



Adsorpsi *Methyl Violet* oleh Karbon Aktif dari Limbah Tempurung Kelapa dengan Aktivator $ZnCl_2$ Menggunakan Pemanasan Gelombang Mikro

Adsorption of Methyl Violet onto Activated Carbon from Coconut Shell Waste with $ZnCl_2$ Activation using Microwave Heating

Widi Astuti*, Anggelita Dwi Handayani, Diah Ayu Wulandari

Jurusan Teknik Kimia, Universitas Negeri Semarang, Gd. E1 Kampus Sekaran, Semarang 50229

*E-mail: widi_astuti@mail.unnes.ac.id

Terima draft: 28 September 2018; Terima draft revisi: 28 November 2018; Disetujui: 29 November 2018

Abstrak

Sintesis karbon aktif dari limbah tempurung kelapa dengan aktivator $ZnCl_2$ menggunakan pemanasan gelombang mikro untuk menggantikan pemanasan konvensional menggunakan *furnace* telah dilakukan. Tempurung kelapa mengandung 36,51% lignin, 33,61% selulosa dan 19,27% hemiselulosa sehingga dapat digunakan sebagai prekursor dalam sintesis karbon aktif. Beberapa variabel yang berpengaruh signifikan terhadap struktur pori, diantaranya konsentrasi $ZnCl_2$ dipelajari lebih lanjut. Karbon teraktivasi $ZnCl_2$ selanjutnya dikarakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer* (FTIR) serta *NOVA Gas Sorption Analyzer-Quantachrome* dan digunakan untuk adsorpsi zat warna *methyl violet* dengan variasi pH, waktu kontak dan konsentrasi larutan. Hasil analisis menunjukkan bahwa karbon teraktivasi $ZnCl_2$ 30% dengan pemanasan gelombang mikro mempunyai diameter pori yang lebih besar (23,22 Å) dibandingkan dengan karbon tanpa aktivasi (18,61 Å) dan karbon teraktivasi $ZnCl_2$ 30% dengan pemanasan konvensional (20,73 Å). Pada kisaran konsentrasi $ZnCl_2$ yang dipelajari (10-30%), semakin tinggi konsentrasi $ZnCl_2$, menghasilkan karbon aktif dengan kemampuan adsorpsi yang lebih besar terhadap *methyl violet*. Pada proses adsorpsi *methyl violet*, pH efektif berada pada kisaran pH 3 dan kesetimbangan dicapai setelah 180 menit. Kenaikan konsentrasi awal larutan memberikan peningkatan terhadap jumlah *methyl violet* teradsorpsi hingga kesetimbangan tercapai. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa model kesetimbangan Langmuir lebih sesuai daripada model kesetimbangan Freundlich. Sementara, model kinetika yang dianalisis menggunakan persamaan difusi eksternal, difusi intrapartikel, *pseudo first order* dan *pseudo second order*, menunjukkan bahwa *pseudo second order* paling sesuai untuk adsorpsi *methyl violet* oleh karbon aktif berbasis tempurung kelapa.

Kata kunci: karbon aktif, gelombang mikro, *methyl violet*, tempurung kelapa, $ZnCl_2$

Abstract

Synthesis of *activated carbon* from coconut shell waste with $ZnCl_2$ activation using microwave heating as an alternative for conventional heating by *furnace* have been carried out. Coconut shell consists of 36.51% lignin, 33.61% cellulose and 19.27% hemicellulose that enable it to be used as a precursor in the synthesis of activated carbon. The effect of most significant synthesis variable toward pore structure and adsorption performance including concentration of $ZnCl_2$ was presented. The activated carbon was further characterized using *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer* (FTIR) and *NOVA Gas Sorption Analyzer-Quantachrome* and used for the adsorption of *methyl violet* in aqueous solution with variation of pH, contact time and concentration of solution. The results showed that the pore diameter of activated carbon with 30% $ZnCl_2$ activation using microwave heating was larger (23,22 Å) than that of the char (18,61 Å) and activated carbon with 30% $ZnCl_2$ activation using conventional heating (20,73 Å). In the range of $ZnCl_2$ concentrations studied (10-30%), the increase of $ZnCl_2$ concentration led to the increase of adsorption ability of the activated carbon toward *methyl violet*. The optimum adsorption occurred at pH 3 and the equilibrium was reached after 180 minutes. The increase of initial concentration of the solution led to an increase in the amount of *methyl violet* adsorbed until the equilibrium was reached. The Langmuir equilibrium model was more appropriate than the Freundlich equilibrium model. While the kinetics model analyzed using external diffusion, intraparticle diffusion, *pseudo first order* and *pseudo second order* indicated that the *pseudo second order* was most suitable for the adsorption of *methyl violet* by coconut shell activated carbon.

Keywords: activated carbon, coconut shell, *methyl violet*, microwave, $ZnCl_2$

1. Pendahuluan

Limbah cair dari berbagai industri, seperti industri tekstil, tinta dan cat pada umumnya mengandung berbagai macam pewarna sintetis. Salah satu zat warna yang sering digunakan dalam pewarnaan tekstil dan tinta adalah *methyl violet*. *Methyl violet* merupakan zat warna jenis trifenil metana yang memberikan warna ungu. Zat warna ini memiliki kestabilan yang tinggi sehingga sulit terdegradasi di ekosistem perairan (Astuti dkk., 2017). Selain itu, *methyl violet* yang termasuk dalam jenis zat warna kationik bersifat toksik, mutagenik dan karsinogenik. Kandungan *methyl violet* yang tinggi di perairan juga dapat mengurangi intensitas cahaya yang masuk ke wilayah perairan (Rahchamani dkk., 2011).

Beberapa metode telah dikembangkan untuk menghilangkan zat warna dalam limbah cair diantaranya *electrochemical degradation* (Brillas dan Martinez-Huitile, 2014), *micellar enhanced ultrafiltration* (Huang dkk., 2010), *ozone based processes* (Zhang dkk., 2009), *photocatalytic degradation* (Dariani dkk., 2016) dan adsorpsi (Chafidz dkk., 2018; Astuti dan Fatin, 2017; Astuti dkk., 2016). Diantara metode tersebut, adsorpsi menggunakan karbon aktif merupakan metode yang paling banyak digunakan, karena metode ini dinilai cukup efektif dan memberikan hasil yang baik (Belaid dkk., 2013). Namun demikian, aplikasi pada industri seringkali terkendala oleh harganya yang mahal. Dewasa ini, limbah biomassa yang kaya dengan lignoselulosa telah banyak digunakan sebagai prekursor dalam pembuatan karbon aktif karena harganya yang murah dan ketersediannya melimpah. Salah satu limbah biomassa yang banyak tersedia di Indonesia adalah tempurung kelapa, dengan kandungan utama lignin (36,51%), selulosa (33,61%), hemiselulosa (19,27%) (Pugersari dkk., 2013).

Secara umum, sintesis karbon aktif meliputi proses karbonisasi dan aktivasi, yang dapat berupa aktivasi fisika menggunakan steam atau CO₂, maupun aktivasi kimia menggunakan reagen kimia, seperti H₃PO₄, KOH, NaOH, K₂CO₃ dan ZnCl₂. Penggunaan aktivator ZnCl₂ memiliki berbagai kelebihan diantaranya menghasilkan *yield* yang tinggi dan karbon aktif yang dihasilkan memiliki porositas lebih besar (Tzong dkk., 2010). Beberapa peneliti telah menggunakan aktivator ZnCl₂ dalam pembuatan karbon aktif dari berbagai jenis prekursor, diantaranya biji wijen (Kirbiyik dkk., 2017), kulit kacang

(Kumar dan Jena, 2017), kulit delima (Uçar dkk., 2009) dan *Arundo donax* (Üner dan Bayrak, 2018). Namun, proses aktivasi pada semua penelitian tersebut mengaplikasikan pemanasan konvensional menggunakan *furnace* pada suhu 700-800°C selama 1-2 jam. Pada pemanasan konvensional, sumber panas berada di luar bed material dan energi ditransfer dari permukaan ke dalam interior padatan melalui mekanisme konveksi, konduksi dan radiasi. Hal ini mengakibatkan adanya gradien suhu dari permukaan panas ke dalam interior padatan, dimana bagian permukaan dan sudut-sudut menjadi lebih panas. Pada umumnya laju pemanasan diperlambat untuk mengatasi masalah tersebut. Namun sebagai konsekuensi, energi yang dibutuhkan menjadi lebih besar.

Penggunaan gelombang mikro untuk menggantikan pemanasan konvensional telah dilaporkan oleh Duan dkk. (2016) dengan aktivator H₃PO₄ dan Liew dkk. (2018) yang menggunakan aktivator NaOH-KOH. Pemanasan dengan gelombang mikro bersifat internal dan volumetrik dimana material menerima energi melalui rotasi dipol dan konduksi ionik sehingga waktu proses menjadi lebih pendek dan energi yang dibutuhkan menjadi lebih rendah. Pemanasan yang bersifat ionik diduga juga dapat menghasilkan karbon aktif dengan struktur dan ukuran pori lebih seragam. Dalam hal ini, konstanta *dielectric*, yaitu jumlah energi elektromagnetik yang dipantulkan dan diserap oleh material, sangat berpengaruh. Beberapa biomassa menunjukkan kapasitas penyerapan yang relatif rendah ketika mengalami radiasi gelombang mikro. Bahan-bahan tersebut tidak dapat dipanaskan sampai suhu yang diinginkan karena tidak mampu menyerap jumlah energi gelombang mikro yang cukup. Selain itu, struktur pori karbon aktif yang dihasilkan juga dipengaruhi oleh komposisi kimia dan *moisture content* dari prekursor.

Penggunaan ZnCl₂ sebagai aktivator dengan pemanasan gelombang mikro untuk prekursor tempurung kelapa belum pernah dilaporkan sebelumnya dan hal ini merupakan keterbaruan dari penelitian ini. Karbon aktif yang diperoleh selanjutnya dikarakterisasi dan diuji kemampuan adsorpsinya untuk zat warna *methyl violet*. Beberapa variabel yang berpengaruh seperti pH, waktu kontak dan konsentrasi awal dipelajari lebih lanjut. Selain itu, kesetimbangan dan kinetika adsorpsi juga dipelajari untuk memperoleh parameter yang diperlukan pada perancangan adsorpsi.

2. Metodologi

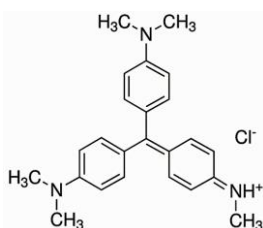
2.1 Bahan dan Alat

ZnCl₂ dan HCl *pro analysis grade* (P.A.) yang digunakan pada penelitian ini diperoleh dari Merck (Germany) tanpa proses purifikasi lanjut, sementara *methyl violet* kualitas teknis dibeli di CV Indrasari, Semarang. Limbah tempurung kelapa diperoleh dan dikumpulkan dari pasar tradisional di Gunungpati, Semarang.

Peralatan yang digunakan meliputi aplikator gelombang mikro (Samsung, Malaysia) dengan sedikit modifikasi, *Scanning Electron Microscope* (Phenom Pro X Desktop, UK), *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer* (Perkin Elmer, USA), *Gas Sorption Analyzer* (Quantachrome, USA), Oven (Mettler, Germany), *Furnace* (Thermo Scientific, USA) serta *Shaker* (Unimax 2010, Germany).

2.2. Pembuatan Larutan *Methyl Violet*

Larutan induk *methyl violet* 1000 mg/L dibuat dengan cara melarutkan sejumlah tertentu serbuk *methyl violet* dengan aquades, dan diencerkan hingga menjadi konsentrasi yang diinginkan. Struktur molekul *methyl violet* tersaji pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur molekul *methyl violet*

2.3. Karbonisasi

Sebelum proses karbonisasi dilakukan, tempurung kelapa dibersihkan, dicuci dengan air, dipotong kecil kira-kira dua cm dan dikeringkan di bawah sinar matahari selama dua hari untuk mengurangi kadar airnya. Pengeringan selanjutnya dilakukan dalam oven pada suhu 110°C selama 3 jam. Proses karbonisasi dilakukan menggunakan *furnace* pada suhu 500°C selama 2 jam.

2.4. Aktivasi

Proses aktivasi dilakukan dengan cara mencampurkan satu gram serbuk karbon ke dalam 10 mL larutan ZnCl₂ konsentrasi 10%, 20%, dan 30% selama 30 menit disertai pengadukan. Larutan disaring dan residunya

dikeringkan menggunakan oven pada suhu 110°C selama 24 jam. Selanjutnya, karbon terimpregnasi ZnCl₂ dipanaskan dengan aplikator gelombang mikro (2,45 GHz, 600 watt) selama 6 menit disertai pengaliran gas nitrogen. Sebagai pembanding, juga dilakukan pemanasan konvensional menggunakan *furnace* pada suhu 700°C selama 1,5 jam. Karbon aktif selanjutnya dicuci menggunakan HCl 0,1 N, dibilas menggunakan aquades hingga mencapai pH netral dan dikeringkan menggunakan oven pada suhu 110°C selama 12 jam.

2.5. Karakterisasi Karbon Aktif

Analisis morfologi permukaan dilakukan menggunakan *Scanning Electron Microscope*, sedangkan analisis gugus fungsi dilakukan menggunakan *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer*. Analisis luas permukaan spesifik dilakukan secara simultan dengan analisis distribusi ukuran pori menggunakan sistem adsorpsi gas N₂ pada 77 K pada *Gas Sorption Analyzer*, dimana metode perhitungannya menggunakan *Brunauer-Emmet-Teller* (BET) untuk luas permukaan spesifik serta *Barret-Joiner-Halenda* (BJH) untuk distribusi ukuran pori.

2.6. Uji Adsorpsi *Methyl Violet*

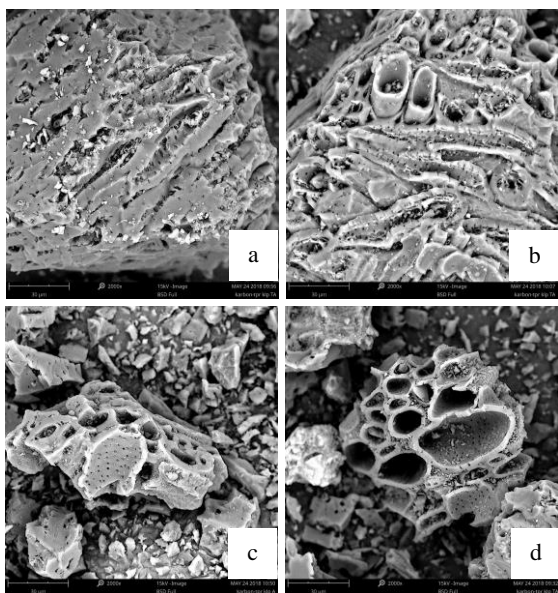
Proses adsorpsi dilakukan pada *shaker* Unimax 2010, dengan kecepatan konstan 130 rpm, pada suhu 26°C. Variabel yang dipelajari meliputi pH (1, 3, 5, 7, 9, 11), waktu kontak (10-180) menit serta konsentrasi awal larutan *methyl violet* (10-500) mg/L. Analisis kadar *methyl violet* dalam larutan dilakukan menggunakan Spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang 580 nm.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Karakterisasi karbon sebelum dan setelah proses aktivasi

Aktivasi menggunakan ZnCl₂ memberikan perubahan terhadap struktur morfologi karbon aktif, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2. Pada Gambar 2(a) terlihat bahwa karbon tanpa aktivasi telah memiliki pori-pori, namun dengan ukuran sangat kecil dan tertutup pengotor serta senyawa tar hasil proses karbonisasi. Sementara setelah proses aktivasi dengan ZnCl₂ 10% menggunakan pemanasan gelombang mikro (Gambar 2(b)), terlihat beberapa pori mulai terbentuk. Hasil yang berbeda ditunjukkan oleh karbon teraktivasi ZnCl₂ 30% yang memiliki struktur pori lebih besar dan jumlah pori yang lebih banyak (Gambar 2(c) dan (d)). Hal ini karena

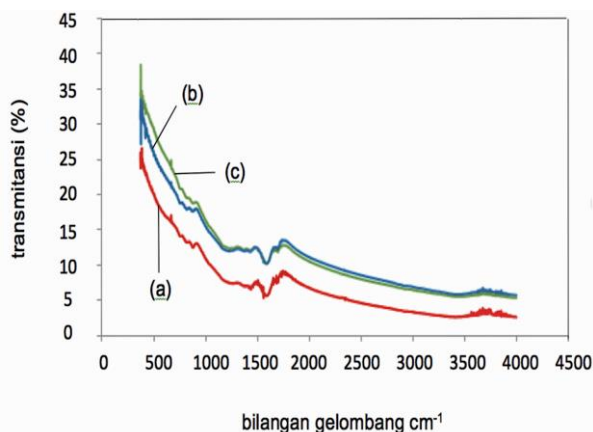
adanya proses impregnasi $ZnCl_2$ dalam jumlah besar pada permukaan karbon (Zhang dkk, 2009). Perbedaan metode pemanasan yang digunakan pada proses aktivasi terlihat memberikan struktur pori yang berbeda pula. Penggunaan pemanasan konvensional menggunakan *furnace* (Gambar 2(c)) menghasilkan karbon aktif dengan struktur pori yang lebih kecil dan ketebalan dinding pori yang lebih besar. Beberapa pori juga terlihat masih terisi oleh pengotor. Sementara pada penggunaan gelombang mikro (Gambar 2(d)), pori yang dihasilkan terlihat lebih besar dan terbuka, dengan dinding pori yang lebih tipis. Hal ini menunjukkan jika interaksi gelombang mikro terhadap karbon berbasis tempurung kelapa dan $ZnCl_2$ cukup baik sehingga mampu membentuk pori yang lebih banyak dibandingkan pada penggunaan pemanasan konvensional, selain waktu proses dan energi yang dibutuhkan jauh lebih rendah.



Gambar 2. Morfologi permukaan karbon (a) sebelum aktivasi (b) setelah aktivasi dengan $ZnCl_2$ 10% dan pemanasan gelombang mikro, (c) setelah aktivasi dengan $ZnCl_2$ 30% dan pemanasan konvensional menggunakan *furnace* serta (d) setelah aktivasi dengan $ZnCl_2$ 30% dan pemanasan gelombang mikro (perbesaran 2000x)

Perubahan gugus fungsi juga terjadi setelah adanya proses aktivasi menggunakan $ZnCl_2$ sebagaimana tersaji pada Gambar 3. Data pada Gambar 3(a) menunjukkan bahwa pada karbon sebelum proses aktivasi, teridentifikasi adanya puncak serapan pada bilangan gelombang $3660,92\text{ cm}^{-1}$ dan $3578,06\text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan adanya gugus O-H.

Adanya puncak serapan pada bilangan gelombang $1585,73\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya C=C dari senyawa aromatik. Sementara, puncak serapan pada bilangan gelombang 1436 cm^{-1} mengindikasikan adanya gugus C-O. Setelah proses aktivasi menggunakan $ZnCl_2$ (Gambar 3(b)), puncak serapan pada bilangan gelombang $3660,92\text{ cm}^{-1}$ terlihat bergeser menjadi $3433,90\text{ cm}^{-1}$. Hal ini mengindikasikan jika jumlah gugus O-H semakin berkurang karena adanya proses aktivasi. Hal ini sesuai dengan pernyataan Spagnoli dkk. (2016) bahwa impregnasi $ZnCl_2$ menyebabkan perubahan derajat keasaman permukaan karbon dari basa ke asam kuat. Sementara, puncak serapan yang mengindikasikan keberadaan C=C bergeser dari 1436 menjadi 1431 cm^{-1} . Hal ini kemungkinan disebabkan oleh adanya pemutusan sebagian ikatan C=C untuk membentuk pori baru. Hasil tersebut sesuai dengan analisis morfologi permukaan, sebagaimana terlihat pada Gambar 2, yang menunjukkan terbentuknya beberapa pori baru. Selain itu, puncak serapan juga terlihat pada bilangan gelombang $879,20\text{ cm}^{-1}$, yang mengindikasikan adanya deformasi senyawa turunan bensena (Pezoti dkk., 2014).



Gambar 3. Spektra FTIR pada (a) karbon tanpa aktivasi, (b) karbon teraktivasi $ZnCl_2$ 30% dengan pemanasan gelombang mikro sebelum adsorpsi dan (c) karbon teraktivasi $ZnCl_2$ 30% dengan pemanasan gelombang mikro setelah adsorpsi *methyl violet*

Perubahan spektrum sebelum dan setelah proses adsorpsi *methyl violet* oleh karbon teraktivasi $ZnCl_2$ 30% dengan pemanasan gelombang mikro dapat dilihat pada Gambar 3(b) dan 3(c), dimana puncak serapan pada bilangan gelombang $879,20\text{ cm}^{-1}$ terlihat berkurang intensitasnya. Hal ini kemungkinan akibat interaksi *methyl violet* dengan cincin aromatik dari karbon aktif.

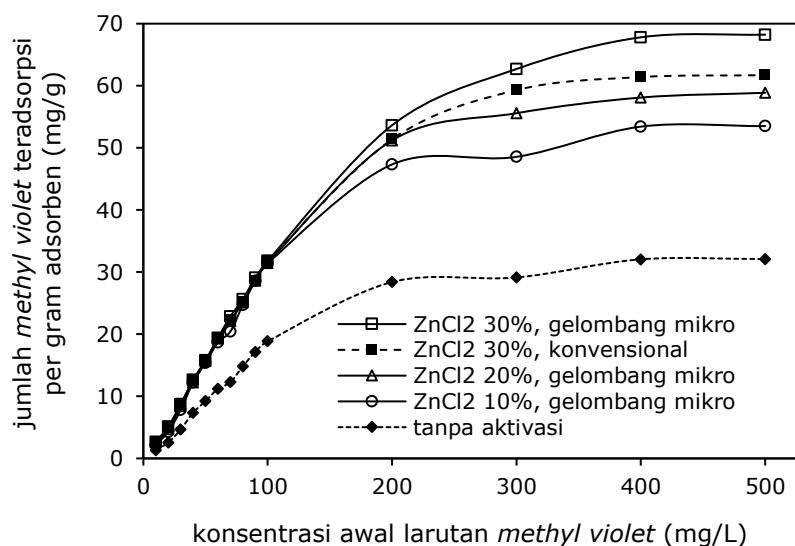
Sementara, hasil analisis luas permukaan spesifik memperlihatkan jika karbon tanpa aktivasi memiliki luas permukaan 15,004 m²/g dengan ukuran pori terbanyak 18,61 Å sedangkan karbon teraktivasi ZnCl₂ 30% memiliki luas permukaan 9,434 m²/g dengan ukuran pori terbanyak 23,22 Å untuk pemanasan dengan gelombang mikro dan luas permukaan 10,217 m²/g dengan ukuran pori terbanyak 20,73 Å untuk pemanasan konvensional. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa kenaikan ukuran pori diikuti dengan penurunan luas permukaan spesifik karena adanya pergeseran dari mikropori ke mesopori. Semakin banyak jumlah mesopori maka luas permukaan spesifiknya juga semakin berkurang. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Mastalerz dkk. (2018) dimana luas permukaan spesifik *wilcox coal* turun dari 4,9 m²/g menjadi 1,5 m²/g dengan adanya peningkatan terhadap volume mesopori. Meskipun interaksi gelombang mikro dengan karbon aktif berbasis tempurung kelapa menunjukkan hasil yang cukup baik jika dilihat dari perubahan morfologi permukaannya, namun luas permukaan karbon aktif tersebut relatif masih rendah. Sebagai perbandingan, karbon aktif berbasis daun jati yang diaktivasi dengan proses yang sama mempunyai luas permukaan 217,79 m²/g. Selain konstanta *dielectric*, diduga komposisi kimia dan *moisture content* dari prekursor juga ikut berpengaruh terhadap karakter karbon aktif yang dihasilkan dengan pemanasan gelombang mikro (Ao dkk., 2018).

3.2. Adsorpsi *Methyl Violet*

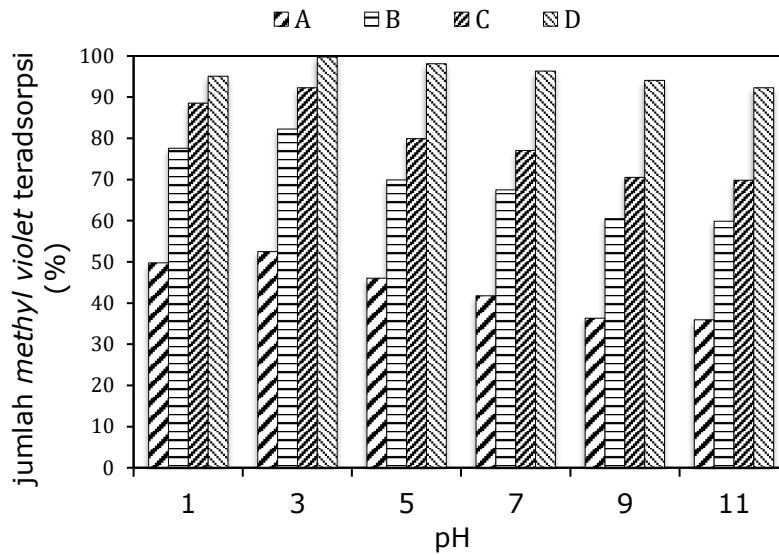
3.2.1 Pengaruh konsentrasi awal

Pengaruh konsentrasi awal larutan terhadap jumlah *methyl violet* teradsorpsi oleh karbon dan karbon teraktivasi ZnCl₂ dipelajari pada variasi konsentrasi 10-500 mg/L, yang hasilnya tersaji pada Gambar 4. Kenaikan konsentrasi awal larutan memberikan peningkatan terhadap jumlah *methyl violet* teradsorpsi hingga kesetimbangan tercapai. Hal ini karena semakin tinggi konsentrasi awal larutan maka kekuatan gaya dorong (*driving force*) juga semakin besar.

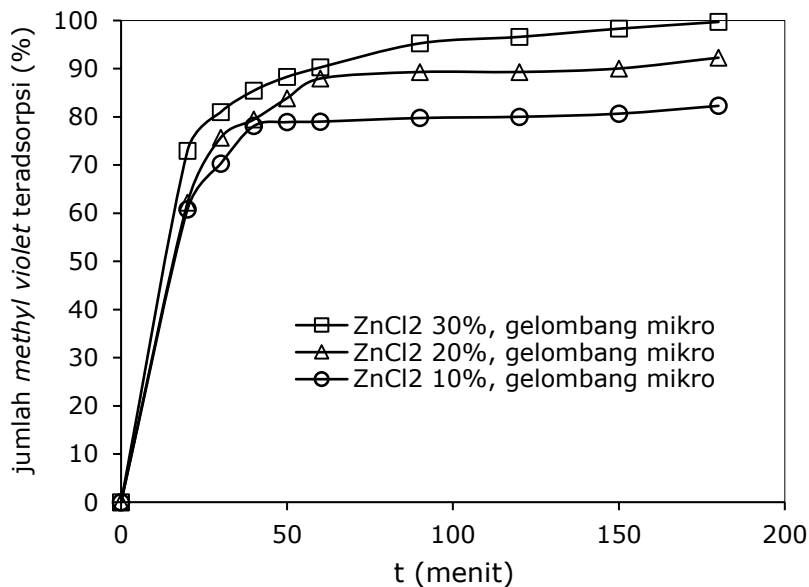
Data pada Gambar 4 juga menunjukkan jika secara umum, kemampuan adsorpsi karbon teraktivasi ZnCl₂ lebih tinggi daripada karbon tanpa aktivasi. Sementara, pada penggunaan konsentrasi ZnCl₂ yang sama, yaitu 30%, karbon teraktivasi dengan pemanasan gelombang mikro mempunyai kemampuan adsorpsi yang lebih tinggi (68,3 mg/g) daripada karbon teraktivasi dengan pemanasan konvensional (61,7 mg/g). Pada penggunaan metode pemanasan yang sama (dalam hal ini menggunakan pemanasan gelombang mikro), kemampuan adsorpsi karbon teraktivasi ZnCl₂ 30% lebih tinggi daripada karbon teraktivasi ZnCl₂ 10% dan 20%. Hal ini karena semakin tinggi konsentrasi ZnCl₂ yang digunakan, maka semakin banyak pula ZnCl₂ yang mengimpregnasi karbon aktif. Hal ini mengakibatkan karbon aktif yang dihasilkan mempunyai struktur lebih porous dengan ukuran pori yang lebih besar.



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi awal larutan terhadap jumlah *methyl violet* teradsorpsi (kondisi proses: pH 3, waktu kontak 180 menit, dosis karbon aktif 0,3 gram/50 mL larutan)



Gambar 5. Pengaruh pH terhadap jumlah *methyl violet* teradsorpsi oleh: A=karbon tanpa aktivasi, B=karbon teraktivasi ZnCl₂ 10% dengan pemanasan gelombang mikro, C=karbon teraktivasi ZnCl₂ 20% dengan pemanasan gelombang mikro dan D= karbon teraktivasi ZnCl₂ 30% dengan pemanasan gelombang mikro (kondisi proses: waktu kontak 180 menit, dosis karbon aktif 0,3 gram/50 mL larutan, konsentrasi larutan awal 100 mg/L)



Gambar 6. Pengaruh waktu kontak terhadap jumlah *methyl violet* teradsorpsi (kondisi proses: pH 3, dosis karbon aktif 0,3 gram/50 mL, konsentrasi larutan awal 100 mg/L)

Akibatnya, situs aktif yang terdapat di dalam pori lebih mudah diakses oleh molekul *methyl violet*.

3.2.2. Pengaruh pH Larutan

Pengaruh pH larutan terhadap jumlah *methyl violet* teradsorpsi dipelajari pada kisaran pH 1-11, sebagaimana tersaji pada Gambar 5. Secara umum, kenaikan pH dari 1 sampai 3 memberikan kenaikan terhadap jumlah

methyl violet yang terjerap. Hal ini karena karbon aktif cenderung terprotonasi pada pH yang lebih rendah (pH=1), sehingga situs aktif cenderung bermuatan positif. Akibatnya, terjadi gaya tolak-menolak antara situs aktif di permukaan karbon aktif dengan *methyl violet* yang juga bermuatan positif sehingga adsorpsi sulit terjadi. Sebaliknya, pada pH yang lebih tinggi (pH=3), jumlah situs aktif yang terprotonasi berkurang, sehingga jumlah *methyl violet* yang dapat teradsorpsi

meningkat. Selanjutnya pada kenaikan pH dari 3 hingga 11 secara umum terjadi penurunan jumlah *methyl violet* teradsorpsi. Hal ini karena pada pH yang tinggi (≥ 5) cenderung terjadi pembentukan *soluble hidroxy complex* dari *methyl violet* sehingga menurunkan jumlah *methyl violet* terjerap (Astuti dkk., 2016).

3.2.3. Pengaruh Waktu Kontak

Secara umum, adsorpsi *methyl violet* oleh karbon teraktivasi $ZnCl_2$ dengan pemanasan gelombang mikro mencapai kesetimbangan setelah 180 menit, dengan jumlah *methyl violet* teradsorpsi oleh karbon teraktivasi $ZnCl_2$ 30% sebesar 99,7 % pada konsentrasi awal larutan 100 mg/L, sebagaimana terlihat pada Gambar 6. Jumlah *methyl violet* yang teradsorpsi mengalami peningkatan sangat cepat pada waktu 0 hingga 40 menit. Hal ini disebabkan karena masih banyaknya situs aktif yang kosong, sehingga kecenderungan adsorbat untuk terjerap ke permukaan adsorben cukup tinggi. Semakin lama waktu kontak maka semakin banyak pula situs aktif yang telah terisi hingga mencapai titik jenuh dan terjadi kesetimbangan. Gambar 6 juga menunjukkan jika kemampuan adsorpsi karbon teraktivasi $ZnCl_2$ 30% lebih tinggi daripada kemampuan adsorpsi karbon teraktivasi $ZnCl_2$ 10% dan 20%. Hal ini karena $ZnCl_2$ berperan sebagai agen impregnasi, sehingga semakin tinggi konsentrasinya maka porositas karbon aktif juga semakin tinggi. Hal ini mengakibatkan situs aktif lebih terbuka dan mudah diakses oleh molekul *methyl violet*.

3.3 Isoterm Adsorpsi

Kesetimbangan adsorpsi, yang pada umumnya dipelajari melalui pendekatan isoterm adsorpsi, merupakan landasan penting untuk memahami suatu proses adsorpsi, khususnya untuk mengetahui jumlah molekul adsorbat yang dapat dijerap oleh suatu material berpori. Pada penelitian ini, dipelajari model isotherm Langmuir dan Freundlich. Isoterm Langmuir mengambil asumsi bahwa permukaan padatan bersifat homogen. Hal ini berarti energi adsorpsi konstan di semua situs aktif. Selain itu, adsorpsi bersifat *localized adsorption*, dimana atom atau molekul akan teradsorpsi pada situs tertentu dan terlokalisasi hanya pada situs tersebut. Asumsi lain, tiap-tiap situs adsorpsi hanya dapat mengakomodasi satu molekul adsorbat saja. Isoterm Langmuir dinyatakan sebagai persamaan (1) dengan nilai q_e dinyatakan sebagai persamaan (2) (Kumar dkk., 2010):

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{[V(C_o - C_e)]}{m} \quad (2)$$

dengan q_e (mmol/g) adalah jumlah *methyl violet* yang teradsorpsi di permukaan karbon aktif saat kesetimbangan, q_m (mmol/g) adalah kapasitas adsorpsi maksimum, K_L (L/mmol) adalah konstanta Langmuir yang berhubungan dengan energi adsorpsi, C_o dan C_e (mmol/L) berturut-turut adalah konsentrasi *methyl violet* awal dan saat kesetimbangan, m (g) adalah massa adsorben dan V (L) adalah volume larutan. Persamaan (1) dapat dinyatakan dalam bentuk liniernya sebagai persamaan (3).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (3)$$

Jika dibuat hubungan C_e/q_e versus C_e maka diperoleh garis lurus dengan tangen arah $1/q_m$ dan titik potong dengan ordinat pada $1/q_m K_L$. Sementara, persamaan Freundlich yang sangat populer digunakan untuk menggambarkan adsorpsi cair pada permukaan heterogen, dinyatakan sebagai persamaan (4) dengan bentuk linier dinyatakan sebagai persamaan (5) (Kumar dkk., 2010).

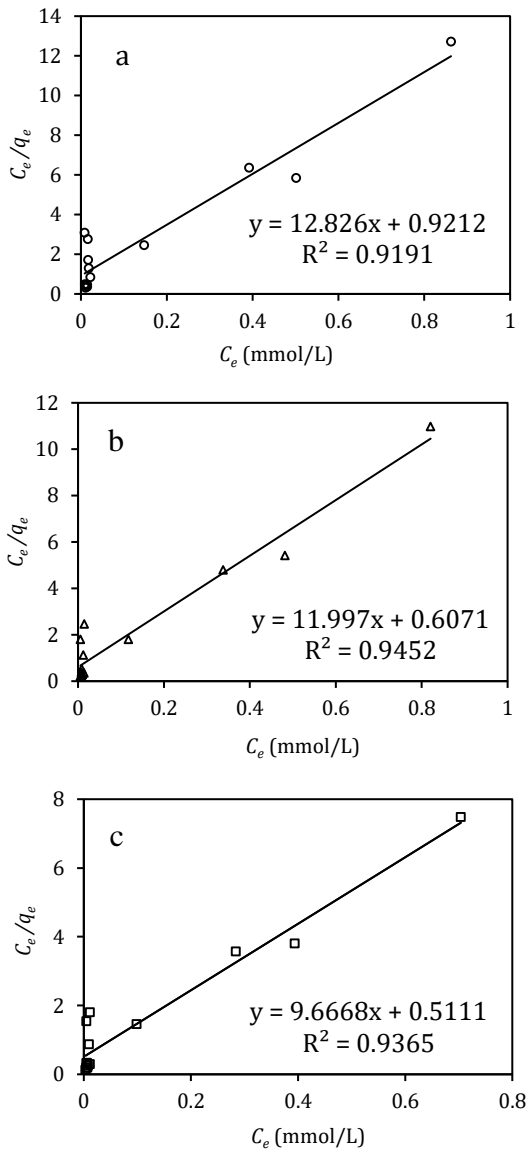
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

dengan K_F (mmol/g)(L/mmol) $^{-1/n}$ merupakan parameter Freundlich yang berhubungan dengan kapasitas adsorpsi dan n adalah parameter Freundlich yang berhubungan dengan intensitas adsorpsi. Jika dibuat hubungan antara $\ln q_e$ dengan $\ln C_e$ maka diperoleh garis lurus dengan tangen arah $1/n$ dan titik potong dengan ordinat $\ln K_F$.

Berdasarkan Gambar 7 dan 8 dapat diketahui jika nilai R^2 pada isoterm Langmuir secara umum lebih besar jika dibandingkan dengan nilai R^2 pada isoterm Freundlich, sehingga dapat disimpulkan jika model kesetimbangan Langmuir lebih sesuai untuk adsorpsi zat warna *methyl violet* oleh karbon aktif tempurung kelapa dengan aktivator $ZnCl_2$ dan pemanasan gelombang mikro. Hal ini menunjukkan jika energi situs aktif di permukaan karbon aktif homogen. Gambar 7 juga memperlihatkan jika nilai tetapan q_m , yang menyatakan kapasitas adsorpsi maksimum, meningkat dengan semakin

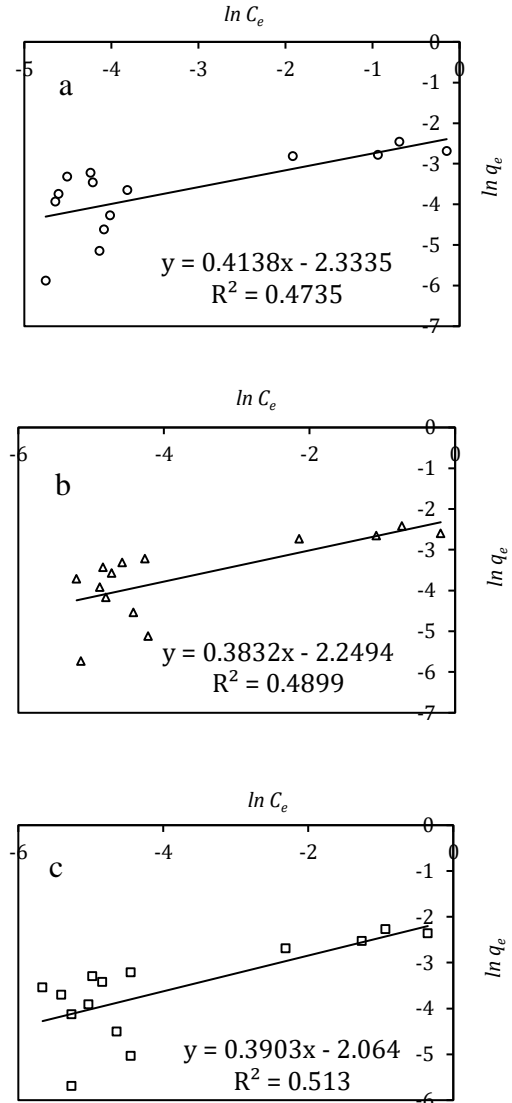
tingginya konsentrasi $ZnCl_2$. Nilai q_m untuk karbon teraktivasi $ZnCl_2$ 10%, 20% dan 30% dengan pemanasan gelombang mikro berturut-turut sebesar 0,078 mmol/g, 0,083 mmol/g dan 0,103 mmol/g. Peningkatan nilai q_m ini kemungkinan disebabkan oleh semakin tingginya porositas karbon aktif sehingga situs aktif semakin terbuka dan lebih mudah diakses oleh molekul *methyl violet*, akibatnya kapasitas adsorpsi juga semakin besar.



Gambar 7. Model kesetimbangan Langmuir pada adsorpsi *methyl violet* oleh karbon teraktivasi $ZnCl_2$ dengan konsentrasi (a) 10%, (b) 20%, dan (c) 30% dan pemanasan gelombang mikro

Hasil penelitian ini berbeda dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Astuti dkk (2016) dimana adsorpsi *methyl violet* oleh *modified kapok sawdust* mengikuti model isotherm Freundlich. Hal ini kemungkinan

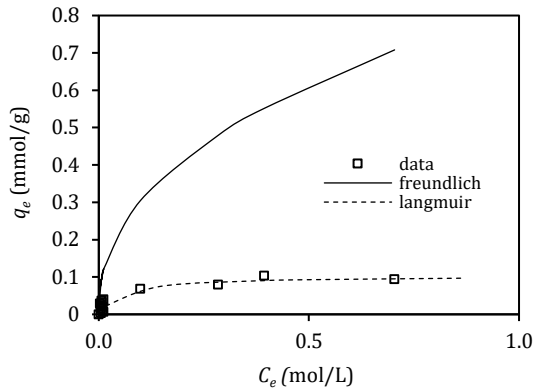
disebabkan oleh tingginya heterogenitas permukaan *kapok sawdust* akibat sangat kompleksnya gugus fungsi. Sementara pada karbon aktif berbasis tempurung kelapa, gugus fungsi yang nantinya akan berperan sebagai situs aktif pada proses adsorpsi, cenderung lebih homogen seperti terlihat pada spektra FTIR.



Gambar 8. Model kesetimbangan Freundlich pada adsorpsi *methyl violet* oleh karbon teraktivasi $ZnCl_2$ dengan konsentrasi (a) 10%, (b) 20%, (c) 30% dengan pemanasan gelombang mikro

Perbandingan nilai q_e data eksperimen dengan nilai q_e model, baik Langmuir maupun Freundlich, untuk sistem adsorpsi *methyl violet* oleh karbon teraktivasi $ZnCl_2$ konsentrasi 30% dengan pemanasan gelombang mikro tersaji pada Gambar 9. Data pada Gambar 9 tersebut menunjukkan jika model isotherm Langmuir lebih mendekati data eksperimen dibandingkan

dengan model isotherm Freundlich. Hal ini sesuai dengan hasil analisis FTIR yang menunjukkan homogenitas gugus fungsi yang terdapat pada permukaan karbon aktif, dimana karbon aktif hanya mengandung C-O dan O-H.



Gambar 9. Perbandingan data penelitian dengan model isotherm Langmuir dan Freundlich pada adsorpsi *methyl violet* oleh karbon teraktivasi ZnCl₂ dengan konsentrasi 30% dengan pemanasan gelombang mikro

3.4. Kinetika Adsorpsi

Mekanisme adsorpsi meliputi empat tahapan yaitu (1) difusi eksternal molekul adsorbat dari fase cairan ke bagian luar lapisan film, (2) difusi eksternal adsorbat dari bagian luar lapisan film ke permukaan adsorben, (3) difusi intrapartikel molekul adsorbat melalui pori menuju situs aktif serta (4) pengikatan adsorbat oleh situs aktif, dimana langkah yang paling lambat merupakan langkah yang menentukan laju adsorpsi secara keseluruhan. Pada awal proses adsorpsi, molekul adsorbat akan berdifusi dari fase cairan menuju ke bagian luar lapisan film. Dengan adanya pengadukan dan kepolaran yang sama antara molekul adsorbat (*methyl violet*) dan pelarutnya (air), maka tahap ini pada umumnya berjalan sangat cepat sehingga langkah (1) dapat diabaikan. Oleh karena itu, pada penelitian ini hanya dilakukan analisis terhadap difusi eksternal adsorbat dari lapisan film ke permukaan adsorben yang dinyatakan sebagai persamaan (6), difusi intrapartikel yang dinyatakan sebagai persamaan (7) serta dua model pengikatan adsorbat oleh situs aktif yaitu *pseudo first order* (persamaan (8)) dan *pseudo second order* (persamaan (9)). Bentuk linier difusi eksternal pada tahap (2) dinyatakan sebagai persamaan (6) (Astuti, 2017):

$$\ln \left[\left(\frac{C_t}{C_0} \right) - \left(\frac{A'}{m_s K_L} \right) \right] = \ln A' - \left(\frac{k_f S_s}{A'} \right) t \quad (6)$$

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

dengan C_t (mg/L) adalah konsentrasi *methyl violet* di larutan pada waktu t (menit), k_f (mg/menit) adalah koefisien transfer massa eksternal, S_s (cm²) adalah luas permukaan partikel dan m_s (mg/L) adalah konsentrasi adsorben pada fase cair yang didefinisikan sebagai m/V_s . Nilai k_f dapat dihitung melalui plot $\ln[(C_t/C_0) - (A'/m_s K_L)]$ versus t sehingga diperoleh nilai tangen arah sebesar $-(k_f S_s/A')$ dan titik potong pada sumbu y pada $\ln A'$.

Langkah ketiga dalam proses adsorpsi yaitu difusi intrapartikel adsorbat melalui pori menuju situs adsorpsi, yang bentuk liniernya dinyatakan sebagai persamaan (7) (Astuti, 2017):

$$\ln q_t = \ln k_{id} + \frac{1}{2} \ln t \quad (7)$$

dengan q_t (mg/g) adalah jumlah *methyl violet* yang teradsorpsi di permukaan karbon aktif pada waktu t dan k_{id} adalah konstanta difusi intrapartikel. Nilai tetapan k_{id} dapat diketahui melalui plot $\ln q_t$ dengan $\ln t$ sehingga diperoleh tangen arah = $1/2$ dan titik potong pada sumbu y sebesar $\ln k_{id}$.

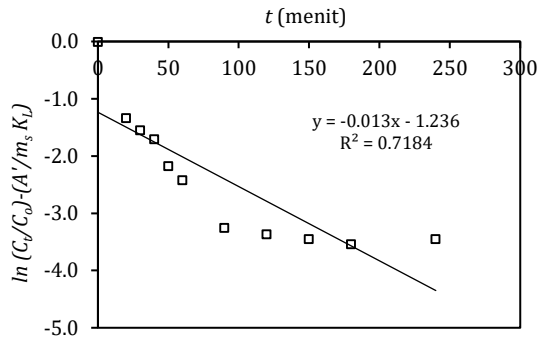
Sebagaimana dikemukakan sebelumnya, pengikatan molekul adsorbat oleh situs adsorpsi dianalisis melalui dua model yaitu *pseudo first order* dan *pseudo second order*. Model *pseudo first order* dinyatakan sebagai persamaan (8) (Kumar dkk., 2010):

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

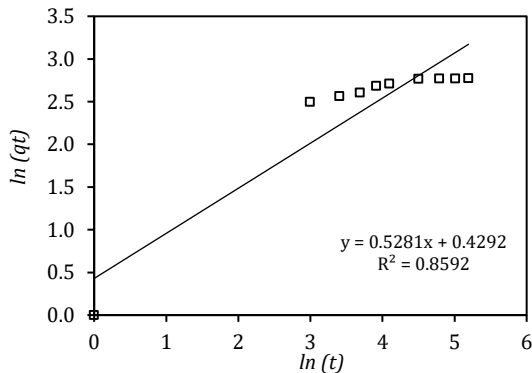
dengan q_e (mg/g) merupakan jumlah *methyl violet* yang teradsorpsi di permukaan karbon aktif saat kesetimbangan dan k_1 adalah konstanta *pseudo-first-order* (1/menit). Jika digambarkan dalam grafik $\ln (q_e - q_t)$ versus waktu (t) diperoleh garis lurus dengan tangen arah sebesar $-k_1$ dan titik potong pada sumbu y sebesar $\ln q_e$ sehingga nilai k_1 dapat ditentukan. Persamaan kinetika *pseudo-first-order* ini menyatakan orde satu semu terhadap konsentrasi situs aktif bebas dan orde nol semu terhadap jumlah adsorbat di larutan. Sementara, model *pseudo second order* dinyatakan sebagai persamaan (9) (Kumar dkk., 2010).

$$\frac{t}{q_t} = \left(\frac{1}{k_2 q_e^2} \right) + \left(\frac{1}{q_e} \right) t \quad (9)$$

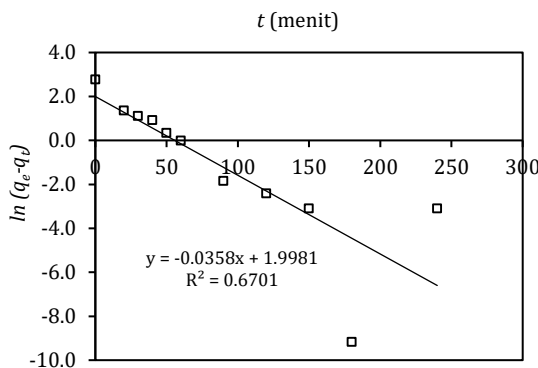
dengan k_2 (g/mg.menit) adalah konstanta *pseudo second order*. Plot t/q_t versus t menghasilkan garis lurus dengan tangen arah $1/q_e$ dan titik potong dengan sumbu y pada $1/k_2q_e^2$. Persamaan *pseudo-second-order* menyatakan orde dua semu terhadap konsentrasi situs aktif bebas dan orde nol semu terhadap konsentrasi adsorbat di larutan.



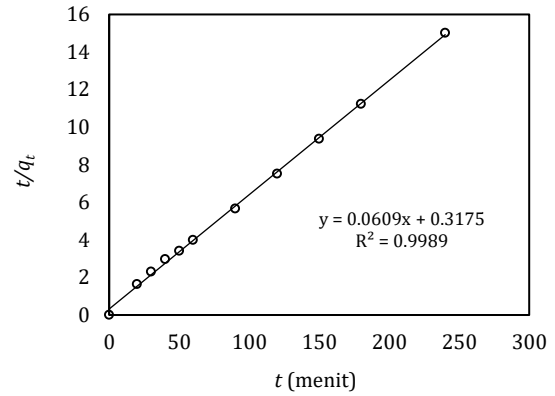
Gambar 8. Model difusi eksternal adsorpsi *methyl violet* oleh karbon teraktivasi ZnCl₂ 30% pemanasan gelombang mikro



Gambar 9. Model difusi intrapartikel adsorpsi *methyl violet* oleh karbon teraktivasi ZnCl₂ 30% pemanasan gelombang mikro



Gambar 10. Model *pseudo first order* adsorpsi *methyl violet* oleh karbon teraktivasi ZnCl₂ 30% pemanasan gelombang mikro



Gambar 11. Model kinetika *pseudo second order* pada adsorpsi *methyl violet* oleh karbon teraktivasi ZnCl₂ 30% dan pemanasan gelombang mikro

Berdasarkan nilai R^2 sebagaimana terlihat pada Gambar 8-11 dapat disimpulkan jika model reaksi permukaan *pseudo second order* lebih sesuai untuk adsorpsi *methyl violet* oleh karbon aktif dari tempurung kelapa, dengan nilai R^2 sebesar 0,9989 serta nilai tetapan k_2 sebesar 0,0116 g/mg.min dan nilai q_e sebesar 16,4203 mg/g. Model kinetika pada penelitian ini sesuai dengan hasil penelitian Mall dkk. (2006) yang menyebutkan bahwa adsorpsi *methyl violet* oleh *bagasse fly ash* dikontrol oleh reaksi permukaan *pseudo second order*.

4. Kesimpulan

Penelitian ini menggunakan karbon teraktivasi ZnCl₂ dengan pemanasan gelombang mikro berbasis tempurung kelapa untuk mengadsorpsi *methyl violet*. Kapasitas adsorpsi tertinggi dicapai pada penggunaan aktivator ZnCl₂ 30%. Kondisi optimum adsorpsi *methyl violet* berada pada pH 3 dan kesetimbangan tercapai setelah 180 menit. Data yang diperoleh pada penelitian sesuai dengan model isotherm Langmuir dengan nilai tetapan $q_m = 0,103$ mmol/g (40 mg/g) dan $K_L = 15,99$ L/mmol untuk karbon teraktivasi ZnCl₂ 30% dengan pemanasan gelombang mikro. Sementara model kinetika yang paling sesuai adalah *pseudo second order* dengan nilai tetapan k_2 sebesar 1,1682 g/mg.min dan nilai q_e sebesar 1,6420 mg/g.

Daftar Pustaka

Ao, W., Fu, J., Mao, X., Kang, Q., Ran, C., Liu, Y., Zhang, H., Gao, Z., Li, J., Liu, G., Dal, J. (2018) Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 958-979.

- Astuti, W. (2017) *Adsorben Berbasis Abu Layang Batu Bara*, Unnes Press., Semarang.
- Astuti, W., dan Fatin, D.M. (2017) Adsorption of methyl violet dye by thermally modified ceiba pentandra sawdust, *Jurnal Bahan Alam Terbarukan*, 6 (2), 183-189.
- Astuti, W., Sulistyaningsih, T., Maksiola, M. (2016) Chemically modified kapok sawdust as adsorbent of methyl violet dye from aqueous solution, *Jurnal Teknologi*, 78 (9), 35 – 42.
- Astuti, W., Sulistyaningsih, T., Maksiola, M. (2017) Equilibrium and kinetics of adsorption of methyl violet from aqueous solutions using modified Ceiba pentandra sawdust, *Asian Journal of Chemistry*, 29(1), 133-138.
- Belaid, K.D., Kacha, S., Kameche, M., Derriche, Z. (2013) Adsorption kinetics of some textile dyes onto granular activated carbon, *Journal of Environmental Engineering*, 1, 496-50.
- Brillas, E., Martinez-Huitle, C.A. (2014) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 603-643.
- Chafidz, A., Astuti, W., Augustia, V., Novira, D.T., Rofiah, N. (2018) Removal of methyl violet dye via adsorption using activated carbon prepared from Randu sawdust (Ceiba pentandra). *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 167(012013), 1-6.
- Dariani, R. S., Esmaeili, A., Mortezaali, A., Dehghanpour, S. (2016) Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano sized particles, *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 127(18), 7143-7154.
- Duan, X., Srinivasakannan, C., Wang, X., Wang, F., Liu, X. (2017) Synthesis of activated carbon fibers from cotton by microwave induced H₃PO₄ activation, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 70, 374-381.
- Huang, J.H., Zhou, C.F., Zeng, G.M., Li, X., Niu, J., Huang, H.J., Shi, L.J., He, S.B. (2010) Micellar-enhanced ultrafiltration of methylene blue from dye wastewater via a polysulfone hollow fiber membrane, *Journal of Membrane Science*, 365 (1-2), 138-144.
- Kirbiyik, C., Pütün, A.E., Pütün, E. (2017) Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the adsorption of Fe(III) metal ions and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto biomass-based activated carbon by ZnCl₂ activation, *Surface and Interface*, 8, 182-192.
- Kumar, A., Jena, H.M. (2017) Adsorption of Cr(VI) from aqueous phase by high surface area activated carbon prepared by chemical activation with ZnCl₂, *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 63-71.
- Kumar, P.S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., Sivanesan, S. (2010) Adsorption of dye from aqueous solution by chashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 261, 52-60.
- Liew, R.K., Chai, C., Yek, P.N.Y., Phang, X.Y., Chong, M.Y., Nam, W.L., Su, M.H., Lam, W.H., Ma, N.L., Lam, S.S. (2019) Innovative production of highly porous carbon for industrial effluent remediation via microwave vacuum pyrolysis plus sodium-potassium hydroxide mixture activation, *Journal of Cleaner Production*, 208, 1436-1445.
- Liou, T.H. (2010) Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid And zinc chloride activation, *Chemical Engineering Journal*, 158, 129-142.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwal, N.K. (2006) Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash - kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments*, 69, 210-223.
- Mastalerz, M., Wei, L., Drobniak, A., Schimmelmann, A., Schieber, J. (2018), Responses of specific surface area and micro- and mesopore characteristics of shale and coal to heating at elevated hydrostatic and lithostatic pressures, *International Journal of Coal Geology*, 197, 20-30.
- Pezoti Jr., O., Cazetta, A.L., Souza, I.P.A.F., Bedin, K.C., Martins, A.C., Silva, T.L.,

- Almeida, V.C. (2014) Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(6), 4401-4407.
- Pugersari, D., Syarief, A., Larasati, D. (2013) Eksperimen pengembangan produk fungsional bernilai komersial berbahan baku tempurung kelapa berusia muda dengan teknik pelunakan, *ITB J. Vis. Art & Des*, 5(1), 74-91.
- Rahchamani, J., Mousavi, H.Z., Behzad, M. (2011) Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies, *Desalination*, 267, 256-260.
- Spagnoli, A.A., Giannakoudakis, D.A., Bashkova, S. (2017) Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters, *Journal of Molecular Liquids*, 229, 465-471.
- Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., Karagöz, S. (2009) Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation, *Applied Surface Science*, 255, 8890-8896.
- Üner, O., Bayrak, Y. (2018) The effect of carbonization temperature, carbonization time and impregnation ratio on the properties of activated carbon produced from *Arundo donax*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 268, 225-234.
- Zhang, J., Lee, K.H., Cui, L., Jeong, T. (2009) Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based *Engineering Chemistry*, 15(2), 185-189.