

KAPASITAS ADSORPSI ZEOLIT ALAM DAN H-ZEOLIT TERHADAP LARUTAN AMONIA, DALAM REAKTOR BATCH TUNGGAL

Roekmijati Widaningroem Soemantojo
Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia

Abstrak

Zeolit alam adalah mineral yang memiliki sifat khas dan struktur rongga yang teratur dalam ukuran tertentu, sehingga berpotensi sebagai adsorben limbah amonia. Kapasitas adsorpsi dan selektivitasnya dapat ditingkatkan dengan modifikasi zeolit alam melalui proses pertukaran ion menjadi H-Zeolit yang memiliki inti aktif H.

Penelitian ini menggunakan zeolit alam yang berasal dari Lampung, yang mengandung klinoptilolit sekitar 75%. Kapasitas adsorpsi Zeolit Alam Lampung (ZAL) diperbandingkan dengan dengan tiga jenis H-Zeolit yang dihasilkan dari proses pertukaran ion antara ZAL dengan NH_4NO_3 dan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dan kemudian dikalsinasi pada suhu 550°C . Adsorpsi dilakukan secara batch pada suhu dan tekanan kamar, dengan variasi waktu dan konsentrasi awal amonia. Dilakukan pula percobaan regenerasi terhadap zeolit yang telah jenuh dengan NH_3 , dengan jalan pemanasan pada suhu 550°C selama 1 jam, dan selanjutnya digunakan kembali untuk adsorpsi. Sebagai tahap awal adsorpsi-regenerasi dilakukan sebanyak dua setengah siklus.

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa dari segi kapasitas adsorpsi pada adsorpsi tahap pertama, zeolit alam dan H-zeolit mempunyai potensi mengadsorpsi amonia yang hampir sama. Namun dilihat dari kestabilan kapasitas adsorpsi dalam pemakaian siklus adsorpsi-regenerasi, H-zeolit lebih baik dari pada zeolit alam; setelah regenerasi zeolit alam mengalami penurunan kapasitas adsorpsi yang cukup besar. Secara umum H-Zeolit yang diperoleh dari aktivasi dengan amonium nitrat merupakan zeolit yang paling baik jika digunakan sebagai adsorben amonia. Perlu dilakukan percobaan lebih lanjut menggunakan air limbah atau limbah tiruan untuk mengetahui kapasitas adsorpsi maupun selektivitasnya, dengan siklus adsorpsi yang lebih panjang.

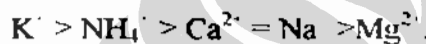
PENDAHULUAN

Limbah amonia dan turunannya dapat berasal dari kegiatan industri, pertanian maupun rumah tangga. Dampak negatif limbah amonia, terutama beberapa jenis senyawa turunan amonia tertentu, bersifat racun bagi biota akuatik. pada kekuatan yang jauh lebih besar dari amonia. Selain itu dampak langsung yang dapat dirasakan oleh manusia ialah baunya yang tajam dan tidak sedap. Jika terminum dalam jumlah tertentu amonia dapat menyebabkan gangguan kesehatan seperti batuk (1200 mg/m^3), iritasi tenggorokan (280 mg/m^3), dan bahkan pada kadar 3500

mg/m^3 amonia dapat menyebabkan kematian. Adanya amonia di dalam air limbah juga meningkatkan kadar kebutuhan oksigen biokimiawi (Biochemical Oxygen Demand, BOD), karena terjadinya peristiwa oksidasi amonia⁽¹⁾.

Ada berbagai cara untuk mengolah limbah yang mengandung amonia dan turunannya, yaitu penggunaan lahan (*lagooning* dan kolam stabilisasi), secara hayati (nitrifikasi, denitrifikasi, sistem flokulasi alge-bakteri), fisiko-kimiawi (*breakpoint chlorination*, *air stripping*, pertukaran

ion dan osmosis balik)⁽²⁾. Salah satu metoda pengolahan limbah amonia yang akan diteliti adalah dengan metode adsorpsi. Sebagai adsorben dalam penelitian ini adalah zeolit alam dari Lampung, dengan kadar klinoptilolit tinggi, dan deposit yang sangat besar. Klinoptilolit mempunyai volume rongga 36 %, KTK (Kapasitas Tukar Kation) 254 meq/100g, dengan kestabilan panas yang tinggi, dengan rumus kimia $(\text{Na}_2, \text{Ca})_6(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96})_{24}\text{H}_2\text{O}$ ⁽³⁾. Berbagai hasil penelitian menunjukkan deret selektivitas klinoptilolit yang agak berbeda, tergantung dari pada asal zeolitnya. Menurut Ames deret selektivitas klinoptilolit adalah sebagai berikut⁽⁴⁾:



Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan terhadap zeolit alam yang berasal dari Lampung⁽⁵⁾. Zeolit Alam Lampung mempunyai komposisi struktur klinoptilolit sekitar 75 %, mordenit 14 %, dan analcim 11 %⁽⁶⁾.

Zeolit alam klinoptilolit memiliki bukaan pori cukup besar, 4.0A-7.2A^(7,8) dan selektivitas penyerapan yang baik terhadap ion amonium, kemudahan dalam preparasi, dan setelah jenuh dapat diregenerasi untuk digunakan lagi⁽⁹⁾.

Dalam aplikasinya sebagai adsorben, sebaiknya zeolit alam diaktivasi terlebih dahulu. Hasil penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa zeolit hasil aktivasi bebas dari kotoran, memiliki luas permukaan pori yang lebih besar, serta memiliki inti aktif H⁺ yang diharapkan dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi dan selektivitasnya.

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan adsorpsi, kestabilan dan kinerja zeolit terhadap amonia dalam larutan amonia, yang merupakan penelitian awal untuk melihat kemungkinan penggunaan zeolit untuk mengadsorpsi air limbah yang mengandung amonia dan turunannya.

METODE PENELITIAN

Penelitian diawali dengan penyiapan adsorben dari zeolit alam, yaitu penanganan awal dengan pemanasan 125°C selama 1 jam untuk mengusir pengotor yang mudah menguap, diikuti dengan aktivasi zeolit alam menjadi H-Zeolit dengan cara pertukaran ion dalam larutan garam amonium. Zeolit alam yang dipergunakan berasal dari Lampung, berukuran < 0,25 mm. Tahapan penelitian terlihat pada diagram dalam Gambar 1.

Hasil penyiapan dan aktivasi zeolit diberi kode sesuai dengan perlakuan sebagai berikut:

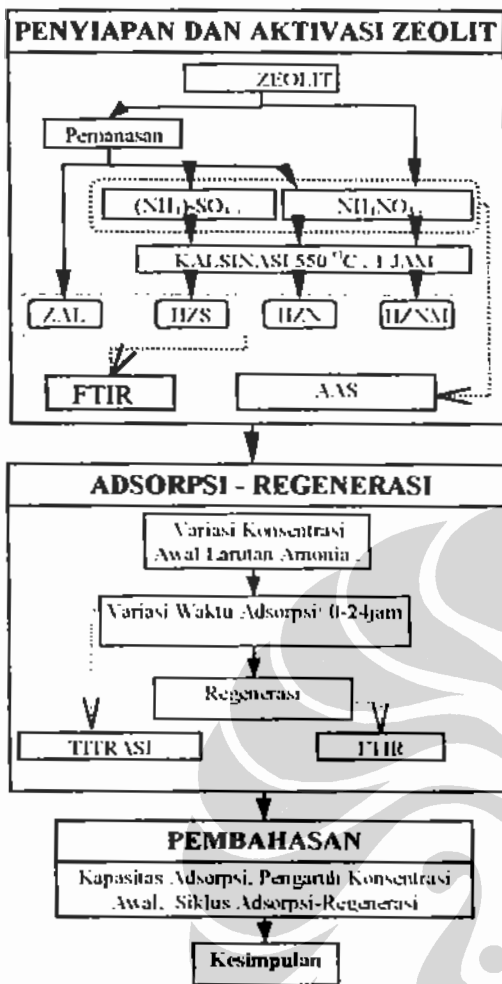
ZAL : Zeolit + pemanasan 150 °C.

HZN : Zeolit + pemanasan 150°C +
Pertukaran ion dengan NH_4NO_3

HZS : Zeolit + pemanasan 150 °C +
Pertukaran ion dengan
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

HZNM : Zeolit + Pertukaran ion dengan
 NH_4NO_3 .

Adsorpsi dilakukan secara batch dengan pengadukan menggunakan pengaduk magnet, pada suhu kamar dan tekanan atmosfer, dengan variasi konsentrasi amonia dan waktu adsorpsi. Regenerasi adsorben jenuh dilakukan secara termis pada suhu 550°C selama 1 jam. Adsorpsi dilakukan dalam erlenmeyer 250 ml yang ditutup untuk menghindari penguapan amonia, dengan perbandingan 1 gr zeolit dalam 30 ml larutan amonia dengan konsentrasi 1 gr/L dan 5 gr/l. Dengan menggunakan larutan amonia pada beberapa konsentrasi dapat diketahui pengaruh konsentrasi awal larutan amonia terhadap daya adsorpsi zeolit.



Gambar 1. Kerangka Penelitian

Cuplikan diambil dan dianalisis setiap waktu tertentu dengan rentang waktu dari 15 menit sampai 24 jam., untuk mengetahui waktu adsorpsi yang tepat.

Larutan amonia yang telah mengalami proses adsorpsi dititrasi dengan larutan HCl 0,02 M. Indikator yang digunakan adalah metil merah yang daerah kerja efektifnya pada pH 4,2 - 6,2. Dari konsentrasi larutan amonia yang tersisa dapat diketahui jumlah amonia yang teradsorpsi.

Zeolit yang telah mengadsorpsi amonia diregenerasi dengan memanaskan zeolit dalam tungku udara pada suhu 550 °C selama 1 jam. Zeolit yang telah diregenerasi dianalisa dengan FTIR untuk mengetahui strukturnya. Selanjutnya zeolit hasil regenerasi digunakan ulang untuk

adsorpsi, dan diteruskan sehingga seluruhnya mencapai dua setengah siklus adsorpsi-regerasi. Kemudian kapasitas adsorpsi dan struktur zeolit diperbandingkan untuk memperkirakan umur adsorben. Kapasitas adsorpsi zeolit yang dimaksud dalam tulisan ini adalah istilah untuk banyaknya amonia teradsorpsi oleh zeolit pada kondisi operasi dan proses pada penelitian ini.

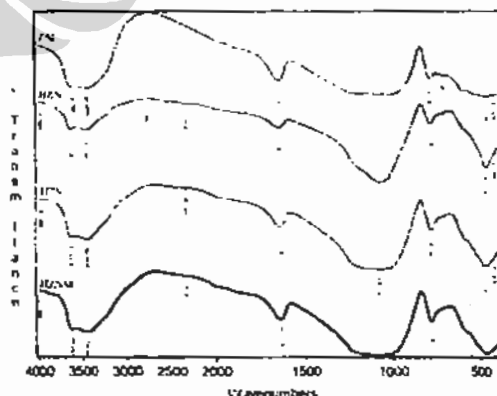
HASIL PENELITIAN

HASIL AKTIVASI ZEOLIT

Untuk mengetahui sifat-sifat dan struktur zeolit sebelum dan sesudah diaktivasi dilakukan analisis spektra inframerah dan analisis spektra serapan atom (AAS).

Analisis Spektra Inframerah

Hasil spektroskopi inframerah (FTIR) terhadap Zeolit Alam Lampung (ZAL), H-Zeolit Nitrat (HZN), H-Zeolit Sulfat (HZN) dan H-Zeolit Nitrat tanpa Pemanasan (HZNM) ditampilkan pada Gambar 2⁽¹⁰⁾. Spektrum ZAL digunakan untuk mengetahui struktur primer dan sekunder zeolit serta sebagai standar untuk mengetahui perubahan pada HZN, HZN dan HZNM.



Gambar 2 Spektra Inframerah ZAL, HZN, HZN dan HZNM.

Dari gambar tersebut terlihat bahwa semua zeolit memperlihatkan adanya beberapa puncak yang merupakan daerah khas vibrasi kisi-kisi aluminosilikat yang berada di wilayah inframerah tengah yaitu pada frekwensi :

- *Asymmetric Stretching* -O-Si-O- dan -O-Al-O- ($1250-900\text{ cm}^{-1}$). Pada ZAL, spektra inframerah muncul pada frekwensi 1041 cm^{-1} , sedangkan semua H-Zeolit memperlihatkan adanya pergeseran frekwensi menjadi 1072 cm^{-1} .
- *Symmetric stretching* -O-Si-O- dan -O-Al-O- ($680-850\text{ cm}^{-1}$). Pada ZAL, puncak ini muncul dua kali yaitu pada frekwensi 786 cm^{-1} dan 717 cm^{-1} . Berbeda dengan ZAL, ketiga H-Zeolit hanya memunculkan satu puncak saja yaitu pada frekwensi 786 cm^{-1} . Kedua fenomena ini kemungkinan disebabkan adanya ikatan gugus hidroksil yang menempel pada T-O (T=Si/Al), sehingga ikatan *Symmetric stretching* pada H-Zeolit berubah menjadi ikatan *Asymmetric stretching*.
- *Bending* Si-O/Al-O ($420-500\text{ cm}^{-1}$). Pada umumnya semua zeolit menunjukkan spektra yang sama yaitu pada frekwensi 470 cm^{-1} .
- *Pore opening* ($300-400\text{ cm}^{-1}$) merupakan spektra yang muncul akibat gerakan cincin-cincin dalam zeolit. Spektra ini muncul pada frekwensi 416 cm^{-1} untuk semua zeolit.

Selain beberapa puncak yang merupakan struktur primer zeolit, muncul pula beberapa puncak lain yaitu pada frekwensi :

- 1635 cm^{-1} dan 3633 cm^{-1} yang muncul pada semua zeolit. Puncak ini ditimbulkan oleh gugus hidroksil (-OH) yang menempel pada Si-O-Al. Secara keseluruhan puncak dari gugus hidroksil muncul pada frekwensi $3300-3380\text{ cm}^{-1}$ dan terbagi menjadi dua gugus utama yaitu :

- Gugus hidroksil yang menempel pada hidrogen (air) berada pada frekwensi $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ (*stretching* air) dan 1640 cm^{-1} (*bending* air)
- Gugus hidroksil yang menempel pada T-O (T=Si/Al) berada pada frekwensi 3500 cm^{-1} dan 3800 cm^{-1} . Gugus hidroksil ini terbentuk karena adanya proton-proton yang menempel pada atom oksigen struktur utama (T-O) zeolit ^(11,12).

Analisis Spektra Serapan Atom (AAS)

Analisa AAS dilakukan terhadap larutan NH_4NO_3 dan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ yang telah digunakan untuk pertukaran ion dengan zeolit, untuk mengetahui jumlah ion tertukar. Pemanasan awal terhadap zeolit meningkatkan jumlah ion tertukar sebesar $0,02377\text{ meq/g}$. Hal ini karena pemanasan awal terhadap zeolit mampu mengusir air dan pengotor lain yang terkandung dalam pori zeolit, sehingga pada saat pertukaran ion, ion amonium lebih mudah masuk ke dalam pori zeolit.

Di samping itu dari berbagai percobaan modifikasi zeolit alam dengan jalan pertukaran ion yang telah dilakukan, terlihat bahwa jumlah ion tertukar dari zeolit yang telah dimodifikasi meningkat. Daya tukar kation senyawa penukar ion $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dan NH_4NO_3 memberikan hasil yang tidak terlalu berbeda, tergantung pada konsentrasi, perbandingan padatan dan cairan, serta waktu pertukaran ionnya. Hasil yang diperoleh dengan larutan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sekitar $0,47 - 0,98513\text{ meq g}$, sedang dengan larutan larutan NH_4NO_3 sekitar $0,70 - 0,93817\text{ meq g}$ ^(10, 13, 14).

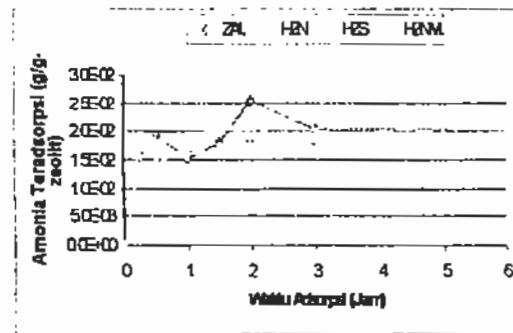
HASIL ADSORPSI

Perbandingan Kapasitas Adsorpsi Zeolit Alam dan H-Zeolit

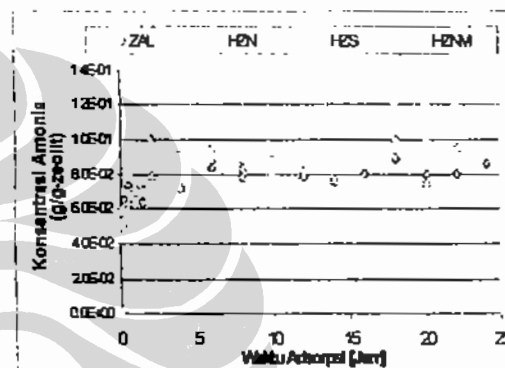
Dari Gambar 3^(6.10) terlihat bahwa pada 15 menit pertama kenaikan jumlah amonia terserap oleh H-zeolit relatif tinggi. Kenaikan amonia terserap masih cukup tinggi sampai rentang waktu 30 menit. Pada rentang waktu berikutnya terlihat amonia yang diserap oleh keempat zeolit mengalami kenaikan yang kecil bahkan terkesan tetap dan fluktuatif.

Dari grafik terlihat kecenderungan bahwa kemampuan adsorpsi Zeolit Alam ternyata hampir sama dengan ketiga H-Zeolit. Grafik tersebut juga menunjukkan bahwa kemampuan adsorpsi HZNM adalah yang paling stabil selama waktu adsorpsi. Pada akhir adsorpsi hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa HZN memiliki kemampuan adsorpsi yang paling baik dengan kapasitas total 0,0227 g/g HZN, kemudian berturut-turut HZNM (0,0209 g/g HZNM), HZS (0,0204 g/g HZS) dan terakhir ZAL (0,0201 g/g ZAL).

Hal yang berbeda terlihat apabila konsentrasi awal amonia (C_0) diperbesar menjadi 5 g/L dan waktu adsorpsi diperlama menjadi 24 jam. Pada awal adsorpsi (0-30 menit), Zeolit Alam (ZAL) memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih baik dibandingkan ketiga H-Zeolit, sedangkan jika proses adsorpsi dilanjutkan, kapasitas adsorpsi H-Zeolit mulai meningkat sejalan dengan bertambahnya waktu adsorpsi. Dari Gambar 4^(6.10) terlihat kecenderungan bahwa setelah waktu 30 menit, kapasitas adsorpsi Zeolit Alam selalu lebih rendah dibandingkan kapasitas adsorpsi ketiga H-Zeolit. Hal tersebut dapat dijelaskan sebagai berikut:



Gambar 3. Pengaruh waktu adsorpsi terhadap jumlah amonia terserap ($C_0=1$ g/L)



Gambar 4 Pengaruh waktu adsorpsi terhadap jumlah amonia terserap ($C_0 = 5$ g/L)

- ⇒ Pada awal adsorpsi (0-30 menit), proses adsorpsi sebagian besar adalah *adsorpsi fisika* dimana amonia teradsorpsi masuk ke dalam pori zeolit. Pada H-zeolit, perlakuan kalsinasi pada suhu tinggi dapat menyebabkan keruntuhan rangka Alumina non-stabil sehingga mengurangi jumlah pori pada zeolit, hal ini menyebabkan berkurangnya amonia yang teradsorpsi secara fisika pada H-Zeolit.
- ⇒ Jika dilihat dari *adsorpsi kimia*, pada awal adsorpsi (0-30 menit), pertukaran ion yang terjadi sama-sama didominasi oleh pertukaran antara NH_4^+ dalam larutan dengan H^+ dalam ZAL dan H-Zeolit. Namun setelah proses adsorpsi melewati waktu tersebut, H^+ dalam ZAL sudah hampir seluruhnya tertukar oleh NH_4^{++} sehingga yang terjadi dalam adsorpsi amonia oleh ZAL adalah *adsorpsi*

pertukaran ion dengan kation-kationnya. Sementara pada ketiga H-Zeolit karena populasi H^+ -nya lebih banyak, maka pertukaran ion antara amonium dan H^+ masih terus berlangsung. Seperti diketahui bahwa berdasarkan deret selektivitas pertukaran ion, H^+ merupakan ion yang paling mudah dilepas oleh zeolit maupun anion lainnya. Dengan demikian setelah melewati 30 menit, laju adsorpsi H-Zeolit lebih tinggi dibandingkan ZAL.

⇒ Pada saat zeolit diaktivasi, sebagian dari kation yang menutupi permukaan zeolit digantikan oleh H^+ yang ukurannya lebih kecil, sehingga dibandingkan dengan ZAL luas permukaan dari H-Zeolit lebih besar. Akan tetapi sebagian besar dari kation yang masih tersisa dalam H-Zeolit terdistribusi di rongga-rongga luar zeolit, sehingga dalam proses adsorpsi, NH_4^+ harus mengusir kation-kation tersebut lebih dahulu sebelum masuk ke rongga-rongga yang diisi H^+ .

Bila dibandingkan kapasitas adsorpsi dari beberapa H-Zeolit (HZN, HZS dan HZNM), terlihat bahwa HZN memiliki kapasitas adsorpsi yang paling baik dan disusul kemudian oleh HZNM dan HZS. Jika dibandingkan dengan hasil pertukaran ion pada *proses aktivasi* di atas ada sedikit perbedaan, dimana seharusnya HZS yang mengalami pertukaran ion yang lebih banyak daripada HZN seharusnya menghasilkan H^+ lebih banyak sehingga kapasitas adsorpsinya lebih besar. Namun demikian, H^+ pada HZS diperkirakan hanya terjadi pada permukaan zeolit karena aktivitas $(NH_4)_2SO_4$ yang bervalensi dua lebih kecil dibandingkan NH_4NO_3 yang bervalensi satu.^[11] Sedangkan H^+ pada HZN dapat mengisi rongga-rongga bagian dalam zeolit sehingga kapasitasnya tidak cepat jenuh. Hal ini membuktikan bahwa proses aktivasi zeolit dengan pertukaran ion menggunakan Amonium Nitrat akan

menghasilkan H-Zeolit yang memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih baik dibandingkan Amonium Sulfat.

Kapasitas adsorpsi dari masing-masing zeolit setelah adsorpsi selama 24 jam adalah berturut-turut adalah HZN (0,1245 g/g), HZNM (0,1125 g/g), HZS (0,0938 g/g) dan terakhir ZAL (0,0861 g/g)

Perbandingan Penurunan Konsentrasi Amonia dalam Larutan

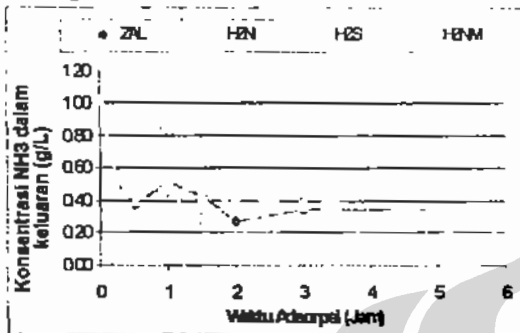
Proses adsorpsi amonia yang dilakukan pada penelitian ini merupakan penelitian awal untuk diterapkan di industri yang banyak mengeluarkan limbah amonia. Untuk itu selain kapasitas adsorpsi zeolit, penurunan konsentrasi amonia dalam larutan perlu diketahui untuk melihat sejauh mana kemampuan zeolit dalam penanganan limbah amonia tersebut.

Dari Gambar 5^(6.10) terlihat bahwa adsorpsi larutan amonia dengan konsentrasi awal 1 g/L, penurunan yang tajam terjadi pada waktu adsorpsi 30 menit. Pada saat ini penurunan terbesar diperlihatkan oleh Zeolit Alam (ZAL) sebesar 62,5 %, dan yang paling rendah adalah HZNM sebesar 55,5 %. Proses adsorpsi selanjutnya tidak menunjukkan perubahan konsentrasi amonia yang tajam.

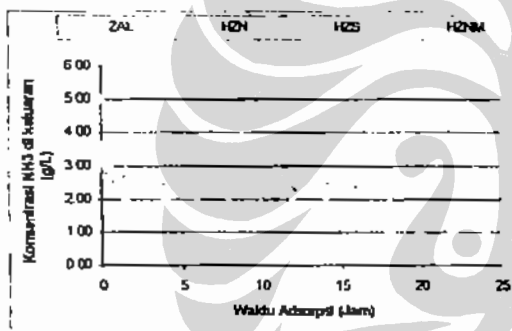
Pada akhir adsorpsi terhadap larutan yang mengandung 1 gr/l, konsentrasi amonia dalam larutan rata-rata sekitar 0,3 g/L. Hasil terbaik ditunjukkan oleh HZN dengan konsentrasi akhir 0,2567 g/L, kemudian berturut-turut HZNM (0,3236 g/L), ZAL (0,3400 g/L) dan terakhir HZS (0,3406 g/L). Konsentrasi yang dicapai oleh keempat zeolit tersebut masih jauh dari baku mutu limbah amonia untuk industri sebesar 0,05 g/L.

Untuk konsentrasi awal amonia yang lebih besar yaitu sebesar 5 g/L, Gambar 6^(6.10) menunjukkan bahwa penurunan yang stabil diperlihatkan oleh

HZN, dimana selama proses adsorpsi berlangsung konsentrasi amonia dalam larutan terus menurun. Sementara untuk ZAL, HZS dan HZNM konsentrasi amonia dalam larutan mengalami fluktuasi selama proses adsorpsi berlangsung. Hal ini menunjukkan bahwa



Gambar 5 Pengaruh waktu adsorpsi terhadap penurunan konsentrasi amonia ($C_0=1$ g/L).



Gambar 6. Pengaruh waktu adsorpsi terhadap konsentrasi amonia pada larutan ($C_0=5$ g/L).

daya adsorpsi HZN lebih kuat dibandingkan zeolit lainnya sehingga amonia yang sudah teradsorpsi tidak mudah lepas kembali ke dalam larutan.

Secara umum penurunan konsentrasi yang tajam hanya berlangsung pada 30 menit pertama, dan setelah itu penurunannya kecil. Pada percobaan adsorpsi terhadap larutan amonia 5 gr/l ini, pada waktu adsorpsi 30 menit konsentrasi keluaran terendah adalah larutan yang diadsorpsi oleh HZN, yaitu dengan penurunan konsentrasi 54% (2,2991 g/L), kemudian berturut-turut ZAL 48,9% (2,5545 g/L), HZNM 47,2% (2,6397 g/L) dan HZS 42% (2,8951 g/L). Dengan

demikian dapat disimpulkan bahwa waktu optimum adsorpsi amonia adalah 30 menit. Hal ini diperkuat pula oleh hasil yang ditunjukkan jika konsentrasi awal amonia 1 g/L.

Pada akhir adsorpsi, konsentrasi amonia turun dari 5 g/l menjadi berkisar antara 1 - 2 g/L. Hasil paling baik di berikan oleh HZN dengan penurunan konsentrasi 82,9% (0,8297 g/L), kemudian HZNM yang hampir mendekati HZN yaitu sebesar 82,3% (0,8223 g/L), HZS 62,5% (1,8733 g/L) dan ZAL 57,4% (2,1288 g/L).

Pengaruh konsentrasi awal amonia terhadap kapasitas adsorpsi zeolit

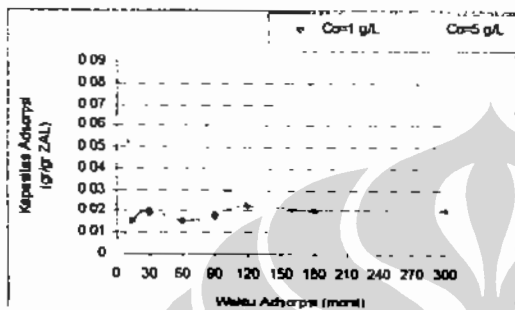
Konsentrasi awal amonia merupakan variabel lain yang diteliti pengaruhnya terhadap kapasitas adsorpsi amonia oleh zeolit. Pada penelitian ini konsentrasi awal yang digunakan adalah 1 g/L dan 5 g/L dengan waktu adsorpsi 300 menit dan dilakukan terhadap semua jenis zeolit.

Dari Gambar 7 sampai Gambar 10⁽¹⁰⁾ terlihat bahwa perbedaan konsentrasi awal amonia menyebabkan jumlah amonia yang diadsorpsi zeolit tiap waktu berbeda. Dari gambar-gambar tersebut, hal yang dapat dianalisa adalah mengenai perbedaan jumlah amonia yang diadsorpsi tiap waktu oleh masing-masing zeolit karena pengaruh perbedaan konsentrasi awal tersebut.

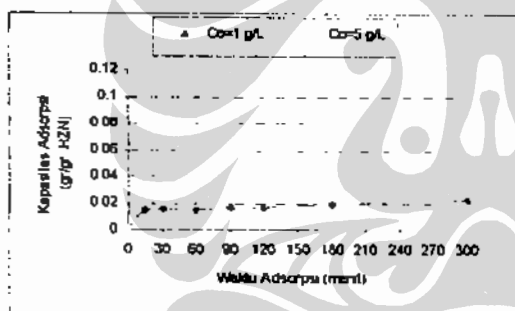
Jika dibandingkan kapasitas adsorpsi selama 15 menit antara amonia dengan konsentrasi awal 5 g/L dan 1 g/L, selisih terbesar diperlihatkan oleh ZAL dengan selisih 0,0494 g/g zeolit. Hasil ini makin jelas bahwa kapasitas adsorpsi ZAL untuk awal adsorpsi (15-30 menit) lebih unggul daripada H-Zeolit karena sensitivitas-nya terhadap perubahan konsentrasi awal amonia.

Namun jika adsorpsi dilanjutkan, selisih kapasitas adsorpsi ZAL tersebut dapat dilampaui oleh jenis H-Zeolit, terutama oleh HZN. Bahkan pada akhir

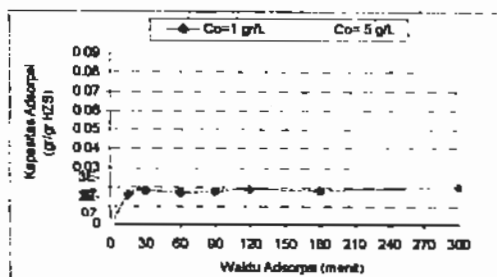
adsorpsi selama 300 menit, selisih kapasitas adsorpsi ZAL merupakan selisih yang paling kecil dibandingkan semua H-Zeolit. Hal ini menunjukkan bahwa inti aktif H pada H-Zeolit memang mulai aktif setelah adsorpsi cukup lama dan keaktifannya tersebut dipengaruhi juga oleh adanya perbedaan konsentrasi awal amonia.



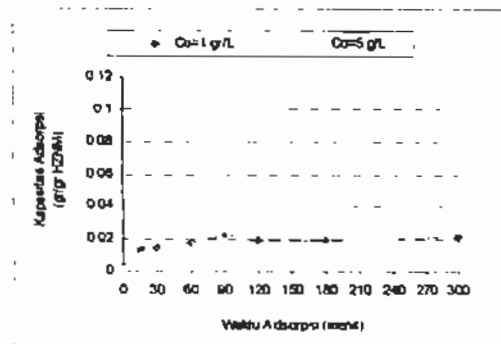
Gambar 7 Pengaruh Konsentrasi Awal Amonia terhadap Kapasitas Adsorpsi ZAL



Gambar.8 Pengaruh Konsentrasi Awal Amonia terhadap Kapasitas Adsorpsi HZN



Gambar.9 Pengaruh Konsentrasi Awal Amonia terhadap Kapasitas Adsorpsi HZS



Gambar.10 Pengaruh Konsentrasi Awal Amonia terhadap Kapasitas Adsorpsi HZNM

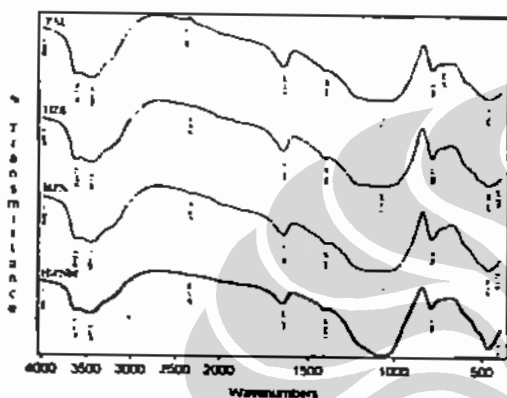
Percobaan yang dilakukan menggunakan larutan amonia dengan konsentrasi awal 1 g/L dan 5 g/L, atau perbedaan sebesar 500%. Namun setelah adsorpsi berlangsung persentase perbedaan kapasitas adsorpsi berubah di bawah 500%. Hal yang menarik ialah bahwa aktivasi zeolit dengan Amonium Nitrat memberikan persentase perbedaan kapasitas adsorpsi rata-rata yang mendekati persentase perbedaan konsentrasi awal yaitu HZN sebesar 455% dan HZNM sebesar 418%.

Selain itu, ternyata keaktifan inti H pada HZS tidak terlalu terpengaruh oleh perbedaan konsentrasi awal tersebut. Hal ini bisa dilihat dari perbedaan kapasitas adsorpsi rata-rata antara ZAL (0,05181 g/g ZAL) dan HZS (0,05173 g/g HZS) dan persentase perbedaan kapasitas adsorpsinya yang hampir sama antara ZAL (382%) dan HZS (381%).

HASIL ADSORPSI-REGENERASI Analisa FTIR terhadap Zeolit Sebelum dan Setelah Regenerasi

Indikasi adanya ion amonium yang teradsorpsi terlihat pada Gambar 11^(6,10), ditunjukkan oleh munculnya bending peak pada 1396 cm⁻¹. Tidak terdeteksinya stretching peak pada 3200 cm⁻¹ mungkin disebabkan oleh tertutupnya peak tersebut oleh peak ikatan OH yang intensitas transmitansinya yang besar.

Secara kuantitatif, jumlah amonia yang teradsorp secara kimia dapat dinyatakan oleh intensitas peak amonia tersebut. Intensitas peak terbesar ditunjukkan oleh HZN dimana ini mengidentifikasi bahwa adsorpsi kimia oleh HZN adalah yang paling besar. Sementara pada ZAL, intensitas peaknya kecil dan ini menunjukkan bahwa sebagian besar adsorpsi yang terjadi pada ZAL merupakan adsorpsi fisika.

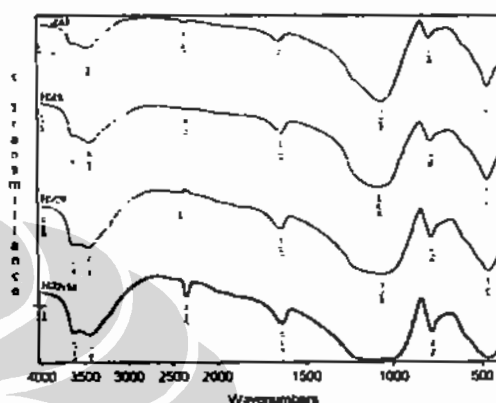


Gambar 11 Spektrogram inframerah zeolit setelah adsorpsi (sebelum regenerasi).

Proses regenerasi pada suhu 550 °C dalam tungku udara digital selama 1 jam bertujuan untuk menghilangkan amonia yang teradsorp dalam zeolit. Zeolit hasil regenerasi tersebut kemudian dianalisa dengan FTIR untuk mengetahui perubahan yang terjadi akibat proses regenerasi tersebut. Hasil analisa FTIR ditunjukkan pada Gambar 12⁽¹⁰⁾.

Jika spektra sebelum adsorpsi pada Gambar 2⁽¹⁰⁾ dibandingkan dengan spektra sesudah adsorpsi pada Gambar 11⁽¹⁰⁾, terlihat beberapa perubahan dalam spektra zeolit setelah regenerasi tersebut. Peak pada frekwensi 1400 cm⁻¹ yang merupakan spektra adanya amonia pada zeolit tidak muncul setelah regenerasi. Hal ini menunjukkan bahwa semua amonia yang teradsorp oleh zeolit selama adsorpsi telah hilang oleh proses regenerasi tersebut. Peak lain yang tidak muncul setelah regenerasi adalah peak pada frekwensi 416 cm⁻¹ yang merupakan peak akibat adanya

bukaan pori dan pergerakan cincin pada zeolit. Hilangnya peak tersebut mengidentifikasi bahwa proses regenerasi pada suhu tersebut dapat merusakkan sebagian struktur zeolit terutama bagian pori yang dibangun oleh struktur kerangka aluminosilikat yang tidak stabil.



Gambar 12 Spektrogram inframerah zeolit setelah regenerasi

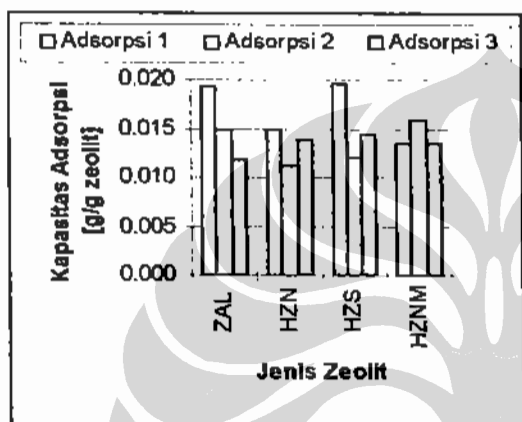
Kapasitas Adsorpsi Zeolit dalam Siklus Adsorpsi-Regenerasi

Proses adsorpsi-regenerasi dilakukan terhadap zeolit untuk melihat perubahan kapasitas adsorpsi zeolit setelah dilakukan regenerasi. Pada penelitian ini siklus adsorpsi-regenerasi dilakukan sebanyak 2,5 siklus dengan waktu adsorpsi selama 30 menit.

Dari Gambar 13 & 14⁽¹⁰⁾ terlihat bahwa ZAL memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar pada proses siklus pertama dibandingkan H-zeolit. Pada siklus kedua, kapasitas adsorpsi ZAL menurun sekitar 4,8% dari kapasitas awalnya. Dan pada siklus ketiga kapasitas adsorpsinya menurun drastis sebanyak 62% dari kapasitas awalnya. Hasil ini menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi ZAL tidak memiliki kestabilan jika digunakan dalam siklus adsorpsi-regenerasi karena kapasitasnya terus menurun.

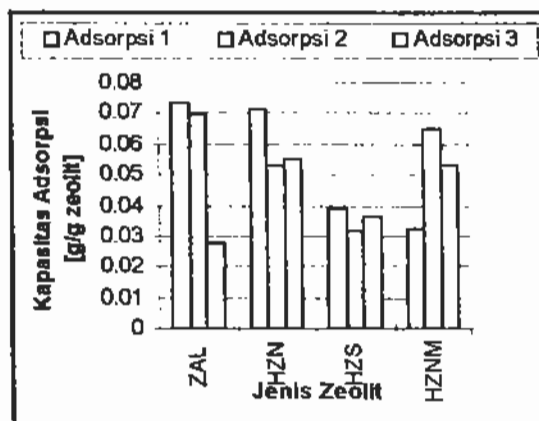
Secara umum kapasitas adsorpsi ketiga H-Zeolit lebih stabil dibandingkan ZAL. Jika dilihat dari gambar tersebut

diatas, selama 2,5 siklus kapasitas adsorpsi H-Zeolit tidak menunjukkan adanya indikasi penurunan yang kontinyu seperti pada ZAL. Perilaku yang terjadi pada H-Zeolit selama siklus adsorpsi-regenerasi memperlihatkan fluktuasi kapasitas adsorpsinya. Hal ini menunjukkan bahwa proses aktivasi, selain menghasilkan inti aktif H⁺ juga menghasilkan struktur zeolit yang lebih stabil dan lebih kokoh dibandingkan ZAL.



Gambar 13 Kapasitas adsorpsi zeolit pada siklus adsorpsi-regenerasi (Co=5 g/L)

Hal yang menarik adalah adanya perbedaan profil kapasitas adsorpsi HZN dan HZNM. Perbedaan kedua H-Zeolit tersebut terletak pada pemanasan awal 150 °C sebelum dipertukarkan-ion, dimana HZN dipanaskan terlebih dahulu dan HZNM tidak dipanaskan tapi langsung dilakukan pertukaran-ion. Hasil yang diperlihatkan pada Gambar 12 tersebut menunjukkan bahwa pemanasan awal berpengaruh terhadap kapasitas H-Zeolit. Ini ditunjukkan dengan kapasitas adsorpsi HZNM yang lebih kecil dibandingkan HZN pada adsorpsi pertama. Namun perbedaan tersebut tidak terlihat untuk siklus kedua dan ketiga dimana kapasitas adsorpsi HZNM mendekati HZN. Hal ini disebabkan setelah mengalami adsorpsi pertama, HZNM diregenerasi dengan pemanasan sebesar 550 °C yang menyebabkan kondisinya sama seperti HZN.



Gambar 14 Kapasitas adsorpsi zeolit pada siklus adsorpsi-regenerasi (Co= 1 g/L)

Profil yang sama diperlihatkan pula jika konsentrasi awal amonia diubah menjadi 1 g/L dan disajikan pada Gambar 14. Penurunan kapasitas adsorpsi ZAL pada siklus kedua sebesar 23%, sedangkan pada siklus ketiga penerunannya sebesar 38,5%. Sementara untuk H-Zeolit kapasitas adsorpsi relatif stabil dibandingkan ZAL.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian, dapat disimpulkan beberapa hal sebagai berikut:

- Dilihat dari kapasitas adsorpsinya, penurunan konsentrasi amonia, kepekaan terhadap perubahan konsentrasi awal amonia dan kestabilan kapasitas adsorpsi dalam siklus adsorpsi-regenerasi, *H-Zeolit Nitrat (HZN) merupakan zeolit yang paling baik.*
- Dari kecenderungannya selama adsorpsi terlihat bahwa pada konsentrasi larutan amonia yang rendah (1 gr/l) *kapasitas adsorpsi Zeolit Alam sama dengan H-Zeolit*, sedangkan untuk konsentrasi awal yang lebih besar (5 g/L) kapasitas adsorpsi H-Zeolit lebih baik dibandingkan Zeolit Alam.
- Untuk adsorpsi dengan waktu yang pendek (0-30 menit), kapasitas

adsorpsi Zeolit Alam lebih baik dibandingkan H-Zeolit, namun kemudian H-Zeolit lebih baik dibanding dengan Zeolit Alam. Dalam jangka waktu yang pendek proses adsorpsi fisika lebih dominan dibandingkan adsorpsi kimia. Inti aktif H' baru memegang peranan setelah waktu adsorpsi yang lebih lama dan pori-pori zeolit telah mengalami penjenuhan.

- ⇒ Konsentrasi amonia dalam larutan setelah adsorpsi berakhir masih berada di atas *ambang baku mutu limbah amonia yaitu 0,05 g/L*.
- ⇒ Konsentrasi awal amonia berpengaruh terhadap kapasitas adsorpsi zeolit. Peningkatan kapasitas terbesar karena perbedaan konsentrasi awal dari 1 g/L menjadi 5 g/L ditunjukkan oleh HZN (455%) kemudian HZNM (418%), ZAL (382%) dan HZS (381%).
- ⇒ Dalam siklus adsorpsi-regenerasi, Zeolit Alam (ZAL), memiliki *kestabilan yang rendah* karena selama siklus berlangsung kapasitas adsorpsinya terus berkurang. Sedangkan untuk H-Zeolit memiliki *kestabilan yang lebih baik*, karena selama siklus tidak menunjukkan penurunan kapasitas adsorpsi, bahkan pada siklus tertentu kapasitas adsorpsinya meningkat.

Berdasar kesimpulan tersebut penelitian akan dilanjutkan dengan perbandingan padatan / cairan yang lebih besar, serta dilakukannya sistem kaskade, agar keluarannya dapat mencapai baku mutu air limbah (50 mg/l NH₃).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini merupakan bagian dari Riset Unggulan Terpadu (RUT) V, yang merupakan program kerjasama antara BPPT dengan FTUI.

DAFTAR ACUAN

- [1] Betty Sri Laksmi Jenie & Winiati Pudji Rahayu. *Penanganan Limbah Industri Pangan*. Penerbit Kanisius, Yogyakarta, 1993.
- [2] Mahajan, S.P. *Pollution Control in Process Industries*. Tata McGraw Hill Pub. Co. New Delhi, 1985, pp.100-114.
- [3] Husaini. *Daya Pertukaran Ion Zeolit Polmas Terhadap Beberapa Jenis Ion Logam Berat* Buletin Pusat Pengembangan Teknologi Mineral Vol.14 No.2, 1992, pp.15-29.
- [4] Ackley, Mark W., R.F. Giese, R.T. Yang. *Clinoptilolite : Untapped Potential for Kinetic Gas Separation*, Zeolites Vol. 12, 1992, pp.780-787.
- [5] Roekmijati, W, M. Nasikin, F. Poerdjono, *Adsorpsi Larutan Amonia pada Unggun Tetap H-Zeolit Granular*, TGP FTUI, Depok 1998.
- [6] Roekmijati, W.S., et.al. *Pemanfaatan Zeolit Alam Indonesia sebagai Adsorben Amonia dan Turunannya dala Limbah Cair*. Laporan Riset Unggulan Terpadu V (1997-1998), UI-DRN-BPPT, 1998.
- [7] Sherman, J.D. *Adsorption and Ion Exchange Separation*. AIChE Symposium Series, No. 179 Vol.74. American Institute of Chemical Engineers, New York, 1978, pp.98-104.
- [8] Sherman, J.D. *Ion Exchange Separations with Molecular Sieve Zeolites*. Union Carbide Corporation, New York, 1983, pp.583-593.
- [9] Tsitsishvili, G.V., T.G. Andronikash-vili. *Natural Zeolites*, Ellis Horwood, New York, 1992.
- [10] Roekmijati W.S., Yedi Agustina. *Perbandingan Kapasitas Adsorpsi*

- Zeolit Alam, dan H-Zeolit terhadap Larutan Amonia*. TGP FTUI, Depok, 1998.
- [11] Hamilton, H. *Introduction to Zeolite: Synthesis, Characterization, and Modification*, Universitas Teknologi Malaysia, Johor Bahru, 1992.
- [12] Ribeiro, F. Ramoa, Alirio E., Deane L. *Zeolite: Science and Technology*. NATO Advance Studies Institute, Martinus Nijhoff Publishers, Netherland, 1984.
- [13] Elisya H, Roekmiyati W.S., Almanar. *Pengaruh Perlakuan Kimiawi terhadap Karakterisasi Zeolit Alam Lampung*”, TGP FTUI, Depok, 1997.
- [14] Roekmijati W.S., M. Nasikin, G.P.Napitupulu. *Pemanfaatan Zeolit Alam sebagai Adsorben Amonia Fasa Cair*. TGP FTUI, Depok, 1997.