

DAFTAR TABEL

Tabel 1.1. Karakteristik dan Sifat ZrO ₂	8
Tabel 4.1. Data Nilai Absorbansi Metilen Biru.....	31
Tabel 4.2. Nilai Absorbansi Metilen Biru terhadap ZrO ₂ per Variabel Waktu....	32
Tabel 4.3. Tabel Parameter Kinetika Adsorpsi	38

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Pasir zirkon yang memiliki senyawa berupa zirkon silikat ($ZrSiO_4$) merupakan mineral zirkonium yang paling banyak di bumi. Secara fisik, pasir zirkon termasuk mineral yang berat dengan berat jenis 4,6 – 4,8 [1] dan memiliki stabilitas termodinamika yang baik [2]. Pasir zirkon memiliki sifat material yang baik sehingga banyak dimanfaatkan pada bidang industri dan bidang keilmuan seperti *geochronology* dan untuk *tracing* proses geologi [2]. Kualitas zirkon lebih baik apabila mempunyai kemurnian yang tinggi [3]. Zirkonia menjadi bahan untuk aplikasi berteknologi tinggi karena sifat mekanik, termal, listrik, kimia, dan optiknya yang sangat baik [4], [5]. Zirkonia sendiri dapat dimanfaatkan sebagai sensor gas, *thin film* [6], dan bahan tungku [7] serta komponen mesin, seperti pompa kimia, kepala piston, dan untuk mengendalikan bahan bakar dan oksigen pada mesin [5].

Sintesis nanopartikel ZrO_2 akan dilakukan dengan metode presipitasi. Metode ini dilakukan dengan menambahkan ammonia ke larutan Zr yang sudah melewati tahap ekstraksi kemudian filterasi. Terdapat berbagai metode lainnya untuk melakukan sintesis nanopartikel ZrO_2 , seperti sol-gel [8][9], *mechanical milling* [10][11], hidrotermal [12], *solvothermal* [13], dan *freeze-drying* [14][15]. Sol-gel merupakan teknik sintesis dengan menggunakan zirkon dan senyawa klorida sebagai prekursor yang kemudian terbentuk sol dan gel [8][16]. *Mechanical milling* adalah salah satu metode sintesis secara fisika dengan menggiling zirkon yang dicampur bersamaan sehingga terjadi perubahan jari-jari karena adanya tumbukan selama penggilingan tersebut [10]. Adapula metode hidrotermal yang mana zirkon dilarutkan pada aquades dan menambakkannya dengan larutan basa, kemudian diberikan perlakuan hidrotermal dalam *autoclave* dengan temperatur rendah, lalu mendiampkannya hingga mencapai suhu ruangan [12]. *Solvothermal* tidak jauh berbeda dengan hidrotermal, yang

membedakannya adalah penggunaan larutan *non-aqueous* dalam pencampurannya dengan zirkon, seperti larutan HNO_3 atau $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [13]. *Freeze-drying* adalah salah satu metode sintesis kering, larutan zirkon dimasukkan ke dalam *freeze dryer* dimana terjadi proses penyemprotan nitrogen cair (196K) terhadap larutan zirkon yang kemudian akan membeku secara cepat [14]. Melihat dari penggunaan alat yang besar, proses dan waktu yang cukup panjang, juga biaya yang tinggi pada metode lainnya, presipitasi memiliki prosedur lebih sederhana dan cepat.

Kemampuan adsorpsi suatu material dapat ditingkatkan dengan memperbesar luas permukaan pada material karena adanya pengecilan ukuran pori-pori [17]. Pada penelitian sebelumnya, sintesis ZrO_2 dengan memvariasikan temperatur akan berpengaruh terhadap ukuran kristal. Semakin tinggi temperatur pembakaran maka akan bertambah ukuran kristal yang terbentuk. Pada temperatur 900°C zirkon memiliki ukuran sebesar 4 nm, pada temperatur 1000°C berukuran 7 nm, dan pada temperatur 1100°C zirkon berukuran 18 nm [18].

Pada penelitian lainnya, dilakukan sintesis zirkon menggunakan metode presipitasi dengan variasi pH dan temperatur kalsinasi. Dari hasil dari penelitian tersebut Ukuran partikel ZrO_2 dengan presipitasi pH 7 pada temperatur kalsinasi 500°C , 600°C , 700°C , dan 800°C berturut-turut adalah 22 nm, 27 nm, 32 nm, dan 38 nm dan ukuran partikel juga meningkat dengan semakin tingginya pH yang ada [19].

Pada penelitian lainnya, dilakukan sintesis zirkon melalui hidrolisis zirkonil nitrat dalam larutan alkohol menggunakan iradiasi gelombang mikro, setelah melewati beberapa proses berikutnya, nanopartikel ZrO_2 dikalsinasi dengan beda temperatur 100°C sampai 600°C selama 5 jam. Dari hasil penelitian tersebut, ZrO_2 dengan temperatur kalsinasi 100°C dan 300°C memiliki fasa amorf, dan mulai pada temperatur 400°C ZrO_2 memiliki fasa *monoclinic* dan diatas temperatur 400°C tidak terdapat banyak perubahan signifikan pada struktur ZrO_2 [20].

Pada penelitian berikutnya, zirkonia disintesis dengan metode perlakuan termal menggunakan zirkonium (IV) asetat hidroksida sebagai prekursor

logam, polivinilpirolidon (PVP) sebagai bahan *capping*, dan aquades sebagai pelarut. Kemudian diolah lebih lanjut dan dikalsinasi dengan suhu temperatur bervariasi 600⁰C - 900⁰C. Dari penelitian tersebut didapat ukuran partikel ZrO₂ dengan temperatur kalsinasi 600⁰C, 700⁰C, 800⁰C, dan 900⁰C adalah 7 nm, 12 nm, 19 nm, dan 32 nm [21]. Hal ini membuktikan bahwa temperatur kalsinasi memiliki pengaruh dalam perubahan struktur suatu bahan.

Dari pemaparan diatas, maka penelitian dirancang untuk mengekstraksi zirkonia dari pasir zirkon menggunakan metode fusi kaustik lalu dikalsinasi dengan variasi temperatur 500⁰C, 600⁰C, dan 700⁰C. Nanopartikel ZrO₂ hasil penelitian akan diaplikasikan sebagai adsorben metilen biru dengan memvariasikan konsentrasi dan waktu interaksi metilen biru. Hasil pengujian akan dipaparkan daya adsorpsinya menggunakan persamaan isoterm *Langmuir*, *Freundlich*, dan kinetika adsorpsi. Disamping itu, zirkonia yang didapat akan dikarakterisasi morfologi dan sifat kristalnya dengan menggunakan XRD, dan *Surface Area Meter* dengan metode *Brunauer-Emmett-Teller* (BET)

1.2. Rumusan Masalah

Berikut yang menjadi rumusan masalah dalam penelitian ini:

- a. Bagaimana proses ekstraksi zirkonia dari pasir zirkon dengan metode fusi kaustik?
- b. Bagaimana pengaruh temperatur kalsinasi pada luas permukaan nanopartikel zirkonia yang diekstraksi dari pasir zirkon dengan metode fusi kaustik?
- c. Bagaimana mengetahui kemampuan adsorpsi zirkonia hasil ekstraksi dari pasir zirkon terhadap metilen biru sebagai adsorben?

1.3. Tujuan

Berdasarkan rumusan masalah di atas, tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian ini adalah:

- a. Mendapatkan serbuk zirkonia dari pasir zirkon ($ZrSiO_4$) menggunakan metode fusi kaustik,
- b. Mendapatkan data karakteristik serbuk zirkonia dari pasir zirkon.
- c. Mengaplikasikan zirkonia dari pasir zirkon untuk adsorben metilen biru dan mendapatkan data penyerapannya.

1.4. Batasan Masalah

Yang menjadi batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

- a. Bahan dasar yang digunakan merupakan pasir zirkon.
- b. Bahan reaksi fusi kaustik adalah NaOH padatan. Perbandingan massa pasir zirkon dan NaOH padat 1:1.8.
- c. Variasi temperatur kalsinasi zirkonia adalah $500^{\circ}C$, $600^{\circ}C$, dan $700^{\circ}C$.
- d. Variasi volume metilen biru pada pengujian zirkonia adalah 10 ml, 20 ml, 30 ml, dan 50 ml.
- e. Hasil karaktersasi *Surface Area Meter* dengan metode BET hanya dilakukan pada salah satu zirkonia dengan kemampuan adsorpsi terbaik.

1.5. Metodologi Penelitian

Metode penelitian yang dilakukan pada pengerjaan Tugas Akhir ini sebagai berikut:

a. Studi Literatur.

Studi literatur yang dilakukan yaitu pencarian literatur mengenai pemanfaatan pasir zirkon dan silika, pengolahan pasir zirkon menjadi zirkonia melalui proses *leaching*, pengolahan zirkonia sebagai adsorben, dan beberapa literatur pendukung untuk melengkapi studi yang diperlukan dalam persiapan dan pelaksanaan penelitian ini.

b. Ekstraksi Pasir Zirkon.

Pasir zirkon dimurnikan dengan proses *leaching* menggunakan fusi kaustik yang merupakan metode pengolahan untuk menguraikan zirkon

melalui pembentukan senyawa-antara berupa natrium silikat yang akan terlarut dalam air. Pelindian aquades untuk memisahkan zirkon yang berbentuk natrium zirkonat (Na_2ZrO_3) dengan silika yang berbentuk natrium silikat (Na_2SiO_3). Pelindian asam menggunakan HCl untuk memisahkan Zirkon dengan senyawa lainnya yang belum hilang kemudian difilterasi untuk lanjut ke proses berikutnya

c. **Sintesis Zirkonia.**

Larutan Zr^{4+} dan Cl^- hasil dari filterasi sebelumnya lanjut diolah menggunakan metode presipitasi. Larutan dicampurkan dengan ammonia (NH_4OH) untuk menghilangkan senyawa Cl, lalu dicuci kembali menggunakan air sekaligus disaring, kemudian dikeringkan untuk menghilangkan ion OH^- dan dikalsinasi dengan variasi temperatur.

d. **Karakterisasi Zirkonia.**

Zirkonia yang telah siap kemudian dikarakterisasi menggunakan alat *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui informasi mengenai ukuran, fasa, dan orientasi zirkonia yang dihasilkan. *Surface Area Meter* untuk melihat morfologi dan kandungan unsur pada zirkonia.

e. **Pengaplikasian Zirkonia.**

Zirkonia yang dihasilkan pada penelitian ini diaplikasikan sebagai adsorben limbah warna yaitu, metilen biru. Pengaplikasian sekaligus pengujian zirkonia langsung menggunakan metilen biru untuk melihat kemampuan adsorpsi zirkonia. Pengujian ini dilakukan dengan variasi konsentrasi dan waktu untuk sebagai bahan peninjauan dan analisa yang lebih dalam.

f. **Penulisan Buku Laporan TA.**

Setelah ekstraksi, sintesis, karakterisasi dan pengaplikasian zirkonia sebagai adsorben, Tahapan terakhir adalah penulisan buku laporan Tugas Akhir. Tinjauan pustaka yang digunakan dalam penelitian, metode, dan proses penelitian didokumentasikan dalam bentuk tulisan dan gambar yang dituangkan ke dalam laporan Tugas Akhir.

1.6. Sistematika Penelitian

Sistematika penulisan ini terdiri atas beberapa bab utama dimana dalam bab tersebut masing-masing memiliki sub-bab. Bab utama tersebut terdiri atas pendahuluan, bagian isi dan bagian akhir. Terdapat tiga bab dalam penulisan ini.

BAB I PENDAHULUAN, bab ini berisi tentang latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah, dan sistematika penulisan.

BAB II LANDASAN TEORI, bab ini berisi tentang teori-teori yang berkaitan dengan penelitian.

BAB III METODE PENELITIAN, bab ini berisi tentang metode penelitian yang akan dilakukan, yaitu pengolahan pasir zirkon dengan metode fusi kaustik, sintesis ZrO_2 dengan metode presipitasi, karakterisasi bahan, pengaplikasian ZrO_2 sebagai adsorben metilen biru.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisi tentang analisis dan pembahasan hasil yang diperoleh dari data-data yang diambil.

BAB V KESIMPULAN

Bab ini berisi tentang kesimpulan dari penelitian yang dilakukan dan saran untuk penelitian selanjutnya berdasarkan penelitian yang sudah dilakukan.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Pasir Zirkon Sebagai Sumber Zirkonia

Zirkonium merupakan mineral yang banyak keberadaannya di bumi, begitu juga di Indonesia, keberadaannya banyak terdapat di Kalimantan Barat, Sumatera, dan Bangka Belitung [22]. Walaupun keberadaannya berlimpah, zirkonium tidak terdapat dalam bentuk bebas, dapat berbentuk zirkonium silikat ($ZrSiO_4$) atau zirkonium oksida (ZrO_2) [10].

Zirkonium Silikat ($ZrSiO_4$) atau yang biasa disebut dengan pasir zirkon adalah mineral yang terbentuk dari oksida zirkonium oksida ($ZrSiO_2$) dan kuarsa (SiO_2) yang mengalami perubahan fasa [2]. Pasir Zirkon yang belum diolah memiliki fasa tetragonal yang terdiri dari susunan tetrahedron SiO_2 dan dodecahedron ZrO_8 [23]. Zirkon merupakan salah satu mineral berat dilihat dari berat jenis yang dimilikinya (4.6 – 4.8) dan tahan terhadap erosi atau dekomposisi kimiawi serta memiliki ketahanan panas yang tinggi. Hal ini menjadikan keberadaan zirkon dapat ditemukan sebagai produk bawaan dari penambangan dan pengolahan pasir mineral berat serta batuan baku hasil pembekuan magma di daerah pasir sungai dan pantai [1] [24].

Pasir zirkon memiliki sifat material yang baik sehingga banyak dimanfaatkan pada bidang industri dan bidang keilmuan seperti *geochronology* dan untuk *tracing* proses geologi [2] serta sebagai kelongsong bahan bakar reaktor nuklir karena ketahanan termal yang sangat tinggi sehingga dapat menahan panas hasil reaksi fisi [22]. Hal ini selain karena sifat termal yang dimilikinya, zirkon juga memiliki sifat mekanik, elektrik, termal, dan optik yang baik [25]. Zirkon memiliki kerapatan dan kekerasan yang tinggi, konduktivitas yang rendah dibandingkan air, dan memiliki sifat biokompatibel [26].

Melihat dari banyaknya perubahan sifat dan kemampuan zirkon dengan kemurnian tinggi, sehingga banyak penelitian yang dilakukan untuk memurnikan pasir zirkon dengan berbagai cara agar dapat dimanfaatkan lebih luas lagi.

2.2. Zirkonia Sebagai Bahan Dasar Adsorben

Zirkonium Oksida atau Zirkonia (ZrO_2) adalah mineral zirkon bentuk oksida yang paling stabil [24]. Zirkonia memiliki sifat polimorf atau dapat berstruktur lebih dari satu, yaitu monoklinik, tetragonal dan kubik. Pada suhu rendah ($<1170\text{ }^{\circ}C$) memiliki struktur monoklinik, lalu struktur tetragonal pada suhu menengah, dan pada suhu yang sangat tinggi ($>2730^{\circ}C$) akan memiliki struktur kubik [10]. Secara fisik, zirkonia berwarna putih dan bersifat keras, kuat serta inert. Pada suhu kamar, zirkonia bersifat isolator karena memiliki konduktivitas listrik yang rendah serta biokompatibel [7]. Berikut karakteristik dan sifat zirkonia dalam **Tabel 1.1.** [7] [24].

Tabel 1.1. Karakteristik dan Sifat ZrO_2

Nama IUPAC	Zirkonium Oksida
Rumus molekul	ZrO_2
Warna	Putih
Rapat massa	$6,04\text{ g/cm}^3$
Kekerasan	6,5 Mohs atau 1600 kg/mm
Kekuatan tekan	2500 MPa
Konduktivitas panas	2,7 W/m.K
Panas jenis	0,1 Cal/g. $^{\circ}C$
Konstanta dielektrik	26 MHz (pada suhu ruang)
Titik Lebur	$2710 \pm 35^{\circ}C$

Zirkonia menarik banyak perhatian sebagai material untuk pengaplikasian teknologi tinggi karena sifat asal zirkon sendiri sangat menguntungkan untuk dimanfaatkan. Zirkonia dengan kemurnian tinggi memiliki banyak fungsi di berbagai aplikasi seperti keramik, komponen semikonduktor, komponen elektronik, sensor, dan katalis [1]. Sebagai keramik ZrO_2 , pemanfaatannya banyak digunakan pada industri peleburan logam atau tungku yang mampu tahan pada temperatur tinggi. Material keramik dimanfaatkan sebagai pelapis yang digunakan pada lingkungan korosif karena ketahanannya terhadap karat [26].

Pemanfaatan zirkonia sebagai pendegradasi metilen biru pernah dilakukan di Indonesia, dengan penambahan TiO_2 . Zirkonia didapat dari ekstraksi pasir zirkon dengan metode fusi kaustik, dilanjutkan pencucian dengan air dan HCl. Kemudian, ammonia digunakan untuk mengendapkan zirkonium hidroksida $\text{Zr}(\text{OH})_4$ dan dikeringkan menjadi ZrO_2 . Dalam pengujiannya, ZrO_2 dicampur dengan TiO_2 dengan variasi rasio berat. Hasil dari penelitian tersebut, ZrO_2 memiliki struktur monoklinik. Penambahan ZrO_2 pada TiO_2 meningkatkan kemampuan degradasi dengan rasio berat 1:1 mampu mendegradasi 88,75% warna metilen biru [27].

Perlakuan yang dilakukan pada penelitian ini adalah dengan melakukan ekstraksi dari pasir zirkon yang diikuti dengan pencucian dan filterasi, lalu dilanjutkan dengan tahap sintesis dengan metode presipitasi yaitu mencampurkan hasil dari ekstraksi dengan ammonia. Kemudian zirkonia dikeringkan dan dikalsinasi menggunakan tungku *furnace* dengan memvariasikan suhu kalsinasi. Zirkonia yang merupakan produk penelitian ini juga akan diuji menggunakan metil biru dengan memvariasikan konsentrasi.

2.2. Metode Fusi Kaustik

Metode fusi kaustik merupakan metode pengolahan untuk menguraikan zirkon dengan menggunakan unsur natrium (Na) dalam bentuk senyawa natrium hidroksida (NaOH) atau natrium karbonat (Na_2CO_3) sehingga terbentuk senyawa-antara berupa natrium silikat yang akan terlarut dalam air [28].

Senyawa zirkon dan silika yang masih terdapat pada pasir zirkon dileburkan dengan penambahan NaOH padat, sehingga terbentuk natrium zirkonat dan natrium silikat. Pada metode ini, pembakaran menggunakan NaOH dilakukan dengan suhu yang lebih rendah dibandingkan dengan menggunakan Na_2CO_3 atau metode lain karena sifat fisik NaOH yang memiliki titik leleh tidak terlalu tinggi yaitu, pada suhu 318°C dibandingkan senyawa Na_2CO_3 yang memiliki titik leleh yaitu, 851°C . Pada suhu yang