

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Kegiatan industri merupakan salah satu penunjang penting dalam meningkatkan pertumbuhan ekonomi yang diharapkan dapat meningkatkan taraf hidup manusia. Hal ini sejalan dengan data Badan Pusat Statistik (2023), jumlah kegiatan industri pengolahan besar dan sedang di Indonesia dengan total kumulatif mencapai 30.788. Namun kegiatan industri memiliki dampak negatif, seperti pencemaran lingkungan dan menghasilkan limbah yang mengandung logam berat (Supratini, 2002). Logam berat yang dihasilkan limbah hasil industri dapat masuk ke dalam siklus hidup. Efek yang merugikan umumnya bergantung pada jenis dan konsentrasi logam berat (Buaisha et al., 2020). Keberadaan logam berat ini dapat menyebabkan bahaya kesehatan yang mengakibatkan kanker, kerusakan organ tubuh, dan gangguan sistem saraf (Oladimeji et al., 2024). Logam berat yang paling sering ditemukan dalam limbah industri adalah tembaga (Cu), merkuri (Hg), seng (Zn), timbal (Pb), kadmium (Cd), besi (Fe), kromium (Cr), kobalt (Co), dan nikel (Ni) (Buaisha et al., 2020).

Logam seng (Zn) merupakan logam transisi kedua yang paling melimpah di dalam organisme setelah besi (Fe) dengan nomor atom 30 dan menjadi unsur paling melimpah ke 23 di bumi yang memiliki lima isotop stabil (Broadley et al., 2006). Penyebaran Zn di lingkungan cukup luas, dapat ditemukan dalam air, udara, dan organisme hidup. Logam Zn memiliki banyak fungsi karena merupakan unsur esensial yang dibutuhkan oleh tubuh dan berperan sebagai aktivitas insulin dan pembantu enzim, seperti pada hati, ginjal, otot, dan pankreas (Tolcin, 2008). Logam Zn merupakan unsur esensial yang dibutuhkan manusia dalam jumlah kecil. Logam Zn dapat menyebabkan kram perut, mual, muntah, anemia, atau bahkan kematian apabila melebihi ambang batas (Farsi et al., 2020). Ambang batas dari logam Zn yang sudah ditetapkan dalam PP No. 82 tahun 2001 yaitu 0,05 mg/L (Darmayanti et al., 2012). Kekurangan Zn akan memengaruhi berbagai jenis sel kekebalan yang terlibat dalam kekebalan bawaan dan adaptif. Logam ini adalah mineral antioksidan penting untuk mencegah pembentukan dan respon reaktif radikal bebas karena ketidakstabilan atom yang mengandung satu atau lebih elektron tidak berpasangan yang dapat merusak sel dan akan perkembangan penyakit kronis dan degeneratif (Pae dkk., 2012).

Beberapa metode yang dapat digunakan untuk menurunkan konsentrasi ion logam berat dalam limbah industri adalah elektrodialisis (Mohammadi et al., 2005), adsorpsi (Rahmi dan Sajidah, 2017), pertukaran ion (Wahyusi et al., 2019), biosorpsi (Ratnawati et al., 2011), pengendapan kimiawi (Pohl, 2020), filtrasi membran (Hajdu et al., 2012), dan reduksi/oksidasi elektrokimia (Chen et al., 2013). Menurut Arora (2019) dan Efendi et al. (2021), adsorpsi adalah metode yang efektif dalam mengurangi ion logam berat karena banyak penelitian telah menunjukkan bahwa adsorpsi memiliki kapasitas yang tinggi dengan biaya yang rendah dan

pengoperasian yang mudah. Selain itu, tidak mengakibatkan dampak buruk bagi lingkungan.

Adsorpsi merupakan fenomena permukaan media padat dimana zat berupa cairan atau gas tertarik ke permukaan padat melalui ikatan kimia atau proses fisika. Adsorpsi sangat bergantung pada adsorben, sehingga adsorben harus memiliki kapasitas adsorpsi dan kinetika yang baik (Al-Ghouthi dan Da'ana, 2020). Adsorpsi terdiri atas adsorpsi kimia atau adsorpsi fisika yang bergantung pada kekuatan interaksi antara adsorbat dan adsorben (Sims et al., 2019).

Beberapa penelitian telah dilakukan dengan menggunakan beberapa jenis adsorben diantaranya adalah karbon aktif dan biosorben biomassa dalam mengadsorpsi ion Zn(II). Penelitian oleh Cheronno et al. (2021) menggunakan karbon aktif sebagai adsorben ion Zn(II) dengan hasil jumlah ion Zn(II) yang diadsorpsi sebesar 4,99 mg/g. Penelitian lainnya dilakukan oleh Anggrenistia et al. (2015) yang menggunakan biomassa *Chlorella* sp. terimobilisasi silika gel sebagai adsorben ion Zn(II). Hasil penelitian menunjukkan bahwa jumlah ion Zn(II) yang diadsorpsi adalah sebesar 9,332 mg/g. Selain itu, Atminingtyas et al. (2016) memanfaatkan arang aktif kulit pisang sebagai adsorben untuk menurunkan konsentrasi ion Zn(II) dengan kapasitas adsorpsi sebesar 1,73 mg/g.

Hasil adsorpsi oleh suatu adsorben biasanya dipengaruhi oleh karakteristik adsorben yang digunakan seperti luas permukaan atau ukuran pori adsorben (Wijayanti et al., 2018). Kebanyakan adsorben adalah bahan-bahan yang sangat berpori dan adsorpsi berlangsung terutama pada dinding pori-pori atau pada letak-letak tertentu di dalam partikel adsorben (Rahmi dan Sajidah, 2017). Material berpori seperti karbon aktif dan zeolit memiliki struktur pori yang kompleks dan ukuran heterogen (Wibowo et al., 2004). Material berpori dapat diklasifikasikan menjadi tiga, yaitu material mikropori, mesopori, dan makropori. Untuk material mikropori, seluruh volume yang dapat diakses dapat dianggap sebagai ruang adsorpsi (Everett dan Koopal, 2001).

Zeolit banyak dimanfaatkan sebagai adsorben karena memiliki luas permukaan yang besar, bentuk struktur kristal berpori, harga yang terjangkau, stabilitas termal yang tinggi, dan tersusun oleh kerangka silika-alumina (Simbolon dan Siti, 2023). Selain itu, zeolit memiliki kinerja pertukaran ion yang baik, luas permukaan spesifik yang tinggi, dan volume pori yang tinggi karena struktur pori yang unik (Abdelwahab dan Thabet, 2023). Zeolit pada umumnya dapat diaktivasi melalui proses kimia dan fisika, hal ini bertujuan untuk meningkatkan sisi aktif sehingga dapat mengoptimalkan kinerja zeolit (Suryani dan Candra, 2021). Zeolit dapat disintesis dari mineral alam dengan menggunakan metode hidrotermal untuk meningkatkan kemurnian dan kristalinitasnya (Wustoni et al., 2011).

Berdasarkan hal tersebut, zeolit dapat dijadikan sebagai adsorben ion Zn(II). Hal ini sejalan dengan penelitian yang dilakukan oleh Wang et al. (2018) yang menggunakan zeolit alam sebagai adsorben ion Zn(II) dengan kapasitas adsorpsi sebesar 9 mg/g. Selain itu, Faustino et al. (2024) menggunakan zeolit alam Filipina sebagai adsorben ion Zn(II) dengan kapasitas adsorpsi sebesar 6,231 mg/g. Penelitian lainnya dilakukan oleh Hasan et al. (2023) dengan menggunakan

adsorben zeolit alam untuk mengadsorpsi ion Zn(II) dengan kapasitas adsorpsi sebesar 88,86 mg/L. Penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa zeolit memiliki kapasitas adsorpsi yang besar sehingga sangat potensial untuk dimanfaatkan sebagai adsorben dalam mengatasi permasalahan pencemaran ion logam seng di lingkungan.

Berdasarkan uraian di atas, maka penelitian mengenai adsorpsi ion Zn(II) dilakukan dengan memanfaatkan mineral alam sebagai bahan baku untuk aktivasi zeolit. Adsorpsi dilakukan sebagai fungsi waktu dan konsentrasi. Isoterm adsorpsi dipelajari menggunakan model Langmuir, Freundlich, dan Sips.

## **1.2 Rumusan Masalah**

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. bagaimana hasil karakterisasi zeolit dari mineral alam?
2. berapakah kondisi optimum (pH dan waktu kontak) adsorpsi ion Zn(II) oleh zeolit?
3. isoterm apakah yang berlaku pada adsorpsi ion Zn(II) oleh zeolit?
4. berapakah kapasitas adsorpsi ion Zn(II) oleh zeolit?
5. bagaimana peranan gugus fungsi ada zeolit dapat mempengaruhi proses adsorpsi ion Zn(II)?

## **1.3 Tujuan Penelitian**

Tujuan yang akan dicapai pada penelitian ini sebagai berikut:

1. menganalisis hasil karakterisasi zeolit dari mineral alam,
2. menetapkan kondisi optimum (pH dan waktu kontak) adsorpsi ion Zn(II) oleh zeolit,
3. menentukan isoterm yang berlaku pada adsorpsi ion Zn(II) oleh zeolit,
4. menghitung kapasitas adsorpsi ion Zn(II) oleh zeolit,
5. mengkarakterisasi peranan gugus fungsi pada zeolit dalam proses adsorpsi ion Zn(II).

## **1.4 Manfaat Penelitian**

Penelitian ini dapat menjadi rujukan dalam penanganan limbah logam seng (Zn) khususnya dalam air dan diharapkan hasil data informasi tentang adsorpsi zeolit terhadap ion Zn(II) dapat berguna bagi penelitian yang akan datang.

## **BAB II**

### **METODE PENELITIAN**

#### **2.1 Bahan Penelitian**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah mineral alam Mesawa,  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  (*E.Merk*), HCl p.a (*E.Merk*), NaOH p.a (*E. Merk*),  $HNO_3$  p.a (*E.Merck*), akuabides, kertas saring Whatman No. 42 (*E.Merck*), kertas pH universal (*E.Merck*), aluminium foil, *tissue*, dan kertas label.

#### **2.2 Alat Penelitian**

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat gelas yang umum digunakan dalam laboratorium, neraca analitik (Ohaus), neraca digital, termometer, oven (Spinsofd Genlab), *jaw crusher*, lumpang alu, penyaring Buchner, pompa vakum (ABM tipe 4EK F6 3CX-4), magnetik stirrer (cole-palmer), ayakan, *hotplate stirrer* (IKA Ceramag MIDI), tanur (Barnstead Thermolyne 6000), desikator, *shaker* (Oregon-Orbital Shaker KJ-201BD), pH-meter Xingweiqiang, SSA (Buck Scientific 205), difraktometer Shimadzu 6100, spektrofotometer FTIR Prestige-21 (Shimadzu), SEM (SU3500), dan SAA (AMI-Micro).

#### **2.3 Waktu dan Tempat Penelitian**

Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Mei sampai Oktober 2024. Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Fisika, Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin; Laboratorium Kimia Analitik, Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin; Laboratorium Kimia Terpadu, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Hasanuddin; Laboratorium Analisis dan Pengolahan Bahan Galian, Departemen Teknik Geologi, Universitas Hasanuddin; dan Pusat Penelitian Nanosains dan Nanoteknologi Institut Teknologi Bandung.

#### **2.4 Prosedur Penelitian**

##### **2.4.1 Preparasi Zeolit**

Preparasi zeolit alam merujuk pada prosedur Yulianis et al. (2017) yang dimodifikasi sebagai berikut: mineral alam dibersihkan dan dikeringkan. Kemudian dihancurkan menggunakan *jaw crusher* dan diayak dengan menggunakan ayakan 200 mesh. Setelah itu dicuci dan diaduk menggunakan akuabides selama 1 jam pada suhu 70 °C, kemudian diendapkan dan disaring. Endapan yang terbentuk kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 1 jam. Aktivasi zeolit dilakukan dengan menambahkan HCl (variasi konsentrasi 0,5; 1,0; dan 1,5 M) dan dengan perbandingan berat zeolit : HCl (1:2). Campuran kemudian diaduk selama 1 jam pada suhu 70 °C lalu diendapkan, disaring, dicuci menggunakan akuabides hingga pH filtrat netral, dan dioven selama 2 jam pada suhu 105 °C. Selanjutnya dikalsinasi selama 2 jam dalam tanur pada suhu 350 °C.

#### 2.4.2 Karakterisasi Zeolit

Zeolit dapat dikarakterisasi menggunakan analisis XRD yang mana sampel (zeolit) diukur pada suhu kamar melalui instrumen difraktometer Shimadzu 6100 yang menggunakan ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) sebagai sumber radiasi dan dioperasikan pada 40 kV dan 30 mA antara  $2\theta$  berkisar 1,5 dan 10 derajat dengan kecepatan scan  $5^\circ \text{ menit}^{-1}$ , digunakan pula *divergent slit* sebesar  $1^\circ$  dan *receiving slit* sebesar 0,3 mm (Faturrahman, 2023).

Zeolit sebelum dan sesudah adsorpsi dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer FTIR Prestige-21 (Shimadzu). Sampel dikeringkan pada suhu  $100^\circ\text{C}$  kemudian digerus dengan KBr dalam mortar menggunakan perbandingan sampel : KBr (1:10). Hasil campuran dimasukkan ke dalam tempat khusus berbentuk bulat untuk dijadikan pelet kemudian divakumkan untuk melepas air. Campuran dipress beberapa saat pada tekanan 72 Torr (8 hingga 20 ton per satuan luas) untuk menghasilkan bulatan tipis. Spektrum direkam pada bilangan gelombang  $4.000\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$  dengan resolusi  $4 \text{ cm}^{-1}$  dan jumlah scan 200 (Faturrahman, 2023).

Selanjutnya, zeolit dapat dikarakterisasi dengan menggunakan SEM (SU3500). Sampel diletakkan pada *holder* (stub) dengan menggunakan selotip khusus yang mengandung karbon. Kemudian dilakukan pengamatan dengan pemotretan menggunakan SEM. Selain itu, digunakan juga SAA (AMI-Micro) untuk mengetahui distribusi pori dan luas permukaan dari zeolit dengan menggunakan isoterm adsorpsi/desorpsi nitrogen. Analisis menggunakan SAA merujuk pada prosedur Dilo (2023) yang dimodifikasi dimana semua sampel zeolit yang telah diaktivasi dilakukan proses *degassing* pada suhu  $400^\circ\text{C}$  selama 5 jam sebelum dilakukan analisis adsorpsi/desorpsi  $\text{N}_2$ . Luas permukaan dihitung dengan menggunakan metode Brunauer Emmet-Teller (BET) dan distribusi pori menggunakan metode Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

#### 2.4.3 Pembuatan Larutan Induk Zn 1000 mg/L (SNI, 2009)

Padatan  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ditimbang sebanyak 4,4 g, kemudian dilarutkan dan diencerkan dengan menggunakan  $\text{HNO}_3$  0,01 N dalam labu ukur volume 1000 mL hingga tanda batas.

#### 2.4.4 Penentuan Larutan Baku Zn 100 mg/L

Pembuatan larutan baku 100 mg/L merujuk pada prosedur Kunsah et al. (2021) yang dimodifikasi yang dilakukan dengan cara larutan induk ion  $\text{Zn(II)}$  1000 mg/L dipipet sebanyak 50 mL, kemudian ditambahkan dengan  $\text{HNO}_3$  0,01 N dalam labu ukur volume 500 mL hingga tanda batas.

#### 2.4.5 Penentuan Kurva Kalibrasi Larutan Standar Zn

Pembuatan larutan standar merujuk pada prosedur Kunsah et al. (2021) yang dimodifikasi dengan mengencerkan larutan baku ion  $\text{Zn(II)}$  100 mg/L menjadi larutan dengan konsentrasi 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; dan 3,0 mg/L ke dalam labu ukur 50 mL. Blanko yang digunakan adalah  $\text{HNO}_3$  0,01 N, karena dalam proses pelarutan

ZnSo<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O pelarut yang digunakan adalah HNO<sub>3</sub> 0,01 N. Larutan tersebut diukur absorbansinya menggunakan SSA pada panjang gelombang 213,9 nm.

#### 2.4.6 Penentuan Waktu Optimum Adsorpsi

Penentuan waktu optimum adsorpsi ion Zn(II) ini merujuk pada prosedur Fatma et al. (2019) yang dimodifikasi sebagai berikut: zeolit ditimbang sebanyak 0,2 g ke dalam Erlenmeyer. Kemudian ditambahkan dengan 50 mL ion Zn(II) konsentrasi 5 mg/L. Lalu campuran diaduk menggunakan *shaker* dengan variasi waktu 5, 10, 30, 60, dan 90 menit. Setelah itu larutan disaring dan filtratnya dianalisis menggunakan SSA. Waktu optimum adalah waktu dimana jumlah ion yang diadsorpsi ( $C_{ads}$ ) terbesar.

#### 2.4.7 Penentuan pH Optimum Adsorpsi

Penentuan pH optimum adsorpsi ion Zn(II) ini merujuk pada prosedur Suryaningrat (2017) yang dimodifikasi sebagai berikut: zeolit ditimbang sebanyak 0,2 g ke dalam Erlenmeyer, kemudian dilarutkan dengan 50 mL larutan Zn konsentrasi 5 mg/L. Setelah itu, campuran larutan diaduk menggunakan *shaker* selama waktu optimum dengan variasi pH 2, 3, 4, 5, 6, dan 7. Campuran tersebut disaring menggunakan kertas saring Whatman No. 42. Absorbansi filtrat diukur dengan menggunakan SSA. Penentuan pH optimum adsorpsi adalah pH dimana konsentrasi teradsorpsi ( $C_{ads}$ ) terbesar.

#### 2.4.8 Penentuan Kapasitas Adsorpsi

Penentuan kapasitas optimum adsorpsi ion Zn(II) ini merujuk pada prosedur Nahru (2019) yang dimodifikasi sebagai berikut: larutan Zn sebanyak 50 mL dengan konsentrasi 5, 10, 20, 40, 60, dan 100 mg/L dimasukkan ke dalam enam Erlenmeyer 100 mL yang berbeda. Kemudian ditambahkan 0,2 g zeolit pada setiap Erlenmeyer tersebut. Campuran diaduk dengan *shaker* selama waktu dan pH optimum dengan kecepatan 160 rpm. Selanjutnya, larutan disaring dengan kertas saring Whatman No. 42 dan filtratnya dianalisis menggunakan SSA.

Berdasarkan Liu dan Lian (2019), jumlah ion logam Zn(II) yang diadsorpsi oleh zeolit dihitung dari perbedaan kadar awal sebelum dan sesudah proses adsorpsi dengan zeolit dengan menggunakan persamaan (1):

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

keterangan:

$q_e$  = kapasitas adsorpsi yang diadsorpsi pada kesetimbangan (mg/g)

$C_0$  = konsentrasi zeolit awal (mg/L)

$C_e$  = konsentrasi kestimbangan (mg/L)

$V$  = volume larutan (L)

$m$  = massa adsorben (g)

Isoterm adsorpsi dapat ditentukan menggunakan persamaan Langmuir dan Freundlich seperti pada persamaan (2) dan (3) dengan memplot  $\log q_e$  versus  $\log C_e$

untuk persamaan Freundlich atau  $C_e/q_e$  terhadap  $C_e$  pada persamaan Langmuir dan  $\ln C_e$  terhadap  $\ln(q_e/q_m - q_e)$  pada persamaan Sips.

Persamaan isoterm Langmuir dan bentuk liniernya dapat dituliskan sebagai persamaan (2):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2)$$

dimana  $C_e$  adalah konsentrasi kesetimbangan adsorbat (mg/L),  $q_e$  adalah kapasitas adsorpsi yang diadsorpsi (mg/g),  $q_m$  adalah kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g), dan  $K_L$  adalah konstanta Langmuir (Asrat et al., 2021).

Menurut Perwitasari et al. (2021) dan Chiban et al. (2011), persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dan bentuk linearnya dapat dituliskan sebagai persamaan (3):

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n_f} \log C_e \quad (3)$$

dimana  $K_f$  adalah konstanta Freundlich; dan  $n_f$  adalah eksponen Freundlich.  $K_f$  dan  $n$  merupakan konstanta yang bergantung pada karakteristik adsorben dan zat terlarut serta heterogenitas situs adsorben (Perwitasari et al., 2011).

Persamaan isoterm Sips dan bentuk liniernya dapat dituliskan sebagai persamaan (4):

$$\ln \frac{q_e}{q_m - q_e} = \ln K_s + \frac{1}{n_s} \ln C_e \quad (4)$$

dimana  $K_s$  (L/mg) merupakan konstanta kesetimbangan persamaan Sips dan  $q_{ms}$  (mg/g) adalah kapasitas adsorpsi maksimum Sips. Model isoterm Sips dicirikan oleh faktor heterogenitas ( $n_s$ ) dan secara khusus ketika  $n = 1$ , persamaan isoterm Sips tereduksi menjadi persamaan Langmuir dan ini mengimplikasikan proses adsorpsi yang homogen (Zulfikar dan Setiyanto, 2013).