

## Adsorpsi Ion Logam Kromium Heksavalen Cr (VI) Dalam Larutan Menggunakan Manganese Oxide Coated Zeolite (MOCZ)

*Nabila Athiyatul Maula\*, Malikhatul hidayah, Zidni Azizati*

Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Walisongo Semarang

\*Email: [maula.nabiela@gmail.com](mailto:maula.nabiela@gmail.com)

### Abstrak

Sumber utama pencemaran air dapat berasal dari limbah domestik, industri, pertanian maupun limbah radioaktif yang mengandung berbagai logam beracun dan non-biodegradable seperti Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Cd dll yang dapat terakumulasi dalam organisme hidup dan menyebabkan berbagai macam gangguan penyakit. Ion kromium heksavalen menjadi karsinogen golongan 1 yang diklasifikasikan dengan mekanisme kompleks multipel yang menjadi pemicu perkembangan kanker, Peningkatan tingkat stres oksidatif, kerusakan kromosom, dan pembentukan adduksi DNA. Salah satu metode yang dapat digunakan untuk menyisihkan logam berat seperti Cr adalah menggunakan metode adsorpsi melalui zeolit berlapis oksida mangan. Berdasarkan penelitian yang dilakukan kapasitas adsorpsi terbaik MOCZ pada penyerapan ion logam  $Cr^{6+}$  diperoleh pada pH 2 dengan waktu kontak 60 menit dengan nilai  $q_e = 0,72756$  mg/g mengikuti persamaan pseudo orde dua. Secara keseluruhan MOCZ cukup baik dalam mengadsorpsi ion logam Cr.

**Kata Kunci :** ion logam  $Cr^{6+}$ ; adsorpsi; MOCZ

### Abstract

*The main sources of water pollution can come from domestic, industrial, agricultural and radioactive waste containing various toxic and non-biodegradable metals such as Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Cd etc, can accumulate in living organisms and cause various kinds of diseases. Chromium Hexavalent ions become group 1 carcinogens which are classified by multiple complex mechanisms that trigger the development of cancer, increasing levels of oxidative stress, chromosomal damage, and the formation of DNA adduction. One method to remove heavy metals such as Cr is to use adsorption methods through manganese oxide coated zeolites (MOCZ). In this research, the best adsorption capacity of MOCZ on the absorption of  $Cr^{6+}$  ion was obtained at pH 2 with a contact time of 60 minutes with a value of  $q_e = 0.72756$  mg/g following the second order pseudo equation. MOCZ is good in adsorbing  $Cr^{6+}$  ions*

*Keyword: metal ion  $Cr^{6+}$ ; adsorption; MOCZ*

## Pendahuluan

Perkembangan industri yang cepat dan luas tentu akan menghasilkan limbah industri sebagai hasil samping, salah satunya adalah meningkatnya jumlah logam di lingkungan. Konsentrasi logam yang melebihi ambang batas tentu mengkhawatirkan karena toksisitas logam berat telah terbukti menjadi ancaman utama dan ada beberapa risiko kesehatan yang mengintai. Kromium (Cr) adalah logam yang ditemukan secara alami di kerak bumi dalam bentuk bijih kromit. Kromium memiliki bilangan oksidasi yang bervariasi mulai dari Cr (II) ke Cr (VI) (Jobby dkk., 2018). Ion kromium heksavalen biasa ditemukan dalam limbah industri elektroplating, penyamakan kulit, semen, penambangan, tekstil, pupuk dan fotografi (Khare dkk., 2018). Kromium heksavalen Cr (VI) menjadi karsinogen golongan 1 yang diklasifikasikan dengan mekanisme kompleks multipel yang menjadi pemicu perkembangan kanker (DesMarias & Costa, 2019).

Zeolit adalah padatan kristal mikroporous dengan struktur yang terdefinisi dengan baik. Umumnya mengandung silikon, aluminium dan oksigen dalam kerangka ataupun kation, air dan molekul lain di dalam pori-pori mereka (Nouh, 2015). Afinitas yang kuat dari zeolit pada unsur-unsur beracun dan berbahaya menjadikan zeolit sebagai adsorben atau penukar ion untuk pemurnian limbah cair (Nouh, 2015). Meskipun zeolit memiliki aplikasi yang luas, zeolit alam memiliki keterbatasan karena pengotor yang tidak diinginkan dalam strukturnya, dan sifat-sifatnya yang tidak dioptimalkan oleh alam (Nurliati dkk., 2015). Beberapa teknik telah digunakan untuk meningkatkan aksesibilitas situs aktif zeolit yang terletak di dalam kristal zeolit. Salah satu pendekatan yang paling umum untuk meningkatkan aksesibilitas situs aktif untuk bereaksi molekul adalah desain zeolit hirarkis melalui dealuminasi dan desilikasi

(Peron dkk., 2019). Kombinasi teknik dealuminasi dan desilikasi telah digunakan untuk memodifikasi zeolit, dealuminasi dan desilikasi dapat digunakan sebagai metode pelengkap untuk mengontrol keasaman zeolit, untuk menciptakan porositas dan untuk meningkatkan sifat transportasi pada zeolit (Peron dkk., 2019).

Beberapa metode telah diterapkan untuk meningkatkan performa adsorpsi dari zeolit (kapasitas adsorpsi, kekuatan mekanik, dan ketahanan terhadap lingkungan kimia), yakni dengan memodifikasi zeolit baik dengan reaksi fisika maupun reaksi kimia salah satunya adalah dengan pelapisan oksida mangan terhadap zeolit. Pelapisan oksida mangan ke permukaan zeolit dikembangkan dalam hal ini untuk mengatasi masalah menggunakan oksida mangan murni dan untuk meningkatkan efisiensi penghapusan ion logam oleh zeolit (Nouh, 2015).

Pada penelitian ini akan dikaji kapasitas adsorpsi dan kajian kinetika dari zeolit (hasil dealuminasi-desilikasi) yang disalut dengan oksida mangan atau MOCZ (*Manganese oxide-coated sand*) untuk logam kromium (Cr).

## Metode

### Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan adalah desikator, oven, peralatan gelas, ayakan (ukuran seragam), pH universal, pengaduk magnet, kertas saring, kertas saring whatman, *heating mantle*, *centrifuge*, *hot plate stirrer*, peralatan refluks, timbangan analitik. Peralatan instrumen meliputi, spektrofotometer serapan atom (AAS) dan *X-Ray Diffraction* (XRD).

Adapun bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah zeolit alam, NaCl, HCl 37,5 %, KMnO<sub>4</sub>, Cr (VI), HCl, HCl, NaOH, AgNO<sub>3</sub> dan aquades.

### Prosedur Kerja

Sebanyak 60 gram zeolit terlebih dahulu disuspensikan dalam 1000 mL larutan NaCl

1M selama 24 jam. Zeolit kemudian disaring untuk memisahkan dari filtratnya dan langkah selanjutnya adalah dilakukan pencucian dengan air deionisasi. Na-Zeolit yang terbentuk kemudian di keringkan menggunakan oven pada suhu 100 °C selama 24 jam.

Proses dealuminasi dimulai dengan melakukan pengadukan Na-Zeolit dalam HCl 0,6 M (10 g zeolit / 100 mL larutan) menggunakan magnetic stirrer pada suhu 100 °C selama 2 jam (dalam kondisi reflux). Setelah itu proses desilikasi dilakukan dengan melakukan pengadukan terhadap zeolit dalam NaOH 0,2 M (3,3 g zeolit / 100 mL larutan) menggunakan magnetic stirrer pada suhu 65°C selama 30 menit.

Na-Zeolit termodifikasi yang akan digunakan terlebih dahulu di ayak untuk menyeragamkan ukurannya kemudian dicuci menggunakan air deionisasi. Pertukaran ion pada zeolit ditingkatkan dengan cara menambahkan larutan KMnO<sub>4</sub> 0,5 M yang mendidih dalam gelas beaker yang di dalamnya terisi zeolit. HCl 37,5% ditambahkan dengan cara diteteskan secara perlahan. Campuran kemudian diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 1 jam. MOCZ yang sudah terbentuk selanjutnya dikeringkan menggunakan oven pada suhu 100 °C selama 24 jam dan di simpan dalam botol polypropylene.

Langkah selanjutnya adalah optimasi pH pada waktu kontak MOCZ terhadap ion Cr (VI) menggunakan AAS, yang kemudian dilakukan karakterisasi MOCZ yang disintesis menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD)

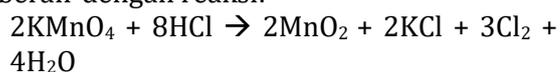
## Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini *Manganese oxide coated zeolite* (MOCZ) yang disintesis berasal dari zeolit alam yang dibeli dari Toko Kimia Indrasari kota Semarang. Kation dalam zeolit diimbangi dengan cara dikonversi menjadi ion natrium (Nurliati dkk., 2015) dengan cara disuspensikan

menggunakan larutan NaCl 1M selama 24 jam.

Na-Zeolit yang terbentuk selanjutnya dilakukan proses dealuminasi menggunakan larutan asam. Proses ini dilakukan untuk menghilangkan kerangka atom aluminium sehingga akan memodifikasi rasio Si/Al yang ada pada zeolit tanpa merusak struktur mikroporinya. Proses dealuminasi dibagi dalam 3 langkah : 1) pembentukan ikatan Al-O-Al 2) penghapusan atom Al meninggalkan celah atom dan sarang silanol 3) Pengisian ruang kosong oleh atom Si (Nurliati dkk., 2015). Proses selanjutnya adalah desilikasi menggunakan larutan alkali. Mekanisme yang terjadi pada metode ini adalah penyerangan anion hidroksida (OH<sup>-</sup>) pada gugus silanol pada permukaan zeolit yang diikuti oleh hidrolisis ikatan Si-O-Si dan Si-O-Al oleh anion hidroksida dari NaOH. Anion silikat yang terestruk menyebabkan kerangka kelebihan atom aluminium sehingga kerangka zeolit menjadi negatif, dimana kemudian akan distabilkan dengan adanya kation Na<sup>+</sup> (Oktaviani, 2012)

Langkah selanjutnya adalah *pengcoatingan* zeolit hasil dealuminasi dan desilikasi dengan oksida mangan menggunakan KMnO<sub>4</sub> dan HCl, adapun oksida mangan diendapkan dalam larutan berair dengan reaksi:

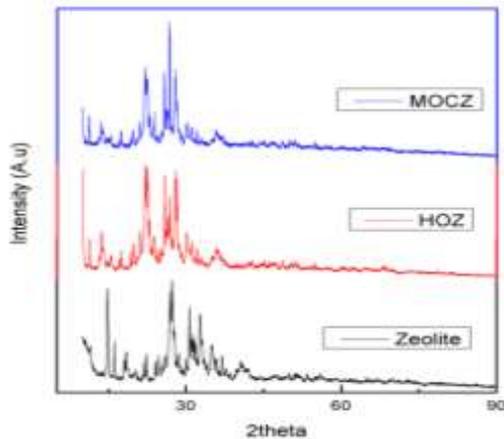


*Pengcoatingan* ini dilakukan karena oksida mangan merupakan oksida yang tidak mudah ditangani dan sangat sulit dipisahkan dari fase air karena ukuran partikelnya yang sangat halus, maka untuk mengatasi masalah menggunakan oksida mangan murni dan untuk meningkatkan efisiensi penghapusan ion logam oleh zeolit. Hasil sintesis *Manganese Oxide - Coated Zeolite* (MOCZ) yang di peroleh ditunjukkan pada gambar 1.



Gambar 1. Manganese Oxide - Coated Zeolite (MOCZ)

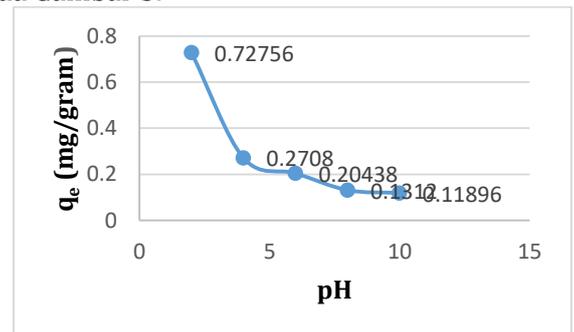
MOCZ hasil sintesis kemudian dikarakterisasi menggunakan X-Ray Diffraction (XRD). Perbandingan difraktogram XRD oleh zeolit alam, HOZ dan MOCZ dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Diftaktogram XRD Zeolit, HOZ dan MOCZ

Berdasarkan hasil yang diperoleh tidak ada perubahan signifikan pada pola XRD zeolit alam dengan zeolit HOZ (hasil dealuminasi-desilikasi), hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Nurliati pada tahun 2015 dimana struktur zeolit dipertahankan meskipun diperlakukan secara tandem asam dan basa. Sedangkan pada MOCZ terlihat adanya puncak yang tajam dan terdefinisi dengan baik yang mengindikasikan adanya kristalinitas yang relatif besar, hal tersebut sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh mohamadreza pada tahun 2014 dimana MOCZ yang disintesis memiliki kristalinitas yang tinggi.

Optimasi pH dilakukan untuk mengetahui pengaruh pH adsorbat terhadap penurunan ion logam Cr dan juga kondisi pH yang terbaik dalam penurunan ion logam Cr. Variasi pH yang dilakukan pada penelitian ini yaitu pH 2, 4, 6, 8, dan 10 dengan konsentrasi ion logam Cr (VI) sebesar 38,081 mg/L dan waktu kontak 60 menit. Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan diperoleh data penurunan ion logam Cr (VI) pada optimasi pH ditunjukkan pada Gambar 3.

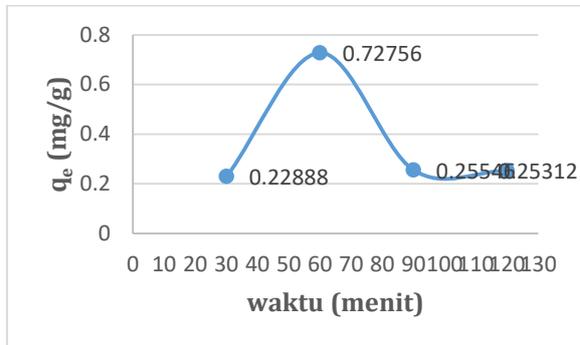


Gambar 3. Grafik pengaruh pH terhadap kapasitas adsorpsi ion logam Cr

Adsorpsi optimum diketahui berada pada kondisi asam di pH 2 dengan nilai kapasitas adsorpsi terhadap ion logam Cr (VI) sebesar 0,72756 mg/g, dimana semakin tinggi nilai pH kapasitas adsorpsi dari adsorben cenderung menurun. Hal ini disebabkan karena pada kondisi asam presentase adsorpsi meningkat. Pada kondisi asam spesies kromium yang dominan adalah ion  $\text{HCrO}_4^-$  dan ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  dalam larutan air, dan permukaan adsorben sangat terprotonasi, yang mendukung penyerapan ion Cr (VI) dalam bentuk anionik (Ren ddk., 2019)

Optimasi waktu kontak dilakukan untuk mengetahui pengaruh waktu kontak adsorpsi terhadap penurunan ion logam Cr (VI) dan juga kondisi waktu yang terbaik dalam penurunan ion logam Cr (VI). Variasi waktu yang dilakukan pada penelitian ini yaitu 30, 60, 90 dan 120 menit dengan konsentrasi ion logam Cr 38,081 mg/L dan pH 2 hasil dari optimasi sebelumnya. Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan

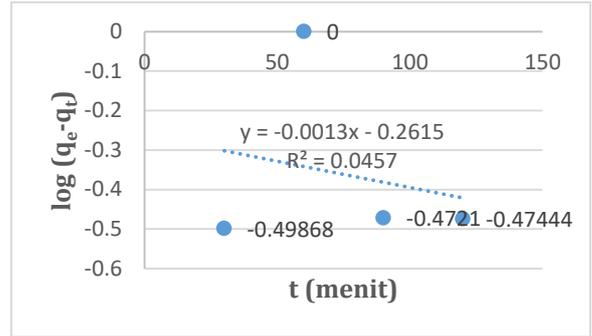
diperoleh data adsorpsi ion logam Cr (VI) pada optimasi waktu sebagai berikut yang ditunjukkan pada gambar 4.



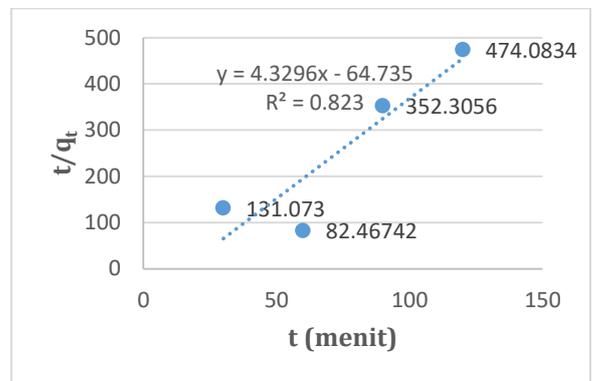
Gambar 4. Grafik pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas adsorpsi Ion logam Cr

Pada gambar 4 dapat dilihat bahwa Kapasitas adsorpsi dari adsorben cenderung meningkat seiring bertambahnya waktu kontak dari menit 30 sampai 60 menit, kemudian mengalami penurunan pada waktu kontak 90 dan 120 menit. Hasil yang peroleh dapat dijelaskan oleh fakta bahwa dengan meningkatnya waktu kontak interaksi antara adsorben dan ion logam meningkat ditandai dengan hasil peningkatan adsorpsi. Namun setelah menit ke 60 terjadi penurunan kapasitas adsorpsinya, penurunan yang diamati dalam adsorpsi ion kromium ini dapat dikaitkan dengan fakta bahwa dengan agitasi yang lebih besar, ion kromium mulai mengalami desorpsi ke dalam larutan yang bulky (meruah) (Pandey dkk, 2010).

Model kinetika adsorpsi juga diperlukan untuk memprediksi kecepatan perpindahan adsorbat dari larutan ke adsorben yang dirancang (Kurniawati dkk, 2013). Berdasarkan penelitian hasil studi kinetika pseudo orde pertama adalah sebagai berikut :



Gambar 5. Kurva pseudo orde satu  
 Di sisi lain, kapasitas keseimbangan dapat dinyatakan dengan persamaan pseudo orde dua sebagai berikut:



Gambar 6. Kurva pseudo orde dua

Berdasarkan kajian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa kinetika adsorpsi yang sesuai pada penelitian ini mengikuti pseudo orde dua. Hal tersebut dapat ditunjukkan melalui nilai koefisien regresi linier ( $R^2$ ) pada persamaan pseudo orde dua yang mendekati nilai 1 yakni sebesar 0,823. Hal tersebut menunjukkan bahwa 82,3 % data dapat dijelaskan dengan kinetika pseudo orde dua. Model kinetika reaksi menunjukkan bahwa laju adsorpsi setara dengan kuadrat konsentrasi ion logam yang diekspresikan dengan  $(q_e - q_t)^2$  (Kurniawati dkk, 2013) .

### Simpulan

Perlakuan dealuminasi, desilikasi dan coating terhadap zeolit terbukti meningkatkan kapasitas zeolit menjadi lebih baik. Kapasitas adsorpsi terbaik MOCZ

pada penyerapan ion logam Cr diperoleh pada pH 2 dengan waktu kontak 60 menit dengan nilai  $q_e = 0,72756$  mg/g. Selain itu, kajian kinetika menunjukkan bahwa adsorpsi mengikuti persamaan *pseudo* orde dua, yang menunjukkan bahwa laju adsorpsi setara dengan kuadrat konsentrasi ion logam yang diekspresikan dengan  $(q_e - q_t)^2$ .

### Daftar Pustaka

- Des Marias, T & Costa, M. 2019. Mechanisms of Chromium-Induced Toxicity. *Curret opinion In Toxicology* 2019, 14:1-7  
<https://doi.org/10.1016/j.cotox.2019.05.003>
- Jobby, R., dkk. 2018. Iosorption and Biotransformation of Hexavalent Chromium [Cr(VI)] : A Comprehensive Review. *Chemosphere* 207 (2018) 255-266  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.050>
- Khare, N., dkk. 2018. Graphene Coated Iron Oxide (GClO) Nanoparticles as Efficient Adsorbent for Removal of Chromium Ions: Preparation, Characterization and Batch Adsorption Studies. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* (2018),  
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.06.002>
- Kurniawati, dkk. 2013. Kinetic Study of Cr(VI) Adsorption on Hydrotalcite Mg/Al with Molar ratio 2:1. *EKSAKTA Vol 13 No. 1-2 Agustus 2013, 11-21*
- Mohammadreza, M & Maryam, K. 2014 Absorption isotherm Study of  $Mn^{2+}$  on  $MnO_2$  and FeO-Coated Zeolite from Aqueous solution. *International Journal of Advance Science and Technology Vol 27(2014), pp.63-72*  
<http://dx.doi.org/10.14257/ijast.2014.72.06>
- Nurliati, G., dkk. 2015. Studies of Modification of Zeolite by Tandem Acid-Base Treatments and its Adsorptions performance Towards Thorium. *Atom Indonesia Vol. 41 No. 2 (2015) 87-95*  
<http://dx.doi.org/10.17146/aij.2015.382>
- Oktaviani, Savitri. 2012. *Sintesis dan Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Metode Desilikasi dan Studi Awal Katalis Oksida Metana*. Skripsi. Depok : Program Studi Kimia FMIPA universitas Indonesia
- Pandey, dkk. 2010. Kinetics and Equilibrium Study of Chromium Adsorption on Zeolite NaX. *Int. J. Environ. Sci. Tech., 7 (2), 395-404, Spring 2010 ISSN: 1735-1472*
- Peron, D., dkk. 2019. External Surface Phenomena in Dealumination and Desilication of Large Single Crystals of ZSM-5 Zeolite Synthesized from Sustainable Source. *Microporous and Mesoporous Materials* 286 (2019) 57-64  
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.05.033>
- Ren, L., dkk. 2019. Preparation and characterization of porous chitosan microspheres and adsorption performance for hexavalent chromium. *International Journal of Biological Macromolecules* 135 (2019) 898-906  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.007>