan dithizon terjadi karena atom N pada dithizon yang memiliki keelektronegatifan yang tinggi mendekati atom H pada gugus silanol yang terprotonasi membentuk ikatan hidrogen. Ikatan yang terbentuk pada O-Si-O dan O-Al-O cukup kuat sehingga orbital 2p dari atom N pada dithizon akan sulit membentuk ikatan dengan orbital 2p dari atom Si pada zeolit. Dithizon mempunyai dua bentuk tautomeri, maka kemungkinan interaksi yang terjadi antara zeolit dengan dithizon adalah seperti pada gambar 4.



Gambar 4. Tautomeri interaksi zeolit dengan dithizon.



Gambar 5. Spektra Inframerah dithizon (A) dan ZAA terimmobilisasi dithizon (ZAA-D) (B)

Tabel 3. Data spektra IR ZAA-D

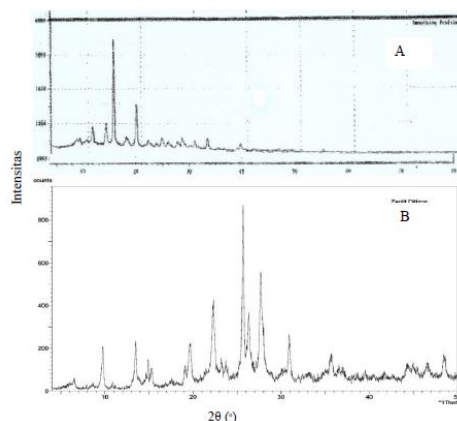
\square cm ⁻¹ ZAA-D	Gugus Karakteristik
3448,72	-N-H ulur
2924,09	-C-H ulur aldehyd
2623,19	-S-H ulur
2368,59	-C=N ulur
1496,76	-C=C aromatis dari gugus fenil
1072,42	-C-N ulur dari gugus amina
748,3	-C-H aromatic dari fenil

Pada gambar 5, A ditunjukkan spektra dithizon sebelum diimmobilisasikan pada zeolit aktif. Pita serapan pada \square 3552,6 cm⁻¹ menunjukkan ikatan –NH ulur; 1589,2 cm⁻¹ menunjukkan ikatan –NH tekuk; 1496,7 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan rangkap C=C dari ikatan C=C aromatik pada gugus fenil. Pita serapan pada \square 891,1 cm⁻¹ dan 748,3 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C-H aromatik dari fenil. Pita serapan yang lemah pada \square 2584,4 cm⁻¹ dan 2200 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus –SH dan ikatan C=N.

Pada spektra inframerah zeolit terimmobilisasi dithizon muncul pita serapan baru yang disebabkan oleh terikatnya dithizon pada permukaan zeolit. Pita serapan pada \square 3552,6 cm⁻¹ mengalami pergeseran menjadi 3448,72 cm⁻¹, hal ini disebabkan sebagian gugus –OH dari zeolit aktif tidak bebas lagi dan telah berinteraksi dengan gugus –NH dari dithizon. Muncul pita serapan baru

yaitu pita serapan gugus fungsional dithizon yang terimmobilisasi pada permukaan zeolit alam aktif, spectra IR ZAA-D (B) yaitu pita serapan pada \square 2924,09 cm^{-1} menunjukkan adanya C-H ulur aldehyd, \square 2368,59 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan C=N, serapan lemah pada \square 2623,19 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus -SH, \square 1635,64 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk dari gugus silanol, \square 1496,76 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan rangkap C=C aromatis pada gugus fenil, \square 748,38 cm^{-1} menunjukkan ikatan C-H aromatic pada gugus fenil dan \square 1072,42 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus -C-N.

Karakterisasi untuk menunjukkan proses immobilisasi dithizon pada permukaan zeolit alam aktif juga dilakukan dengan analisa XRD, untuk melihat karakteristik dithizon pada harga d-spacing tertentu pada permukaan zeolit aktif setelah proses immobilisasi.



Gambar 6. Difraktogram Dithizon (A) dan ZAA-D (B).

Tabel 4. Data Difraktogram Dithizon dan ZAA-D

	2θ	d-spacing	Keterangan
Dithizon	10,85	8,14	Karakteristik
	13,41	6,59	Karakteristik
	14,86	5,95	Karakteristik
	19,07	4,64	Karakteristik
	32,39	2,76	Karakteristik
ZAA-D	25,67	3,46	Mordenit
	22,29	3,98	Klipnoptilotit
	27,68	3,21	Mordenit
	10,86	8,13	Dithizon
	13,48	6,55	Dithizon
	14,91	5,93	Dithizon
	19,13	4,63	Dithizon

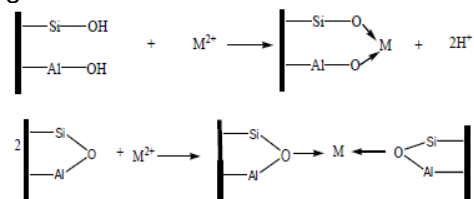
	32,44	2,75	Dithizon
--	-------	------	----------

Berdasarkan pada hasil difraktogram dithizon dan (ZAA-D) yang menunjukkan perbandingan harga d spacing dan 2θ keduanya, diketahui beberapa puncak karakteristik dithizon muncul pada ZAA-D pada harga d-spacing 8,13; 6,55; 5,93; 4,63 dan 2,75. Hal ini menguatkan bahwa proses immobilisasi dithizon pada permukaan ZAA.

C. Kajian Adsorpsi Air Limbah Cd(II) Bersama-sama Ion Mg(II) dan Cu(II)

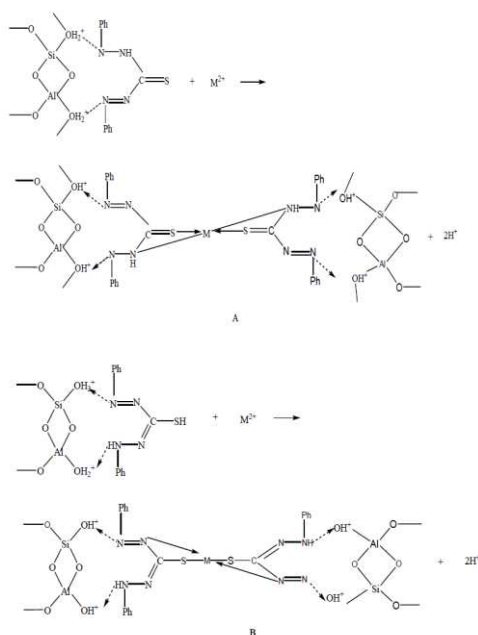
ZAA dan ZAA-D selanjutnya digunakan untuk adsorpsi limbah ion logam Cd(II) terkompetisi Mg(II) dan Cu(II) secara simultan. Secara umum reaksi yang terjadi pada proses adsorpsi ion logam adalah :

1. Adsorpsi oleh ZAA melibatkan ikatan antara logam dengan gugus silanol dan siloksan seperti ditunjukkan pada gambar 7.



Gambar 7. Interaksi antara logam dengan gugus siloksan

2. Adsorpsi oleh ZAA-D. Reaksi ini melibatkan ion logam dengan gugus -SH dan -NH dari dithizon. Ada dua bentuk tautomeri, maka ada dua kemungkinan bentuk ikatan logam dengan adsorbennya seperti ditunjukkan dalam Gambar 8.

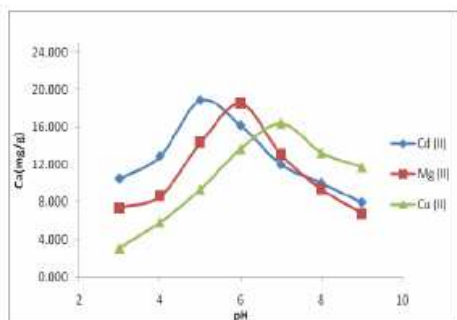


Gambar 8. Interaksi antara logam dengan zeolit terimmobilisasi dithizon pada proses adsorpsi dalam bentuk keto (A) dan enol (B) (Suseno, 2006)

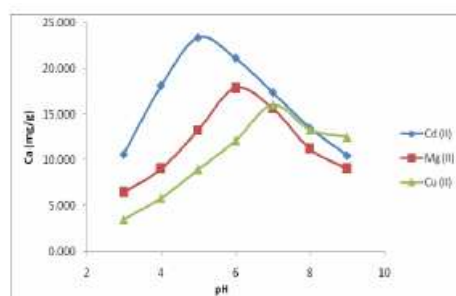
C.1. Pengaruh pH terhadap adsorpsi Air Limbah Cd(II) bersama-sama Mg(II) dan Cu(II).

Kajian pengaruh pH terhadap adsorpsi Cd(II) terkompetisi ion Mg(II) dan Cu(II) secara simultan dilakukan untuk mengetahui pH larutan yang memberikan adsorpsi optimum. Derajat keasaman (pH) adalah faktor penting pada proses adsorpsi, karena perubahan keasaman larutan logam dapat menyebabkan perubahan ion logam dan gugus aktif yang terdapat pada permukaan adsorben.

Hasil penelitian adsorpsi ion logam Cd(II) terkompetisi ion Mg(II) dan Cu(II) secara simultan menggunakan ZAA dan ZAA-D disajikan pada Gambar 9 dan Gambar 10.



Gambar 9. Pengaruh pH larutan terhadap jumlah ion Cd(II), Mg(II), dan Cu(II) teradsorpsi pada ZAA.



Gambar 10. Pengaruh pH larutan terhadap jumlah ion Cd(II), Mg(II), dan Cu(II) teradsorpsi pada adsorben ZAA-D.

Dari Gambar 9 dan 10 dapat dijelaskan bahwa adsorpsi logam Cd(II) terkompetisi Mg(II) dan Cu(II) secara simultan baik menggunakan adsorben ZAA maupun ZAA-D mengalami kenaikan dan mencapai maksimum pada pH 5. Setelah pH 5 adsorpsi ion Cd(II) mengalami penurunan. Untuk logam Mg(II) diperoleh pH optimum adsorpsi yaitu pada pH 6 dan logam Cu(II) yaitu pH 7.

Pada pH rendah di mana keasamannya tinggi, gugus-gugus fungsional pada ZAA dan ZAA-D cenderung berada dalam keadaan terprotonasi oleh ion H^+ sehingga bermuatan parsial positif. Keadaan ini akan menurunkan kemampuan adsorben mengadsorpsi ketiga ion logam tersebut yang sama-sama bermuatan positif karena dimungkinkan terjadi tolakan elektrostatis antara situs aktif adsorben dan adsorbat dan kompetisi antara ion H^+ bebas dan ion logam untuk berikatan dengan gugus aktif adsorben. Akibatnya pada pH rendah, jumlah ion logam yang teradsorpsi pada adsorben ZAA dan ZAA-D relatif lebih sedikit. Kenaikan pH larutan khususnya pada pH 5 untuk ion logam Cd(II), pH 6 untuk ion logam Mg(II) dan pH 7 untuk ion logam Cu(II) dihasilkan adsorpsi maksimum. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut, dengan naiknya pH maka akan menurunkan tingkat protonasi gugus-gugus fungsional pada permukaan ZAA maupun ZAA-D sehingga muatan parsial positif pada gugus tersebut juga turun, akibatnya pada pH tersebut adsorpsi ion logam berlangsung secara optimum.

Pada pH yang lebih tinggi, gugus aktif pada ZAA dan ZAA-D akan

mengalami deprotonisasi dan cenderung bermuatan negatif dan diiringi dengan meningkatnya konsentrasi ion OH^- dalam larutan. Seiring dengan peningkatan konsentrasi ion OH^- akan menyebabkan terjadinya kompetisi antara situs aktif pada permukaan adsorben dengan ion OH^- untuk berikatan dengan ion logam. Keberadaan ion OH^- yang besar dalam larutan akan menyebabkan terhambatnya proses adsorpsi ion logam sampel pada adsorben, sehingga jumlah ion logam yang dapat teradsorpsi mengalami penurunan. Penurunan jumlah ion teradsorpsi pada pH yang semakin tinggi disebabkan juga karena ion-ion logam mulai terendapkan dengan adanya OH^- sesuai dengan harga K_{sp} dan spesiasi dari masing-masing logam. Menurut Tremilton dalam Praptono (2008) dan Cornelis *et al.* (2005), logam Cd(II) , Mg(II) , dan Cu(II) di dalam larutan dengan pH di bawah 7 spesiasinya berada dalam bentuk kation logam dengan bilangan oksidasi +2 (M^{2+}). Garam-garam Cd(OH)_2 , Mg(OH)_2 , dan Cu(OH)_2 memiliki harga K_{sp} berturut-turut $4,5 \times 10^{-15}$; $7,1 \times 10^{-12}$, dan $4,8 \times 10^{-20}$ (Harris, 1998). Berarti menurut perhitungan logam Cd(II) , Mg(II) , dan Cu(II) pada konsentrasi 50 ppm mulai mengendap membentuk M(OH)_2 masing-masing pada pH 8,5; 9,77; dan 6,5. Hasil penelitian menunjukkan bahwa Cd(II) , Mg(II) , dan Cu(II) teradsorpsi secara optimal pada pH 5, 6, dan 7 di mana ketiga logam tersebut berada dalam bentuk kation logam (M^{2+}).

Pada proses adsorpsi menggunakan adsorben ZAA-D, ion logam Cd(II) memiliki kapasitas adsorpsi yang paling besar dibandingkan dengan ion logam Mg(II) dan Cu(II) . Fenomena ini dapat dijelaskan dengan teori HSAB yang dikemukakan oleh Pearson, yaitu kelompok logam asam keras akan lebih suka berinteraksi dengan basa keras sedangkan kelompok logam asam lunak akan lebih suka berinteraksi dengan basa lunak. Logam Cd(II) merupakan asam lunak maka jumlah ion logam Cd(II) yang teradsorpsi oleh adsorben ZAA-D akan lebih banyak karena dithizon merupakan basa lunak sehingga pada proses adsorpsi dithizon akan lebih

suka berinteraksi dengan ion logam Cd(II) . Jumlah ion logam Cu(II) yang teradsorpsi oleh adsorben ZAA-D lebih sedikit dibandingkan dengan ion logam Mg(II) karena dimungkinkan masih adanya sedikit gugus silanol dan siloksan yang merupakan basa keras sehingga akan lebih cenderung berinteraksi dengan ion logam Mg(II) yang merupakan asam keras.

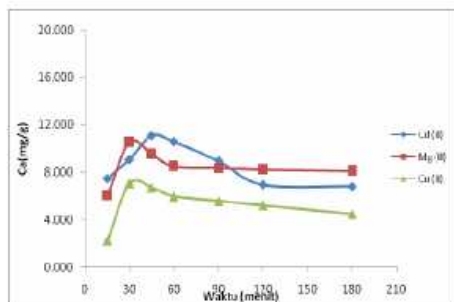
Di dalam medium air, ion logam divalen Cd(II) dan Mg(II) cenderung berada dalam kompleks akua oktahedral $[\text{M(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$, sedangkan untuk ion logam Cu(II) cenderung berada dalam kompleks akua segi empat planar $[\text{M(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$ (Suyanta, 2003). Menurut Martell dan Hancock (1996), ukuran jari-jari kompleks $[\text{Cd(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$, $[\text{Mg(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ dan $[\text{Cu(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$ adalah 2,3 Å, 2,09 Å, dan 1,96 Å. Ion logam Cu(II) yang mempunyai ukuran kompleks $[\text{Cu(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$ lebih kecil daripada kompleks $[\text{Mg(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$ semestinya mempunyai kapasitas adsorpsi lebih besar dibandingkan dengan Mg(II) . Hasil penelitian diperoleh bahwa kapasitas adsorpsi logam Mg(II) lebih besar daripada logam Cu(II) . Hal ini dapat dijelaskan bahwa dari ketiga ion logam tersebut, ikatan air dan Mg(II) tidak sekuat pada kompleks Cd(II) dan Cu(II) , karena interaksi air dan Mg(II) merupakan interaksi ion-dipole (Stumm dan Morgan, 1996). Akibatnya Mg(II) cenderung berada dalam bentuk ion dan mobilitasnya untuk menempati situs aktif pada adsorben menjadi lebih cepat. Hal inilah yang menyebabkan kapasitas adsorpsi Mg(II) lebih besar dibandingkan dengan Cu(II) .

Secara umum dikatakan bahwa kemampuan ZAA dalam mengadsorpsi logam lebih kecil dibandingkan dengan ZAA-D khususnya untuk ion Cd(II) . Pada ZAA yang berperan mengadsorpsi ion logam hanya gugus aktif dari zeolit itu sendiri yaitu gugus silanol dan siloksan, sedangkan pada ZAA-D gugus yang berperan selain silanol dan siloksan juga ada gugus dari dithizon yaitu nitrogen dan sulfur yang bersifat lunak. ZAA-D lebih banyak mengandung gugus aktif yang mampu mengikat ion logam-logam menengah dan lunak sehingga jumlah

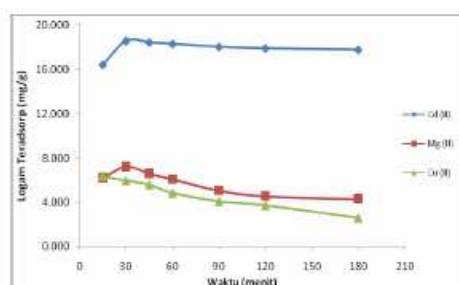
ion logam Cd(II) yang terikat umumnya lebih besar dibanding dengan adsorben zeolit aktif.

C.2.Kinetika adsorpsi logam Cd(II) bersama-sama Mg(II) dan Cu(II)

Hasil pengamatan jumlah ion logam Cd(II), Mg(II), dan Cu(II) yang teradsorpsi sebagai fungsi waktu interaksi untuk adsorben ZAA dan ZAA-D diperlihatkan pada Gambar 11 dan 12.



Gambar 11. Kurva pengaruh waktu interaksi terhadap jumlah ion logam Cd(II), Mg(II) dan Cu(II) teradsorpsi pada ZAA.



Gambar 12. Kurva pengaruh waktu interaksi terhadap jumlah ion logam Cd(II), Mg(II) dan Cu(II) teradsorpsi pada ZAA-D.

Berdasarkan pada gambar 11 dan 12 terlihat bahwa adsorpsi ion logam Cd(II) menggunakan ZAA-D mempunyai kapasitas adsorpsi yang lebih baik daripada ZAA. Pada ZAA, kapasitas adsorpsi logam Cd(II) bersama sama logam Mg(II) dan Cu(II) mempunyai harga yang optimal pada menit ke 45 dan selanjutnya terjadi penurunan hingga menit ke 180. Hal ini disebabkan karena situs aktif yang dimiliki oleh ZAA yaitu berupa silanol dan siloksan merupakan basa keras yang cenderung untuk kuat berinteraksi dengan asam keras yaitu Mg(II).

Pada adsorpsi menggunakan ZAA-D, ion logam Cd(II) mempunyai kapasitas adsorpsi optimal pada menit ke 30 dan cenderung konstan pada menit

berikutnya. Dithizon yang terikat pada permukaan ZAA menjadikan adsorben lebih bersifat basa lunak. Keberadaan dithizon menambah gugus yang berperan dalam mengikat ion logam yang semula hanya gugus silanol dan siloksan bertambah dengan adanya atom-atom nitrogen dan sulfur pada dithizon yang terikat pada permukaan ZAA sehingga kemampuan adsorpsinya terhadap ion logam Cd(II) meningkat. Logam Mg(II) dan Cu(II) sebagai kompetitor mempunyai kapasitas adsorpsi yang jauh lebih kecil daripada logam Cd(II) karena ketidaksesuaian sifat kekerasannya dengan sisi aktif adsorben.

Data Kinetika adsorpsi diperoleh dengan membuat grafik $\frac{\ln(C_0/C_t)}{(C_0-C_t)}$ versus $\frac{t}{(C_0-C_t)}$, *slope* dan intersep merupakan harga konstanta laju adsorpsi orde satu (k_1) dan konstanta kesetimbangan adsorpsi (K).

Tabel 5 Parameter kinetika adsorpsi Langmuir-Hinselwood pada adsorpsi Cd(II) bersama-sama Mg(II) dan Cu(II) dengan Adsorben ZAA dan ZAA-D.

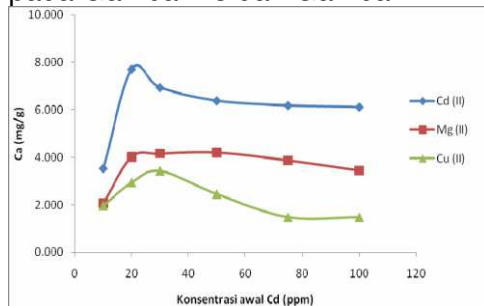
Ads	Kinetika Langmuir-Hinshelwood		
	k_1 menit ⁻¹	K mol ⁻¹ L	R^2
ZAA	$1,00 \times 10^{-4}$	29.709	0,97
ZAAD	$3,00 \times 10^{-3}$	40.961	0,92

Dari Tabel 5 dapat diketahui bahwa adsorpsi terhadap Cd(II) bersama-sama Mg(II) dan Cu(II) menggunakan ZAA-D mempunyai harga *slope* (k_1) yang lebih besar dibandingkan dengan adsorpsinya menggunakan ZAA. Hal ini mengindikasikan laju adsorpsi ion logam Cd(II) bersama-sama Mg(II) dan Cu(II) oleh ZAA-D lebih cepat daripada ZAA. Harga konstanta kesetimbangan adsorpsi (K) logam Cd(II) dengan adanya Mg(II) dan Cu(II) oleh ZAA-D juga lebih besar dibandingkan ZAA. Keadaan ini disebabkan pada permukaan ZAA-D terdapat gugus -NH, sulfur (S) dan sulfidil (-SH) yang berasal dithizon, serta gugus siloksan (-Si-Si) yang dapat berperan dalam pengikatan ion logam Cd(II). Gugus gugus tersebut memiliki afinitas tinggi dalam pengikatan Cd(II)

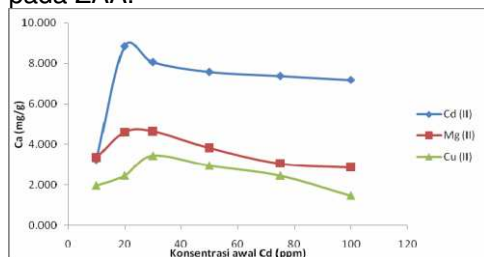
dibandingkan pada ZAA yang hanya memiliki gugus siloksan.

C.3. Isoterm adsorpsi ion Cd(II) bersama-sama ion Mg(II) dan Cu(II).

Hasil penelitian adsorpsi ion logam Cd(II) terkompetisi Mg(II) dan Cu(II) secara simultan dengan berbagai variasi konsentrasi awal Cd(II) dengan adsorben ZAA dan ZAA-D ditunjukkan pada Gambar 13 dan Gambar 14.



Gambar 13. Kurva pengaruh konsentrasi awal Cd(II) terhadap jumlah logam teradsorpsi pada ZAA.



Gambar 14. Kurva pengaruh konsentrasi awal Cd(II) terhadap jumlah logam teradsorpsi pada ZAA-D

Pada Gambar 13 ditunjukkan bahwa adsorpsi ion logam Cd(II) menggunakan ZAA mengalami peningkatan pada konsentrasi awal Cd(II) dari 10 ppm hingga 20 ppm, selanjutnya ion logam Cd(II) teradsorpsi mengalami sedikit penurunan hingga konsentrasi awal Cd(II) 100 ppm. Fenomena ini menunjukkan bahwa pada konsentrasi 20 ppm interaksi dengan adsorben telah maksimal sehingga tidak berpengaruh lagi pada jumlah ion logam teradsorpsi. Sedikit penurunan disebabkan oleh terjadinya desorpsi atau kesulitan transfer ion logam akibat konsentrasi yang semakin pekat atau mengalami pengendapan. Sementara itu kapasitas adsorpsi logam Mg(II) oleh ZAA mencapai maksimal pada konsentrasi 30 ppm dan selanjutnya cenderung stabil. Hal ini dikarenakan

logam Cd(II) mulai terendapkan sehingga membuat Mg(II) mempunyai mobilitas lebih untuk berinteraksi dengan situs aktif adsorben pada sisi aktif lainnya. Logam Cu(II) mempunyai kapasitas adsorpsi yang paling kecil karena Cu(II) merupakan golongan logam asam menengah, sehingga harus berkompetisi dengan ion logam lain terutama Mg(II) untuk berinteraksi dengan situs aktif dari adsorben zeolit aktif. Pada konsentrasi awal ion logam kecil, jumlah ion logam yang teradsorpsi juga kecil. Seiring meningkatnya konsentrasi awal ion logam, makin banyak situs-situs yang ditempati ion logam dan akan mencapai maksimum jika semua situs pada adsorben telah terisi ion logam.

Adsorpsi menggunakan ZAA-D ditunjukkan pada Gambar 14, ion logam Cd(II) juga mengalami kenaikan hingga konsentrasi awal Cd(II) 20 ppm, kemudian turun dan cenderung konstan sampai konsentrasi awal Cd(II) 100 ppm. Pada proses adsorpsi ini, adsorpsi Mg(II) tidak mengalami kenaikan jika dibandingkan dengan adsorpsi menggunakan adsorben zeolit aktif, karena ion Mg(II) hanya berinteraksi dengan siloksan sehingga keberadaan dithizon tidak berpengaruh. Di samping itu senyawa dithizon mempengaruhi sifat adsorben menjadi bersifat basa lunak sehingga lebih selektif untuk berinteraksi dengan logam golongan asam lunak.

Logam Cd(II) mempunyai harga kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi daripada Mg(II) dan Cu(II) karena Cd(II) merupakan asam lunak. Pada penelitian terlihat hanya terdapat satu keadaan maksimum, yaitu pada konsentrasi awal Cd(II) 20 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa adsorpsi Cd(II) terkompetisi Mg(II) dan Cu(II) baik menggunakan ZAA maupun ZAA-D kemungkinan besar mengikuti pola adsorpsi lapis tunggal Langmuir-Hinshelwood karena jumlah keadaan maksimum hanya satu.

Besaran termodinamika yaitu kapasitas adsorpsi, tetapan kesetimbangan adsorpsi, dan energi adsorpsi ion logam ditentukan dengan menerapkan model adsorpsi isothermal Langmuir menurut persamaan:

$$\frac{C_{eq}}{m} = \frac{1}{bK} + \frac{1}{b} C_{eq}$$

dengan, C_{eq} adalah konsentrasi logam dalam larutan pada saat kesetimbangan, m adalah jumlah mol ion logam yang terserap per gram adsorben, b adalah kapasitas adsorpsi dan K adalah tetapan kesetimbangan adsorpsi. Nilai b dan K dapat diperoleh dengan membuat grafik C/m versus C , dimana nilai b dan K dapat diperoleh dari harga slope $1/b$, dan intersepny $1/bK$. Nilai K selanjutnya digunakan untuk menentukan energi adsorpsi dengan persamaan:

$$E_{ads} = -\Delta G_0 = RT \ln K$$

dengan R adalah tetapan gas umum (8,314 J/mol K) dan T adalah temperatur mutlak (Kelvin). Hasil perhitungan disajikan pada Tabel 6.

Tabel 6. Parameter isotherm adsorpsi ion Cd(II) terkompetisi Mg(II) dan Cu (II) secara simultan.

Ads	Isoterm adsorpsi Langmuir			
	b mol/g	K mol ⁻¹ L	E_{ads} kJ/mol	R^2
ZAA	$5,5 \times 10^{-5}$	$1,93 \times 10^5$	30,13	0,99
ZAA-D	$6,5 \times 10^{-5}$	$4,96 \times 10^5$	32,11	0,99

Berdasarkan Tabel 6 di atas dapat dilihat bahwa energi adsorpsi logam Cd(II) terkompetisi Mg(II) dan Cu(II) secara simultan menggunakan ZAA dan ZAA-D adalah 30,13 kJ/mol dan 32,11 kJ/mol. Hal ini semakin memperkuat fakta bahwa dithizon mampu meningkatkan kemampuan adsorpsi dari zeolit alam terhadap logam-logam transisi karena dithizon mempunyai gugus-gugus aktif yang mampu mengikat ion logam golongan asam lunak. Menurut Adamson (1990), suatu adsorpsi dikategorikan sebagai adsorpsi fisika (fisorpsi) jika energi adsorpsinya kurang dari 20,92 kJ/mol, dan dikategorikan adsorpsi kimia (kemisorpsi) bila energi adsorpsinya lebih dari 20,92 kJ/mol, sehingga jenis adsorpsi ion logam Cd(II) terkompetisi ion logam Mg(II) dan Cu(II) menggunakan kedua adsorben tersebut dapat dikategorikan sebagai adsorpsi kimia (kemisorpsi). Terjadinya adsorpsi

secara kimia juga diperkuat dengan adanya fakta bahwa adsorpsi logam pada permukaan adsorben mengikuti pola adsorpsi lapis tunggal.

Perbedaan kemampuan adsorpsi ion logam antara adsorben ZAA dengan ZAA-D tidak terlalu besar, hal ini dimungkinkan karena dithizon tidak menambah situs aktif adsorben tetapi hanya menempati situs aktif dari ZAA sehingga secara kuantitatif tidak terjadi penambahan jumlah situs aktif adsorben. Penelitian ini lebih mengutamakan peningkatan kemampuan dan selektivitas dari ZAA, di mana sebelum diimmobilisasikan dengan dithizon ZAA lebih selektif terhadap ion-ion golongan asam keras, sedangkan setelah diimmobilisasikan dengan dithizon menjadi lebih selektif terhadap ion ion golongan asam menengah sampai lunak.

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Aktivasi permukaan zeolit oleh HF dapat menghilangkan pengotor, memprotonasi gugus Al-O-Al dan Si-O-Si tanpa merusak kristalinitas, sehingga memudahkan poses immobilisasi dithizon pada zeolit.

2. Immobilisasi dithizon pada ZAA dapat menambah jenis situs aktif dari ZAA yang semula hanya terdiri dari basa keras hingga terdapat situs aktif bersifat basa keras dan basa lunak.

3. pH optimum adsorpsi ion logam Cd(II) terkompetisi ion logam Mg(II), dan Cu(II) baik menggunakan adsorben ZAA atau ZAA-D adalah 5.

4. Perhitungan konstanta laju adsorpsi Cd(II) bersama-sama ion logam Mg(II), dan Cu(II) menggunakan pendekatan kinetika adsorpsi sederhana orde 1 model Langmuir-Hinshelwood menghasilkan harga konstanta laju adsorpsi dengan ZAA sebesar $1,00 \times 10^{-4}$ /menit dan laju adsorpsi untuk ZAA-D sebesar $3,00 \times 10^{-3}$ /menit.

5. Parameter adsorpsi isotherm yang meliputi kapasitas adsorpsi, konstanta keseimbangan adsorpsi, dan energi adsorpsi untuk ZAA berturut-turut

adalah $5,5 \times 10^{-5}$ mol/g, $1,93 \times 10^5$ mol⁻¹ L, 30,13 kJ/mol, sedangkan untuk ZAA-D berturut-turut adalah $6,5 \times 10^{-5}$ mol/g, $4,96 \times 10^5$ mol⁻¹ L, 32,11 kJ/mol.

DAFTAR PUSTAKA

- Adamson, A.W., 1990, *Physical Chemistry of Surface*, 5th ed., John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Atkins, P. W., 1990, *Physical Chemistry*, 3rd ed., Oxford University Press, Oxford.
- Blais, J. F., Dufresne, B., dan Mercier, G., 2000, State of The Art of Technologies for Metal Removal from Industrial Effluents, *Re. Sc. Eu.* 12 (4), 687-711.
- Faust, S. D., dan Aly, O. M., 1981, *Chemistry of Natural Waters*, Ann-Abor Science, Michigan.
- Mahmoud, M. E., Osman, M. M., and Amer, M. E., 2000, Selective Preconcentration and Solid Phase Extraction of Mercury (II) from Natural Water by Silica Gel-Loaded Dithizon Phases, *Anal. Chim. Acta.*, 415, 33- 40.
- Marczenko, Z., 1986, *Separation and Spectrophotometric Determination of Elements*, John Wiley and Sons, Chichester, p. 88-94.
- Martell, A. E., dan Hancock, R. D., 1996, *Metal Complexes in Aqueous Solution*, Plenum Press, New York.
- Menear, H.J., 1979, *Cadmium Toxicity*, Marcel, New York.
- Praptono, B., 2008, *Sintesis Zn/Al Hydrotalcite Terinterkalasi Fosfat Sebagai Adsorben Cd²⁺*, Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Salih, B., Denizli, A., Kavakli, C., Say, R., dan Piskin, E., 1998, Adsorption of Heavy Metal Ions onto Dithizone-anchored Poly (EGMA-HEMA) Microbeans, *Talanta*, 46, 1205-1213.
- Sriyanti, 2000, *Impregnasi 2 Merkaptobenzotiazol pada Zeolit Alam dan Pemanfaatnya pada Adsorpsi selektifitas Kadmium (II) dan Besi (II) dalam Medium Air*, Tesis, Program Pasca Sarjana, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Stum, W., and Morgan, J.J., 1996, *Aquatic Chemistry*, 3rd ed., John Willey and Sons, Inc, New York.
- Suseno, 2006, Immobilisasi Dithizon Secara Fisika pada Zeolit Alam dan Studi Kemampuan Adsorpsinya Terhadap Logam Pb(II) dan Cd(II), *Tesis*, Program Pasca Sarjana, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Suyanta, 2003, *Diktat Kuliah Kimia Unsur*, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Trisunaryanti, W., Shiba, R., Miura, M., Nomura, M., Nishiyama, N., and Matsusaka, M., 1996, Characterization and Modification of Indonesia Natural Zeolite and Their Properties For Hydrocracking of Parafin, *J. Jpn. Petro. Inst.*, 1, 20-25.
- Venglovski, J., 2001, *Adsorption Properties of Zeolite (Clinoptilolite) and Bentonite Applied to Pig Slurry*, Research Institute of Experimental Veterinary Medicine, Slovak Republic, 363-369.
- Wulfsberg, G., 1991, *Principles of Descriptive Inorganic Chemistry*, University Science Books, California.