

SINTESIS NANOPARTIKEL ZrO_2 DARI PASIR ZIRKON DENGAN METODE PRESIPITASI UNTUK ADSORBEN METILEN BIRU

SYNTHESIS OF ZrO_2 NANOPARTICLES FROM ZIRCON SAND WITH USING PRECIPITATION METHOD FOR ADSORBENT OF METHYLENE BLUE

Tsabita Amaliya Athifah¹, Dr. Abrar, S.Si, M.Sc.², Dr. Dani Gustaman Syarif, M.Eng.³

^{1,2}Jurusan Teknik Fisika, Fakultas Teknik Elektro, Telkom University

³Fisika Bahan, Pusat Sains dan Teknologi Nuklir Terapan (PSTNT) BATAN Bandung

¹tsabitaamaliya@student.telkomuniversity.ac.id, ²abrarselah@telkomuniversity.ac.id, ³danigus@batan.go.id

Abstrak

Nanopartikel ZrO_2 dihasilkan melalui proses ekstraksi dari pasir zirkon menggunakan metode fusi kaustik dan sintesis nanopartikel dengan metode presipitasi dan diakhiri dengan kalsinasi dengan variasi temperatur, yaitu $500^{\circ}C$, $600^{\circ}C$, dan $700^{\circ}C$. ZrO_2 kemudian dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan *Surface Area Meter* dengan metode *Brunauer-Emmett-Teller* (BET). Hasil penelitian menunjukkan nanopartikel ZrO_2 bertemperatur kalsinasi $600^{\circ}C$ memiliki struktur tetragonal dengan nilai intensitas $2\theta = 30.383^{\circ}$ yaitu 6492 dan memiliki nilai FWHM sebesar 0.612. Perhitungan ukuran kristal dilakukan menggunakan persamaan Debye Scherrer sebesar 16.6 nm dan memiliki luas permukaan sebesar $139.006 \text{ m}^2/\text{g}$ dari hasil karakterisasi menggunakan metode BET serta memiliki ukuran partikel sebesar 7.1 nm. Pemanfaatan ZrO_2 sebagai adsorben metilen biru dan diperoleh ZrO_2 bertemperatur kalsinasi $600^{\circ}C$ memiliki kemampuan penyerapan lebih baik dibandingkan lainnya. Dari analisis model isoterm, nanopartikel ZrO_2 lebih cocok dengan isoterm adsorpsi Freundlich dengan nilai koefisien relasi (R^2) sebesar 0.92. Penyerapan pada metilen biru 10 ppm volume 10 ml memiliki nilai konstanta laju reaksi terbesar sebesar 0.89919 mengikuti model kinetika adsorpsi orde 2.

Kata kunci: Pasir zirkon, zirkonia, sintesis, kalsinasi, adsorben

Abstract

ZrO_2 nanoparticles are produced through an extraction process from zircon sand using caustic fusion method, synthesis of nanoparticles using precipitate method and ended with calcination with temperature variations, namely $500^{\circ}C$, $600^{\circ}C$, and $700^{\circ}C$. ZrO_2 was then characterized using X-Ray Diffraction (XRD) and Surface Area Meter using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The results showed that the ZrO_2 nanoparticles with a calcination temperature of $600^{\circ}C$ had a tetragonal structure with the highest intensity value of $2\theta = 30.383^{\circ}$ which was 6492 and had FWHM value of 0.612. The calculation of crystal size is done using Debye Scherrer equation of 16.6 nm and has surface area of $139.006 \text{ m}^2/\text{g}$ from the characterization results using BET method and has a particle size of 7.1 nm. The use of ZrO_2 nanoparticles as an adsorbent of methylene blue and ZrO_2 with calcination temperature of $600^{\circ}C$ has better absorption ability than others. From the analysis of the isotherm model, ZrO_2 nanoparticles are more suitable for the Freundlich adsorption isotherm with relation coefficient (R^2) of 0.92. The absorption of methylene blue volume of 10 ml had the largest reaction rate constant value of 0.89919 following the 2nd order adsorption kinetics model.

Keywords: Zircon sand, zirconia, synthesis, calcination, adsorbent

1. Pendahuluan

Pasir zirkon yang memiliki senyawa berupa zirkon silikat ($ZrSiO_4$) merupakan mineral zirkonium yang paling banyak di bumi, begitu juga di Indonesia, keberadaannya banyak terdapat di Kalimantan Barat, Sumatera, dan Bangka Belitung [1]. Kualitas zirkon lebih baik apabila mempunyai kemurnian yang tinggi [2]. Zirkonia menjadi bahan untuk aplikasi berteknologi tinggi karena sifat mekanik, termal, listrik, kimia, dan optiknya yang sangat baik [3][4]. Zirkonia dengan kemurnian tinggi memiliki banyak fungsi di berbagai aplikasi seperti keramik, komponen semikonduktor, komponen elektronik, sensor, dan katalis [5]. Karena itu, zirkonia menarik banyak perhatian sebagai material untuk pengaplikasian teknologi tinggi karena sifat asal zirkon sendiri sangat menguntungkan untuk dimanfaatkan.

Sintesis nanopartikel ZrO_2 akan dilakukan dengan metode presipitasi. Metode ini dilakukan dengan menambahkan ammonia ke larutan $ZrOCl_2$ yang sudah melewati tahap ekstraksi kemudian fiterasi. Terdapat berbagai

metode lainnya untuk melakukan sintesis nanopartikel ZrO_2 , seperti sol-gel [6], *mechanical milling* [7], hidrotermal [8], dan *solvothetmal* [9].

Adsorpsi merupakan peristiwa terserapnya suatu zat pada permukaan adsorben, molekul meninggalkan larutan dan menempel dan membentuk lapisan pada permukaan zat adsorben. Mekanisme adsorpsi dapat terjadi secara fisika dan kimia, mekanisme adsorpsi secara fisika merupakan terserapnya molekul adsorbat oleh adsorben dengan gaya *van der waals* yang merupakan gaya dengan ikatan yang lemah dan energi rendah, seperti ikatan hidrogen, hal ini terjadi karena adanya interaksi dipol-dipol atau karena struktur dari suatu adsorben. Adsorpsi secara kimia lebih kuat dibandingkan adsorpsi secara fisika, karena mekanismenya diawali dengan adsorpsi secara fisika lalu dilanjutkan dengan partikel yang melekat pada permukaan dengan membentuk ikatan kimia (biasanya ikatan kovalen) [10][11].

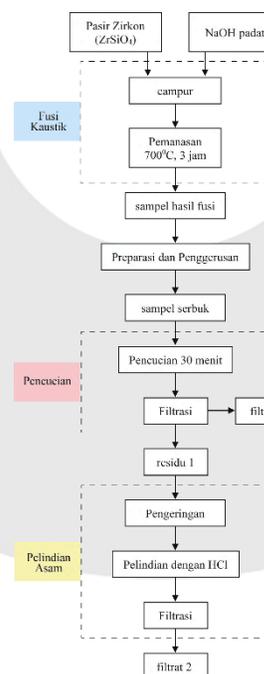
Kemampuan adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti, luas permukaan, jenis dan struktur adsorbat, pH, temperatur, kecepatan pengadukan, waktu kontak dan waktu kesetimbangan. Semakin besar luas permukaan suatu adsorben, zat yang dapat teradsorpsi akan semakin tinggi [10]. Kemampuan adsorpsi suatu material dapat ditingkatkan dengan memperbesar luas permukaan pada material [12]. Penelitian sintesis ZrO_2 sebelumnya melakukan ragam proses dalam perubahan struktur, salah satunya dalam proses kalsinasi. Dari penelitian yang pernah dilakukan sebelumnya (Keiteb 2016), membuktikan bahwa temperatur kalsinasi memiliki pengaruh dalam perubahan struktur suatu bahan [13].

Penelitian dilakukan untuk mendapatkan nanopartikel ZrO_2 dari pasir zirkon dengan ekstraksi metode fusi kaustik dan disintesis menggunakan metode presipitasi dengan variasi temperatur kalsinasi $500^{\circ}C$, $600^{\circ}C$, dan $700^{\circ}C$. Nanopartikel ZrO_2 hasil penelitian diaplikasikan sebagai adsorben metilen biru dengan memvariasikan konsentrasi dan waktu interaksi metilen biru. Hasil pengujian akan dipaparkan daya adsorpsinya menggunakan persamaan isotherm *Langmuir* dan *Freundlich*. Disamping itu, zirkonia yang didapat akan dikarakterisasi morfologi dan sifat kristalnya dengan menggunakan XRD dan *Surface Area Meter* dengan metode *Brunauer-Emmett-Teller* (BET).

2. Perancangan

2.1. Ekstraksi dan Sintesis Nanopartikel ZrO_2 dari Pasir Zirkon

Proses untuk mendapatkan nanopartikel ZrO_2 , terdapat dua bagian utama, yaitu ekstraksi pasir zirkon yang meliputi, fusi kaustik, pencucian, pengeringan, dan pelindian asam, serta sintesis nanopartikel ZrO_2 yang meliputi, pencampuran dengan ammonia, filterasi, pengeringan dan kalsinasi. Diagram alir ekstraksi ditunjukkan pada **Gambar 1** [14].

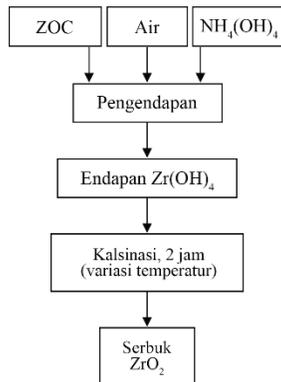


Gambar 1. Diagram Alir Ekstraksi ZOC dari Pasir Zirkon

Tahap awal ekstraksi zirkon dari pasir zirkon adalah peleburan dengan metode fusi kaustik. Metode ini menggunakan unsur natrium (Na) pengurai zirkon sehingga terbentuk senyawa-antara berupa natrium silikat yang akan terlarut dalam air [15]. Pasir zirkon dileburkan dengan penambahan NaOH padat dengan perbandingan 1:1.8 (massa pasir zirkon : massa NaOH padat) dimana pada penelitian kali ini menggunakan 100 gr pasir zirkon dan 180 gr NaOH padat. Campuran keduanya kemudian dipanaskan. Proses ini dilakukan selama tiga jam saat suhu tungku sudah mencapai 700°C menggunakan tungku pemanas (*furnace*).

Campuran pasir zirkon dan NaOH padat yang telah dibakar kemudian dicuci menggunakan aquades selama 30 menit dengan suhu sekitar 200 – 300°C menggunakan *hot plate*. Endapan dipisahkan dari larutan dan dikeringkan dengan suhu 110°C menggunakan tungku. Setelah pengeringan, bahan dilindihkan dengan HCl 5 M dan dipanaskan dengan suhu 100°C selama 30 menit, lalu didiamkan selama satu hari hingga mengendap. Setelah proses pelindihan HCl, larutan disaring menggunakan kertas saring secara bertahap. Setelah terpisah, filtrat berupa $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ diambil dan disimpan untuk proses sintesis dengan metode presipitasi.

Larutan yang biasa digunakan dalam presipitasi adalah ammonia sebagai pemecah larutan $ZrOCl_2$. Hasil proses ini akan membentuk larutan NH_4Cl dan terbentuk endapan berupa senyawa $Zr(OH)_4$ yang akan dicuci dan disaring untuk menghilangkan sisa-sisa klorin yang ada. Untuk menghilangkan oksida, endapan $Zr(OH)_4$ dikeringkan lalu menuju proses berikutnya yaitu kalsinasi dengan variasi temperatur. Kalsinasi ini bertujuan untuk memperkecil ukuran partikel zirkonia sehingga luas permukaannya akan semakin besar. Pada proses ini, 2 gr zirkonia yang terbentuk dikalsinasi, menggunakan tungku *furnace* dengan variasi temperatur 500°C, 600°C, dan 700°C selama 2 jam. Diagram alir sintesis dengan metode presipitasi ditunjukkan pada **Gambar 2** [14].



Gambar 2. Diagram Alir Sintesis Nanopartikel ZrO_2

ZrO_2 yang sudah didapat setelah melalui tahap akhir dapat dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). Karakterisasi XRD dilakukan untuk memberi informasi mengenai struktur, fasa, dan orientasi kristal, dan parameter struktural lainnya, seperti ukuran butir rata-rata, kristalinitas, regangan, dan cacat kristal [16]. Selain itu, karakterisasi juga dilakukan dengan menggunakan *Surface Area Meter* dengan metode *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) untuk mengetahui luas permukaan silika yang telah diolah, sehingga dapat mengetahui pengaruh dari perbedaan temperatur kalsinasi terhadap partikel zirkonia yang dihasilkan.

2.2. Pengujian Zirkonia sebagai Adsorben Metilen Biru

ZrO_2 yang telah selesai diolah diuji dengan menggunakan metilen biru. 10 mg ZrO_2 dimasukkan ke dalam 10 ml metilen biru dengan konsentrasi 10 ppm dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan rendah selama 30 menit. Selama pengadukan, metilen biru harus terhindar dari sinar matahari sehingga seluruh permukaan wadah dilapisi dengan aluminium foil. Setelah 30 menit, metilen biru yang sudah tercampur dengan ZrO_2 harus dipisahkan dengan sentrifugasi selama 10 menit dan dilihat perubahan warna yang terjadi pada metilen biru.

Pengukuran kemampuan menyerap ZrO_2 dapat dihitung dengan mengetahui konsentrasi metilen biru yang telah terdegradasi. Untuk mengetahui hal tersebut, metilen biru sebelum terdegradasi dibandingkan dengan metilen biru yang telah terdegradasi melalui penyinaran menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Dengan mengetahui konsentrasi baru tersebut, pengukuran kemampuan absorbansi dapat dilakukan dengan persamaan 1,

$$q_e = \frac{(konsentrasi\ 1 - konsentrasi\ 2) \times volume\ larutan}{massa\ adsorben} \tag{1}$$

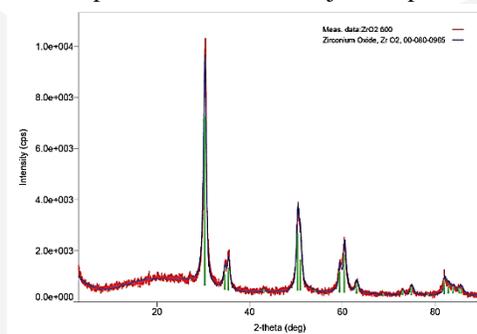
Dimana konsentrasi 1 adalah konsentrasi metilen biru sebelum diserap, konsentrasi 2 adalah konsentrasi metilen biru sesudah diserap, konsentrasi dengan satuan ppm, volume larutan dengan satuan liter, dan massa adsorben dengan satuan miligram.

Data adsorpsi kemudian dapat dianalisis secara kuantitas dengan beberapa cara, diantaranya dengan menggunakan persamaan isoterm adsorpsi *Langmuir* dan *Freundlich* untuk menentukan kesetimbangan adsorpsi yang didasari oleh kapasitas adsorpsi serta kinetika adsorpsi kinetika adsorpsi. Asumsi dasar isoterm ini adalah adanya pembentukan satu lapis (*monolayer*) adsorbat di permukaan adsorben dan tidak terjadi adsorpsi lainnya di permukaan tersebut [17]. Persamaan isoterm *Freundlich* memiliki asumsi adsorpsi terhadap permukaan yang heterogen dengan interaksi antar partikel-partikel yang teradsorpsi [18]. Selain isoterm adsorpsi *Langmuir* dan *Freundlich*, untuk mengetahui konstanta laju adsorpsi suatu adsorben selama proses adsorpsi yang didasari oleh kecepatan difusi untuk masuk ke pori adsorben [19]. Hal ini dapat dipelajari dengan menghubungkan data perubahan konsentrasi terhadap waktu kontak yaitu dengan model kinetika orde 0, 1, 2, dan 3.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Karakterisasi dengan XRD

Penentuan kesesuaian struktur kristal yang terbentuk dilakukan dengan pencocokan setiap puncak yang muncul pada difraktogram di nilai sudut 2θ hasil analisis dengan data standar ZrO_2 [20]. Karakterisasi XRD menggunakan sumber sinar logam Cu dengan panjang gelombang adalah 1.54056 \AA dan range 2θ adalah $3^\circ-90^\circ$. Hasil karakterisasi XRD berupa difraktogram spektrum XRD hubungan antara sudut hamburan 2θ dengan intensitas (I) puncak spektrum. Pola difraksi sinar-X ZrO_2 dengan variasi temperatur kalsinasi ditunjukkan pada **Gambar 3**.



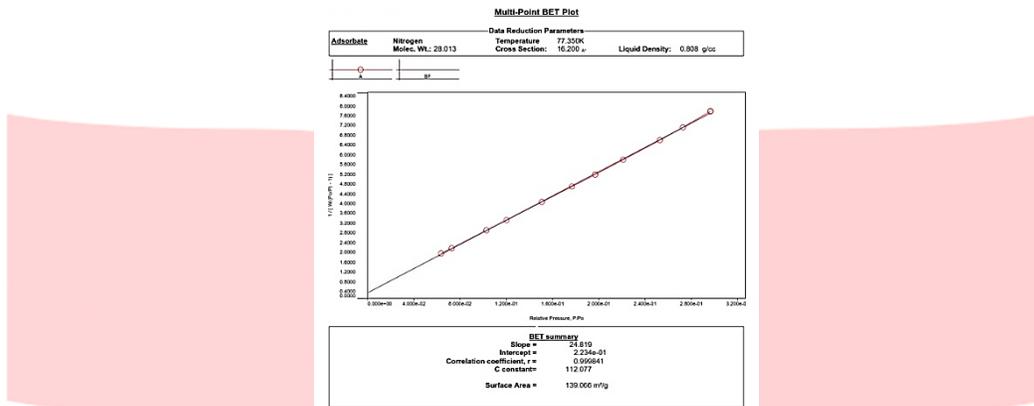
Gambar 3. Pola difraksi nanopartikel ZrO_2 dengan temperatur kalsinasi $600^\circ C$

Dari **Gambar 3**, ZrO_2 dengan temperatur kalsinasi $600^\circ C$ muncul puncak-puncak pada 2θ tertentu, hal ini menunjukkan bahwa pada kalsinasi $600^\circ C$ sudah mengalami pembentukan kristal dengan struktur tetragonal. Pada zirkonia bertemperatur kalsinasi $600^\circ C$ puncak muncul pada $2\theta = 30.383^\circ$; 50.41° ; dan 60.55° dengan nilai intensitas tertinggi $2\theta = 30.383^\circ$ yaitu 6492 serta FWHM senilai 0.612.

Kualitas kristal memiliki hubungan dengan intensitas. Semakin tingginya nilai intensitas menunjukkan kecenderungan bahan mempunyai kualitas kristal yang semakin sempurna [21]. Penentuan ukuran kristal dilakukan dengan menghitung menggunakan persamaan Debye Scherrer dengan nilai panjang gelombang, 2θ , intensitas yang didapat dari data XRD. ZrO_2 bertemperatur kalsinasi $600^\circ C$ memiliki ukuran kristal sebesar 16.549 nm. Semakin tinggi temperatur kalsinasi, semakin besar ukuran kristal yang terbentuk, hal ini dikarenakan hilangnya uap air selama kalsinasi [22].

3.2. Karakterisasi dengan *Surface Area Meter*

Karakterisasi luas permukaan dilakukan menggunakan Nova 3200e *BET Surface Area Analyzer* (Quantachrome *Instruments*). Adsorbat yang digunakan berupa nitrogen cair bersuhu 77.35 K dengan berat molekul 28.013 gr. Luas permukaan dihitung menggunakan persamaan BET dalam rentang tekanan relatif 0.064 – 0.3. Hasil dari pengujian dan persamaan BET diplotkan dengan sumbu y berupa $1 / [W((P_0/P) - 1)]$ dan sumbu x berupa tekanan relatif (P/P_0) . Plot yang diolah memiliki nilai perpotongan (*intercept*) dan nilai kemiringan (*slope*), dua nilai ini dapat digunakan untuk menghitung volume gas yang terserap (V_m). Hasil dari karakterisasi luas permukaan zirkonia bertemperatur kalsinasi $600^\circ C$ menggunakan metode BET adalah $139.066 \text{ m}^2/\text{g}$ dan apabila partikel diasumsikan berbentuk bulat, ukuran partikel ZrO_2 adalah 7.1432 nm. Data karakterisasi ditunjukkan pada **Gambar 4**.



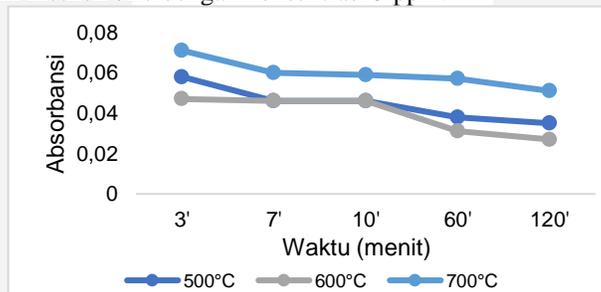
Gambar 4. Data Karakterisasi Nanopartikel ZrO₂ Multi-point BET plot dengan SAM

Temperatur kalsinasi memengaruhi perubahan luas permukaan suatu partikel yang mana semakin tinggi temperatur kalsinasi, maka akan semakin kecil luas permukaan suatu bahan. Namun, semakin tinggi temperatur kalsinasi, pori-pori akan mengecil dan mengalami transformasi dan tertutup sempurna [23]. Dengan diketahuinya ukuran partikel yang jauh berbeda dengan luas permukaan yang dimiliki ZrO₂, hal ini menunjukkan bahwa ZrO₂ merupakan nanopartikel yang memiliki pori.

3.3. Pengujian ZrO₂ Sebagai Adsorben Metilen Biru

3.3.1. Pengaruh Temperatur Kalsinasi ZrO₂ terhadap Kemampuan Adsorpsi

Pada pengujian ini, sampel zirkonia yang digunakan merupakan zirkonia yang sudah melalui tahap ekstraksi dari pasir zirkon, sintesis dengan tiga variasi temperatur kalsinasi yaitu, 500°C, 600°C. dan 700°C. Pengujian dilakukan dengan UV-Vis untuk mendapatkan nilai absorbansinya kemudian dikonversikan menjadi konsentrasi (ppm). Bahan yang digunakan dalam pengujian awal ini adalah 10 mg sampel nanopartikel ZrO₂ dengan variasi temperatur kalsinasi dan 10 ml metilen biru dengan konsentrasi 5 ppm.



Gambar 5. Grafik Nilai Absorbansi Zirkonia dengan Variasi Waktu

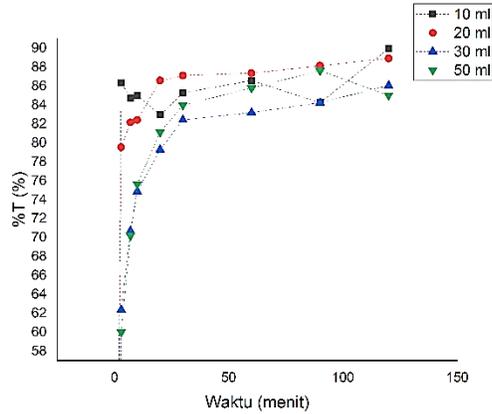
Semakin lama interaksi larutan metilen biru dengan zirkonia, warna larutan metilen biru akan semakin bening. Larutan yang semakin bening (konsentrasi mengecil) secara pengukuran UV-Vis akan memiliki nilai absorbansi yang semakin kecil pula. Dilihat dari data di atas didapat zirkonia dengan temperatur kalsinasi terbaik yang memiliki perubahan kapasitas adsorpsi terbesar dalam kurun waktu 2 jam yaitu, ZrO₂ dengan temperatur kalsinasi 600°C.

3.3.2. Pengaruh Konsentrasi Metilen Biru terhadap Kemampuan Adsorpsi ZrO₂

Pengujian lebih lanjut difokuskan pada zirkonia bertemperatur kalsinasi 600°C sebanyak 10 mg dengan memvariasikan volume metilen biru 10 ml, 20 ml, 30 ml, dan 50 ml dan waktu kontak 3 – 120 menit. Penurunan kadar (%T) ditujukan untuk mengetahui kadar penurunan metilen biru yang terjadi pada kurun waktu tersebut dalam ukuran persen. Pengaruh waktu kontak terhadap %Penurunan ditunjukkan pada **Gambar 6**.

Dari gambar tersebut, dapat dilihat pada kurun waktu 3; 7; 10; 20 menit, penurunan kadar metilen biru meningkat dengan cepat dan pada waktu 30; 60 ; 90; 120 menit laju penurunan kadar metilen biru mengalami perlambatan. Hal ini menunjukkan terjadi dua tahap penyerapan metilen biru oleh ZrO₂, yaitu tahap cepat di awal

(waktu 3 – 20 menit) diikuti dengan tahap lambat di akhir (30 – 120 menit) hingga mencapai kesetimbangan adsorpsi. Penurunan kadar secara cepat pada awal waktu kontak karena permukaan ZrO_2 yang masih berlimpah, luas permukaan pada ZrO_2 dapat meningkatkan efisiensi kontak dan ketahanan difusi pada ZrO_2 melemah sehingga mampu menampung ion-ion dari metilen biru. Setelah itu, pada waktu diatas 20 menit, permukaan ZrO_2 yang mampu menampung ion semakin berkurang dan habis hingga secara bertahap mencapai kesetimbangan adsorpsi [17][24].

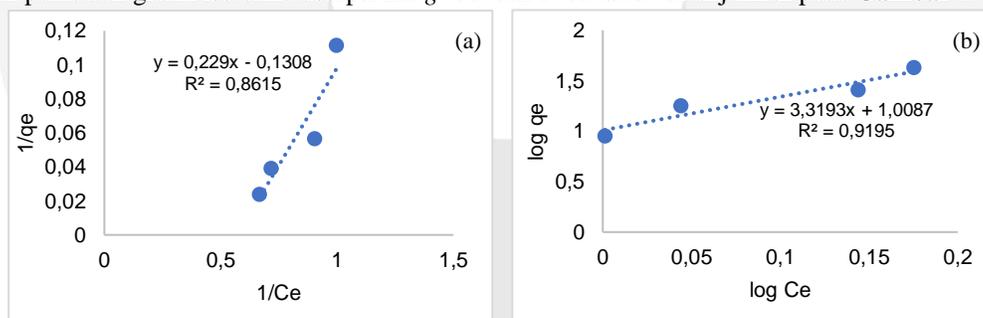


Gambar 6. Kurva %Penurunan terhadap Waktu Kontak Adsorpsi pada nanopartikel Zirkonia 10 mg dan Metilen Biru variasi volume

3.4. Model Isoterm Adsorpsi ZrO_2

Penentuan isoterm adsorpsi dilakukan dengan memplotkan persamaan isoterm *Langmuir* dan *Freundlich* menjadi kurva kesetimbangan garis lurus. Dari pemetaan tersebut akan diperoleh persamaan linear dengan kemiringan (*slope*) dan perpotongan (*intercept*) yang menunjukkan nilai daya adsorpsi, sedangkan koefisien kolerasi (R^2) untuk mengetahui kesesuaian data yang menjadi kecenderungan model isoterm yang sesuai dengan adsorpsi yang terjadi pada penelitian ini.

Pada model isoterm adsorpsi *Langmuir*, untuk menentukan persamaannya dihitung nilai q_e , $1/q_e$, dan $1/C_e$ yang kemudian diplotkan dalam grafik $1/q_e$ terhadap $1/C_e$. Pada model isoterm adsorpsi *Freundlich*, diperlukan nilai $\log(q_e)$ dan $\log(C_e)$ lalu diplotkan dalam grafik $\log(q_e)$ terhadap $\log(C_e)$. Pengujian difokuskan nanopartikel bertemperatur kalsinasi $600^\circ C$ sebanyak 10 mg dengan memvariasikan volume metilen biru 20 – 50 ml dan waktu kontak 3 – 120 menit. Hasil pemetaan grafik isoterm adsorpsi *Langmuir* dan *Freundlich* ditunjukkan pada **Gambar 7**.

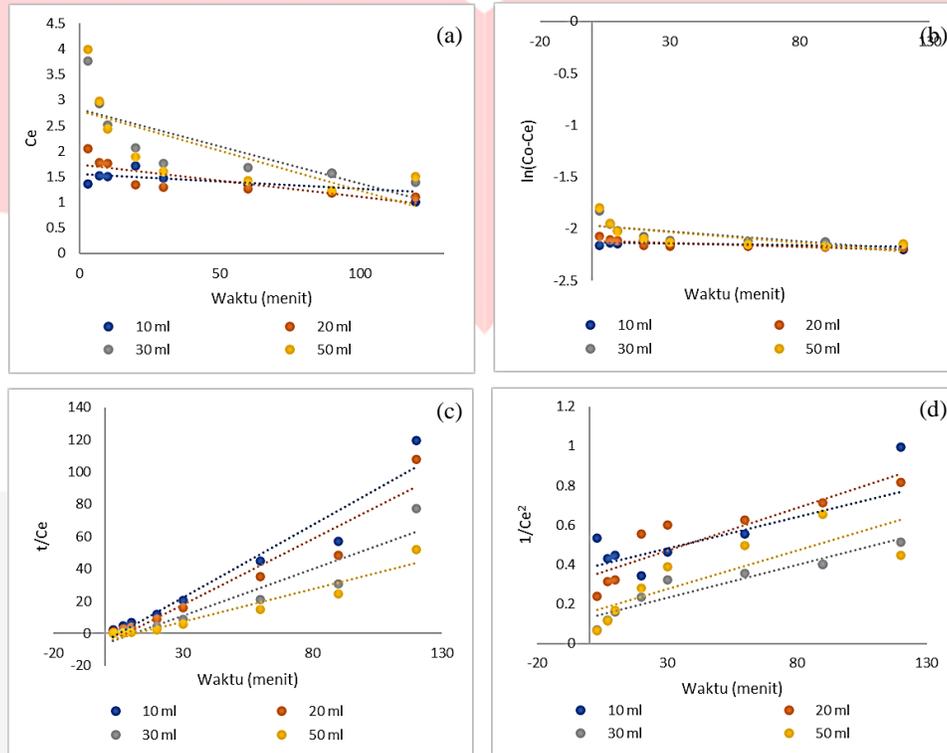


Gambar 7. (a) Grafik Isoterm Adsorpsi Langmuir, (b) Grafik Isoterm Adsorpsi Freundlich

Dari persamaan linear isoterm adsorpsi *Langmuir* nanopartikel ZrO_2 yang dikalsinasi dengan suhu $600^\circ C$ terhadap metilen biru 10 ppm variasi volume memiliki nilai $R^2 = 0.8615$ sedangkan pada persamaan linear isoterm adsorpsi *Freundlich* memiliki nilai $R^2 = 0.9195$. Dari nilai R^2 tersebut, isoterm adsorpsi *Freundlich* yang lebih tinggi dibandingkan nilai R^2 isoterm adsorpsi *Langmuir* hal ini menunjukkan bahwa persamaan isoterm adsorpsi *Freundlich* lebih sesuai pada penelitian ini yang menunjukkan bahwa proses adsorpsi didominasi oleh adsorpsi *multilayer*. Pada isoterm adsorpsi *Freundlich* diperoleh parameter seperti, k_F menunjukkan konstanta *Freundlich*. nanopartikel ZrO_2 bertemperatur kalsinasi $600^\circ C$ yaitu sebesar 10.201.

3.5. Kinetika Adsorpsi ZrO₂

Kinetika adsorpsi yang terjadi selama proses adsorpsi dapat dipelajari dengan menghubungkan data perubahan konsentrasi terhadap waktu kontak yaitu dengan model kinetika orde 0, 1, 2, dan 3. Dari keempat model kinetika diolah menggunakan data yang sudah didapatkan. Hasil pemetaan grafik ditunjukkan pada **Gambar 8 (a)-(d)**. Dari pemetaan tersebut, nilai konstanta orde pada nanopartikel ZrO₂ yang dikalsinasi dengan temperatur 600°C dapat diringkas pada **Tabel 1**.



Gambar 8. Grafik Model Kinetika Adsorpsi Nanopartikel ZrO₂ dengan variasi volume. a) Orde 0, b) Orde 1, c) Orde 2, dan d) Orde 3

Tabel 1. Tabel Parameter Kinetika Adsorpsi

Model		10 ml	20 ml	30 ml	50 ml
Orde 0 $Ce = -k_0t + C_0$	k_0	0.00286	0.00636	0.01455	0.01570
	R^2	0.3503	0.6488	0.6034	0.5089
Orde 1 $\ln(Ce - C_0) = -k_1t \ln C_0$	k_1	0.00033	0.00075	0.00191	0.00207
	R^2	0.3436	0.639	0.5672	0.4781
Orde 2 $\frac{1}{Ce} - \frac{1}{C_0} = k_2t$	k_2	0.89919	0.81165	0.57514	0.40421
	R^2	0.9384	0.9223	0.8899	0.9312
Orde 3 $\frac{1}{Ce^2} = 2k_3t + \frac{1}{C_0^2}$	k_3	0.00158	0.00217	0.00167	0.00195
	R^2	0.4561	0.8135	0.8917	0.6733

Berdasarkan nilai R^2 yang mendekati 1, model kinetika adsorpsi orde 2 lebih sesuai untuk menunjukkan kinetika adsorpsi zirkonia terhadap metilen biru dengan volume 10 ml, 20 ml, dan 30 ml. Diantara keempat variasi volume metilen biru, volume 30 ml lebih akurasi dilihat dari nilai R^2 yang menunjukkan kesesuaiannya dengan model kinetika adsorpsi orde 3.

Kinetika adsorpsi orde 0 menunjukkan bahwa konsentrasi tidak memengaruhi laju reaksi, dan orde 1, 2, dan 3 menunjukkan bahwa konsentrasi memengaruhi laju reaksi. Dari pemetaan data analisis didapat konstanta laju reaksi nanopartikel ZrO₂ bertemperatur kalsinasi 600°C terhadap metilen biru 10 ppm volume 10 ml; 20 ml; 30 ml; dan 50 ml berturut-turut adalah 0.89919; 0.81165; 0.00167; dan 0.40421. Kinetika adsorpsi dipengaruhi oleh faktor fisik adsorben dan keadaan adsorbat. Semakin besar luas permukaan suatu adsorben, jumlah yang dapat diserap akan

semakin banyak, begitu juga sebaliknya. Semakin kecil diameter partikel adsorben juga akan meningkatkan laju adsorpsi karena hal itu akan memperkecil lintasan saat berdifusi ke pori-pori adsorben [25].

4. Kesimpulan

- a. Nanopartikel ZrO_2 berhasil disintesis menggunakan metode presipitasi dengan temperatur kalsinasi $600^\circ C$. Nanopartikel ZrO_2 memiliki struktur kristal tetragonal dengan ukuran kristal sebesar 16.6 nm yang dihitung menggunakan persamaan Debye Scherrer dan memiliki luas permukaan sebesar $139.006 \text{ m}^2/\text{g}$ dengan ukuran partikel sebesar 7.1 nm.
- b. Melalui penelitian ini, dapat diketahui bahwa nanopartikel ZrO_2 dapat digunakan sebagai adsorben metilen biru dengan kemampuan adsorpsi yang dipengaruhi oleh temperatur kalsinasi.
- c. Dari analisis model isoterm, nanopartikel ZrO_2 lebih mengikuti isoterm adsorpsi Freundlich dengan R^2 sebesar 0.92 yang menunjukkan bahwa proses adsorpsi didominasi oleh adsorpsi *multilayer*.
- d. Analisis model kinetika adsorpsi dilakukan, nanopartikel ZrO_2 menunjukkan adanya pengaruh konsentrasi terhadap waktu dengan model kinetika adsorpsi orde 2 yang memiliki nilai kolerasi R^2 yang paling mendekati 1 pada volume 10 ml, 20 ml, dan 50 ml. Nilai konstanta laju reaksi terbesar pada volume 10 ml sebesar 0.89919.

Daftar Pustaka

- [1] M. Alfiyani, "Pengawasan zirkon di Indonesia," in *Prosiding Seminar Nasional Teknologi Pengelolaan Limbah XIV*, 2013, pp. 145–150.
- [2] Musyarofah, N. D. Lestari, R. Nurlaila, N. F. Muwqaqor, Triwikantoro, and S. Pratapa, "Synthesis of high-purity zircon, zirconia, and silica nanopowders from local zircon sand," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 6, pp. 6639–6647, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.12.152.
- [3] C. Yamagata, J. B. Andrade, V. Ussui, N. B. Lima, and J. O. A. Paschoal, "High purity zirconia and silica powders via wet process: Alkali fusion of zircon sand," *Mater. Sci. Forum*, vol. 591–593, pp. 771–776, 2008, doi: 10.4028/www.scientific.net/msf.591-593.771.
- [4] R. Liu, J. Qu, J. Song, T. Qi, and A. Du, "Analysis of water leaching and transition processes in zirconium oxychloride octahydrate production," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 1 PART B, pp. 1431–1438, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.026.
- [5] R. J. F. Da Silva, A. J. B. Dutra, and J. C. Afonso, "Alkali fusion followed by a two-step leaching of a Brazilian zircon concentrate," *Hydrometallurgy*, vol. 117–118, pp. 93–100, 2012, doi: 10.1016/j.hydromet.2012.02.011.
- [6] Dani Gustaman Syarif and Djoko Hadi Prajitno, "Characteristics of Water-ZrO₂ Nanofluid Made from Solgel Synthesized ZrO₂ Nanoparticle Utilizing Local Zircon," *J. Mater. Sci. Eng. B*, vol. 3, no. 2, 2013, doi: 10.17265/2161-6221/2013.02.007.
- [7] Ardiansyah, "Ekstraksi Zirconia dari Pasir Zircon dengan Metode Mechanical Activation," Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah, Jakarta, 2011.
- [8] C. V. Reddy, B. Babu, I. N. Reddy, and J. Shim, "Synthesis and characterization of pure tetragonal ZrO₂ nanoparticles with enhanced photocatalytic activity," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 6, pp. 6940–6948, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.01.123.
- [9] Y. Zhao, Y. Zhang, J. Li, and X. Du, "Solvothermal synthesis of visible-light-active N-modified ZrO₂ nanoparticles," *Mater. Lett.*, vol. 130, pp. 139–142, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.05.093.
- [10] I. Syauqiah, M. Amalia, and H. A. Kartini, "Analisis Variasi Waktu dan Kecepatan Pengaduk pada Proses Adsorpsi Limbah Logam Berat dengan Arang Aktif," *INFO Tek.*, vol. 12, no. 1, pp. 11–20, 2011.
- [11] P. Primandini, A. N. Hasanah, W. A. A., E. Budianto, and Sudirman, "Pengaruh Suhu Kalsinasi terhadap Kemampuan Adsorpsi Toksin pada Kaolin untuk Penyakit Diare," *J. Sains Mater. Indones.*, vol. 13, no. 3, pp.

230–235, 2012.

- [12] I. S. Hardyanti, I. Nurani, D. S. Hardjono HP, E. Apriliani, and E. A. P. Wibowo, “Pemanfaatan Silika (SiO_2) dan Bentonit sebagai Adsorben Logam Berat Fe pada Limbah Batik,” *JST (Jurnal Sains Ter.)*, vol. 3, no. 2, 2017, doi: 10.32487/jst.v3i2.257.
- [13] A. S. Keiteb, E. Saion, A. Zakaria, and N. Soltani, “Structural and Optical Properties of Zirconia Nanoparticles by Thermal Treatment Synthesis,” *J. Nanomater.*, vol. 2016, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1155/2016/1913609.
- [14] D. G. Syarif, “Characteristics of Water-ZrO₂ Nanofluids with Different pH Utilizing Local ZrO₂ Nanoparticle Prepared by Precipitation Method,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 896, pp. 163–167, Feb. 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.896.163.
- [15] L. Pawłowski and P. Blanchart, *Industrial Chemistry of Oxides for Emerging Applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd, 2018.
- [16] A. A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,” *Crit. Rev. Anal. Chem.*, vol. 45, no. 4, pp. 289–299, 2015, doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [17] J. Pang, F. Fu, Z. Ding, J. Lu, N. Li, and B. Tang, “Adsorption behaviors of methylene blue from aqueous solution on mesoporous birnessite,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 77, pp. 168–176, 2017, doi: 10.1016/j.jtice.2017.04.041.
- [18] E. Wibowo, M. Rokhmat, Sutisna, Khairurrijal, and M. Abdullah, “Reduction of seawater salinity by natural zeolite (Clinoptilolite): Adsorption isotherms, thermodynamics and kinetics,” *Desalination*, vol. 409, pp. 146–156, May 2017, doi: 10.1016/j.desal.2017.01.026.
- [19] Paryanto, M. F. Arsyad, and M. F. I. Aji, “Penentuan Nilai Kesetimbangan Adsorpsi Zat Warna Alami Kulit Mahoni ke dalam Kain dengan Proses Batch,” *Inov. Tek. Kim.*, vol. 3, no. 2, pp. 1–7, 2018.
- [20] E. Mikrianto, R. Yunus, G. Wahyuliani, N. Qomariah, and R. Amin, “Ekstraksi Zirkon (ZrO_2) Dari Pasir Zirkon Katingan Sebagai Prekursor Sintesis Oksida Pirovskit SrZrO_3 ,” *Pros. Seminar Nas. Lingkung. Lahan Basah*, vol. 3, no. April, pp. 321–327, 2018.
- [21] D. Sudjoko and T. Triyono, “Peningkatan Kualitas Zirkonia Hasil Olah Pasir Zirkon,” *GANENDRA Maj. IPTEK Nukl.*, vol. 11, no. 1, pp. 11–16, 2008, doi: 10.17146/gnd.2008.11.1.134.
- [22] V. G. Deshmane and Y. G. Adewuyi, “Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO_2): Effects of different process parameters,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 148, no. 1, pp. 88–100, 2012, doi: 10.1016/j.micromeso.2011.07.012.
- [23] A. Kurniawan, M. Nizar, M. Rijal, R. Bagas, and W. Setyarsih, “Studi Pengaruh Variasi Suhu Kalsinasi terhadap Kekerasan Bentuk Morfologi, dan Analisis Porositas Nanokomposit CaO/SiO_2 untuk Aplikasi Bahan Biomaterial,” *J. Pendidik. Fis. dan Apl.*, vol. 4, no. 2, pp. 22–26, 2014.
- [24] Y. Su, H. Cui, Q. Li, S. Gao, and J. K. Shang, “Strong adsorption of phosphate by amorphous zirconium oxide nanoparticles,” *Water Res.*, vol. 47, no. 14, pp. 5018–5026, 2013, doi: 10.1016/j.watres.2013.05.044.
- [25] A. Putranto and S. Angelina, “Pemodelan Perpindahan Massa Adsorpsi Zat Warna pada Florisil dan Silica Gel dengan Homogeneous and Heterogeneous Surface Diffusion Model,” 2014.