

**ADSORPSI POLUTAN ION DIKROMAT MENGGUNAKAN
ZEOLIT ALAM TERMODIFIKASI AMINA**
(*Adsorption of Dichromate Ions Pollutant Using Ammine Modified-Natural Zeolites*)

Eko Sri Kunarti^{1*}, Sutarno¹ dan Sampe Baralangi²

¹Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, Yogyakarta, 55281.

²Madrasah Aliyah Negeri Makale, Jl. Tritura 188 Makale, Tana Toraja, 91819.

*Penulis korespondensi. Tel: 0274-545188. Email: eko_kunarti@ugm.ac.id.

Diterima: 4 Juni 2015

Disetujui: 29 Agustus 2015

Abstrak

Kromium (VI) merupakan polutan logam berat berbahaya bagi kesehatan dan lingkungan oleh karena itu pengambilan ion Cr(VI) dalam air penting dilakukan untuk mengatasi pencemaran lingkungan. Proses adsorpsi merupakan salah satu teknik sederhana yang dapat digunakan untuk pengambilan ion logam. Pada penelitian ini telah dilakukan kajian adsorpsi ion dikromat sebagai model limbah Cr(VI) dalam air menggunakan adsorben zeolit alam termodifikasi amina. Penelitian diawali dengan preparasi adsorben zeolit alam termodifikasi amina. Preparasi dimulai dengan pencucian zeolit alam menggunakan akuades, kemudian refluks zeolit alam menggunakan HCl 3M. Zeolit hasil refluks selanjutnya dimodifikasi menggunakan garam ammonium kuarterner, *N-cethyl-N,N,N-trimethylammonium bromide* (CTAB) dan amina primer, propilamin (PA). Zeolit alam (Z), zeolit teraktivasi asam (ZA) dan zeolit hasil modifikasi amina selanjutnya digunakan sebagai adsorben untuk adsorpsi anion dikromat. Karakterisasi adsorben dilakukan dengan menggunakan metode spektroskopi inframerah dan difraksi sinar-X, sedangkan jumlah anion dikromat yang teradsorpsi dianalisis dengan spektroskopi serapan atom. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sampel zeolit mengandung mineral klinoptilolit, mordenit dan kuarsa. Struktur zeolit tidak mengalami kerusakan oleh perlakuan termal dan perlakuan kimia. Modifikasi zeolit meningkatkan efisiensi adsorpsi zeolit alam. Ion dikromat dapat teradsorpsi dengan lebih baik oleh zeolit termodifikasi amina daripada zeolit teraktivasi asam dan zeolit tanpa modifikasi, dengan kemampuan adsorpsi zeolit termodifikasi CTAB (CTAB-Z) lebih besar daripada zeolit termodifikasi propilamin (PA-Z). Adsorpsi ion dikromat pada adsorben zeolit berlangsung baik dengan urutan CTAB-Z > PA-Z > ZA > Z, dengan kemampuan adsorpsi masing-masing sebesar 1,96; 1,74; 0,90 dan 0,48 mg/g. Adsorpsi anion dikromat oleh zeolit termodifikasi CTAB merupakan adsorpsi kimia (kemisorpsi) dengan energi adsorpsi sebesar 24,66 kJ/mol.

Kata kunci: adsorpsi, dikromat, limbah cair, logam berat, zeolit alam.

Abstract

*Chromium (VI) is a heavy metal pollutant that is harmful to health and the environment, therefore Cr(VI) ions in aqueous solution removal is important to overcome the environmental pollution. Adsorption process is one of simple techniques that can be used to take metal ions. Adsorption study of dichromate ions as a wastewater model of Cr(VI) has been conducted in this research by using ammine modified natural zeolite as adsorbents. The research was initiated by preparation of adsorbent of ammine-modified natural zeolites. The preparation was started by washing the natural zeolite (Z) using distilled water and refluxing by 3M hydrochloric acid. Refluxed zeolites (ZA) were modified by a quaternary ammonium salt, *N-cethyl-N,N,N-trimethylammonium bromide* (CTAB), and a primary amine, propylamine (PA). The natural zeolite (Z), acid activated zeolite (ZA) and amine-modified zeolites were then applied for adsorption of dichromate ions. Characterization of zeolite samples was performed by infrared spectroscopy and X-ray diffraction methods to confirm the crystal structure, and atomic absorption spectroscopy method to analyze the adsorbed dichromate ions. Results showed that all zeolite samples contain clinoptilolite, mordenite and quartz minerals. The zeolite structure was not changed by heat and chemical treatments. Modification of zeolites enhanced the adsorption efficiency of natural zeolites. The dichromate ions were better adsorbed on ammine modified-zeolites compared to that of unmodified-zeolite with adsorption ability of CTAB modified zeolite (CTAB-Z) was greater than that of propylamine modified zeolite (PA-Z). The adsorption of dichromate on zeolite samples was achieved in the order of CTAB-Z > PA-Z > ZA > Z, with the adsorption efficiency was about 1.96; 1.74; 0.90 and 0.48 mg/g, respectively. The dichromate ions adsorption by CTAB modified zeolite is chemical adsorption (chemisorption) with the adsorption energy of 24.66 kJ/mol.*

Keywords: adsorption, dichromate, heavy metal, natural zeolite, waste water.

PENDAHULUAN

Kromium merupakan salah satu logam berat berbahaya yang bersifat polutan di lingkungan perairan sehingga keberadaannya harus ditangani dengan baik. Kromium di lingkungan dapat berada dalam dua tingkat oksidasi yaitu Cr(III) dan Cr(VI), dengan toksisitas, mobilitas dan bioavailabilitas yang sangat kontras (Mortuza dkk., 2005). Kromium (III) dalam jumlah sedikit merupakan nutrisi esensial bagi berbagai organisme, namun dalam jumlah banyak Cr(III) bersifat toksik dan mutagenik, sedangkan heksavalen kromium, Cr(VI), merupakan bentuk kromium lebih toksik dari Cr(III) (Gupta dan Rastogi, 2009). Kromium heksavalen (Cr(VI)) banyak dijumpai sebagai anion kromat (CrO_4^{2-}) dan atau dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Kromium berada di lingkungan sebagai akibat dari berbagai kegiatan industri, seperti industri *electroplating*, penyamakan kulit, tekstil, pencucian logam, dan lain-lain. Limbah dari industri tersebut dapat berdampak buruk pada lingkungan dan dapat menimbulkan masalah bagi kelangsungan makhluk hidup. Kandungan kromium diketahui dapat bersifat karsinogenik kuat yang dapat merusak organ manusia melalui air minum yang terkontaminasi kromium (Chidambaram dkk., 2009). Mengingat bahaya dan pencemaran lingkungan yang ditimbulkan oleh kromium terutama Cr (VI), maka pihak industri diharuskan mengolah limbahnya terlebih dahulu sebelum dibuang ke lingkungan.

Beberapa teknologi pengolahan, seperti presipitasi kimia, ultra filtrasi, adsorpsi, telah diterapkan untuk penghilangan polutan logam berat. Banyak proses juga telah digunakan untuk menghilangkan logam berat terlarut, termasuk pertukaran ion, fitoekstraksi, ultrafiltrasi, *reverse osmosis*, dan elektrodialisis (Chmielewska, 2003; Erdem dkk., 2004; Roto dkk., 2009; Bajpai dan Rai 2010; Hemalatha dan Prasada, 2012; Gopalakrishnan dkk., 2013). Penggunaan bahan alam yang murah sebagai adsorben alternatif untuk menghilangkan logam berat kini lebih ditekankan. Zeolit merupakan salah satu bahan alam yang potensial untuk menghilangkan ion logam berat dari industri dan pengolahan air limbah.

Zeolit merupakan bahan aluminosilikat terhidrat yang memiliki luas permukaan besar dan kapasitas tukar kation yang tinggi. Sifat tersebut membuat bahan ini sangat berguna untuk banyak aplikasi seperti adsorben, penukar ion, dan saringan molekul (Vujakovic dkk., 2000). Zeolit memiliki muatan negatif dalam struktur kristalnya membuat zeolit tidak memiliki atau sedikit afinitasnya terhadap spesies anionik apabila tanpa modifikasi.

Modifikasi sifat permukaan mineral bermuatan negatif dimungkinkan melalui pertukaran kation penyeimbang dengan ion ammonium kuartener surfaktan. Amina tersebut akan bertukar kation pada permukaan eksternal zeolit (Vujakovic dkk., 2000; Ghiaci dkk., 2004). Studi terbaru menunjukkan bahwa zeolit termodifikasi merupakan adsorben yang efektif untuk berbagai jenis kontaminan (Li dan Bowman, 2001; Kuleyin, 2007; Popov dkk., 2012). Kuleyin (2007) melaporkan bahwa zeolit termodifikasi surfaktan dapat menghilangkan senyawa organik dan oksianion dari air. Partisi dalam hal ini bertanggung jawab dalam penyerapan molekul organik dengan zeolit termodifikasi surfaktan sedangkan penyerapan oksianion oleh zeolit termodifikasi surfaktan disebabkan oleh pertukaran anion pada *bilayer* surfaktan yang bermuatan positif (Li dkk., 2000; Taffarel dan Rubio, 2010; Ghadiri dkk., 2010). Adsorpsi kontaminan organik hidrofobik disebabkan partisi organik ke dalam fase organik yang dibentuk oleh gugus hidrofobik surfaktan. Penelitian ini didesain untuk mengembangkan adsorben yang efisien untuk menghilangkan ion Cr (VI) dari larutan. Anion dikromat dalam air dikaji sebagai model limbah cair berbahaya Cr(VI) dengan adsorben berbasis zeolit alam dan zeolit alam termodifikasi. Modifikasi meliputi pertukaran ion dengan garam amonium kuartener (CTAB), dan adsorpsi amina primer (propilamina) pada zeolit alam.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini berkualitas analitik yang meliputi zeolit alam Klaten, HCl 37% (Merck), propilamina (Merck), CTAB (Merck), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck), AgNO_3 (Merck), akuades (produksi Laboratorium Kimia Dasar FMIPA UGM).

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian meliputi seperangkat alat gelas laboratorium, ayakan 200 mesh, satu set alat refluks, alat pemanas (oven), neraca analitis (Metler As 200), krus porselen, desikator, spektrofotometer serapan atom (Perkin Elmer 3110), spektrometer inframerah FT-IR (8210 PC Shimadzu) dan difraktometer sinar-X (Shimadzu XRD 6000).

Prosedur

Preparasi Adsorben

Sebanyak 200 g zeolit alam Klaten yang telah diayak dengan ayakan 200 *mesh*, direndam dengan akuades selama 24 jam pada temperatur kamar. Hasil rendaman tersebut selanjutnya disaring dan

dikeringkan dalam oven pada temperatur 120 °C selama 24 jam, setelah itu dilakukan aktivasi menggunakan HCl 3M.

Aktivasi zeolit alam dilakukan sebagai berikut. Zeolit alam sebanyak 100 g yang telah digerus halus dan dioven direfluks pada temperatur 90 °C dalam larutan HCl 3M selama 30 menit. Setelah direfluks zeolit alam disaring dan dicuci sampai netral dengan menggunakan akuades. Sampel zeolit yang sudah netral kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 80 °C selama 24 jam.

Modifikasi zeolit alam dengan surfaktan CTAB (CTAB-Z)

Sebanyak 25 g zeolit alam hasil refluks HCl yang telah dioven digerus sampai halus kemudian dilarutkan ke dalam 500 mL air lalu ditambah dengan 100 mL CTAB 0,06 M diaduk dengan pengaduk magnetik selama 24 jam. Kemudian padatan disaring dan dicuci dengan akuades sampai air bebas CTAB, setelah itu dikeringkan dalam oven pada temperatur 80 °C selama 24 jam.

Modifikasi zeolit alam dengan propilamin (PA-Z)

Sebanyak 25 g zeolit alam hasil refluks dengan HCl yang telah dioven digerus sampai halus, dilarutkan dalam akuades sebanyak 500 mL ditambah dengan 7,5 mL propilamin, diaduk dengan pengaduk magnetik selama 24 jam. Selanjutnya disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH netral, kemudian padatan dikeringkan dalam oven pada temperatur 80 °C selama 24 jam.

Karakterisasi adsorben

Adsorben yang dihasilkan dikarakterisasi dengan spektroskopi inframerah dan difraksi sinar-X. Selanjutnya adsorben digunakan untuk adsorpsi anion dikromat dengan cara diintegrasikan dengan larutan $K_2Cr_2O_7$. Sisa anion yang tidak teradsorpsi ditentukan dengan spektroskopi serapan atom (SSA).

Adsorpsi ion dikromat

Proses adsorpsi dilakukan dengan metode *batch*. Sebanyak masing-masing 1g adsorben (zeolit alam (Z), zeolit aktivasi asam (ZA), CTAB-Z, dan PA-Z dimasukkan ke dalam botol adsorpsi kemudian ditambahkan masing-masing 20 mL larutan $K_2Cr_2O_7$ dengan konsentrasi bervariasi, digojok dengan *shaker* selama 4 jam kemudian disaring untuk memisahkan filtrat dan endapan. Filtrat yang telah dipisahkan dianalisis dengan spektrofotometer serapan atom. Selanjutnya kapasitas adsorpsi, tetapan kesetimbangan adsorpsi dan energi adsorpsi ditentukan dengan menggunakan persamaan Langmuir (1).

$$\frac{C}{m} = \frac{1}{bK} + \frac{C}{b} \quad (1)$$

Keterangan

C = Konsentrasi adsorbat dalam keadaan setimbang (mol/L)

m = Jumlah adsorbat yang teradsorpsi per gram adsorben (mol/g)

b = Kapasitas adsorpsi (mol/g)

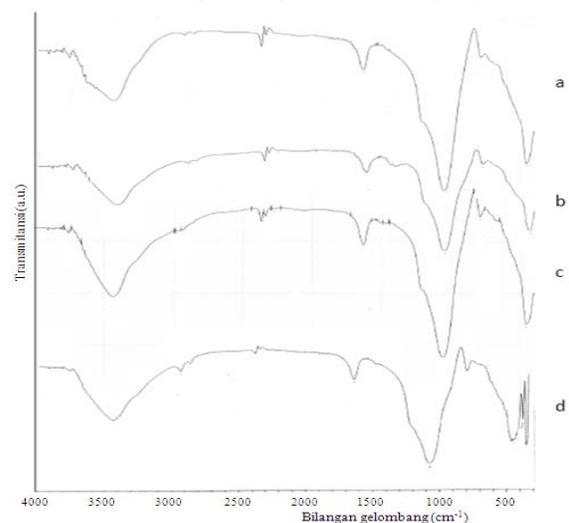
K = Konstanta kesetimbangan adsorpsi (L/mol)

Tetapan K dan b ditentukan dari *slope* dan intersep dari grafik C/m terhadap C

HASIL DAN PEMBAHASAN

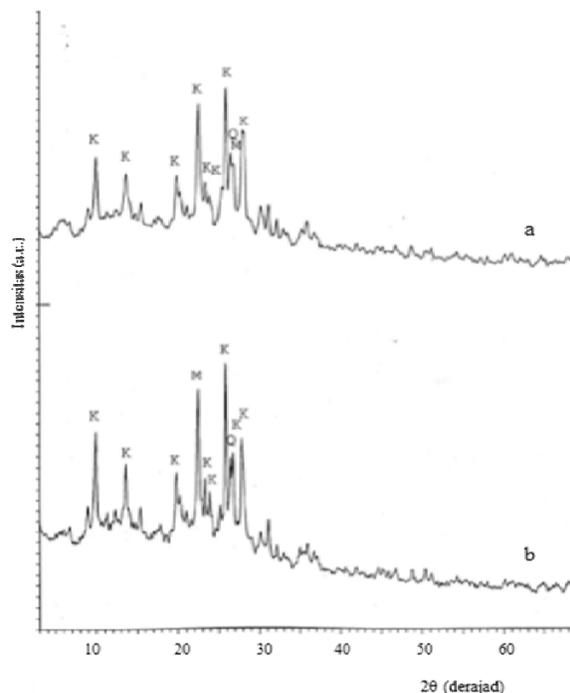
Kajian adsorpsi polutan ion dikromat pada penelitian ini diawali dengan preparasi dan modifikasi adsorben zeolit alam Klaten. Adsorben hasil preparasi dikarakterisasi dengan spektrometri inframerah dengan spektra seperti disajikan dalam Gambar 1. Spektra dalam Gambar 1 menunjukkan bahwa semua sampel memberikan frekuensi vibrasi karakteristik zeolit (yaitu TO_4) di sekitar 1000-1100 cm^{-1} . Pita vibrasi tajam pada 3471,87 dan 1473,62 cm^{-1} pada spektrum zeolit termodifikasi propilamin masing-masing memberikan indikasi adanya amina dan gugus metil. Keberadaan dua pita di daerah 2800 dan 3000 cm^{-1} pada spektrum zeolit termodifikasi CTAB masing-masing memberikan konfirmasi vibrasi rentangan asimetris (v_{as}) dan simetris (v_s) C-CH₂ dari rantai alkil. Data spektra inframerah tersebut menunjukkan bahwa CTAB dan propilamin telah berhasil terinkorporasi pada struktur atau permukaan zeolit.

Zeolit dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X untuk mengetahui jenis mineral penyusun-



Gambar 1. Spektra inframerah sampel zeolit, yaitu (a) zeolit alam, (b) zeolit teraktivasi asam, (c) zeolit termodifikasi CTAB dan (d) zeolit termodifikasi propilamin.

nya. Pola difraksi sinar-X sampel disajikan dalam Gambar 2 dan Gambar 3. Gambar 2a memperlihatkan bahwa zeolit alam Klaten terdapat beberapa puncak, antara lain puncak pada $2\theta = 26,52^\circ$ merupakan puncak mineral kuarsa, puncak pada $2\theta = 10,004; 13,683; 19,880; 22,550; 23,398; 25,400; 25,901$ dan $28,039^\circ$ yang merupakan puncak mineral klinoptilolit, puncak pada $2\theta = 26,880^\circ$ merupakan puncak 2θ untuk mineral mordenit, dan ditinjau dari intensitas puncak-puncak tersebut puncak mineral klinoptilolit menunjukkan intensitas yang paling tinggi berarti kandungan utama zeolit alam Klaten yang digunakan dalam penelitian ini didominasi oleh jenis mineral klinoptilolit. Gambar 2 juga menunjukkan bahwa proses aktivasi zeolit dengan asam menyebabkan kenaikan jumlah relatif dari klinoptilolit dan mordenit serta berkurangnya kuarsa. Jumlah relatif zeolit sebelum dan sesudah aktivasi asam dapat diketahui dengan membandingkan jumlah intensitas zeolit alam dengan intensitas zeolit teraktivasi asam. Hal ini terjadi karena zeolit alam Klaten setelah diaktivasi dengan HCl 3M menjadi lebih bersih dari pengotor-pengotor seperti Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 dan pengotor-pengotor lain yang lebih amorf. Pengaruh perlakuan HCl 3 M terhadap kristalinitas zeolit alam Klaten diukur dengan alat difraksi sinar-X. Berdasarkan perubahan intensitas pada sudut 2θ menunjukkan

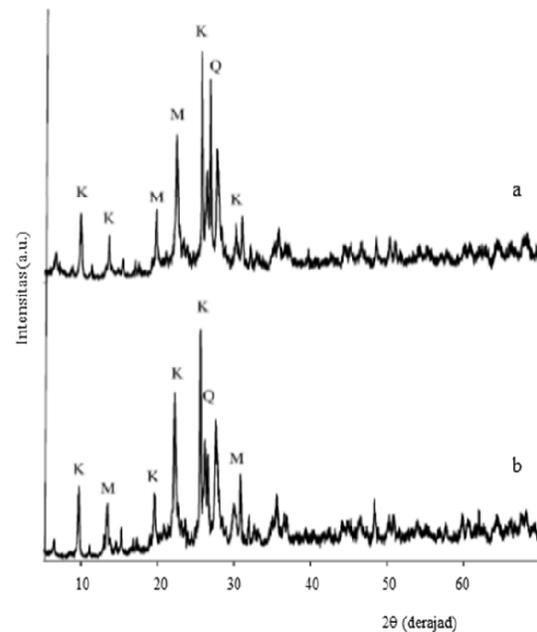


Gambar 2. Difraktogram sinar-X sampel. (a) zeolit alam dan (b) zeolit teraktivasi asam. Keterangan: K = klinoptilolit, M= mordenit, Q= kuarsa.

bahwa kristalinitas zeolit alam Klaten teraktivasi asam cukup tinggi dengan adanya puncak difraksi yang sempit, tajam atau kuat dalam pola difraksinya seperti yang disajikan dalam Gambar 2b.

Gambar 3 merupakan pola difraksi sinar-X zeolit termodifikasi propilamin (Z-PA) dan CTAB (Z-CTAB). Pola difraksi sinar-X zeolit termodifikasi propilamin dalam Gambar 3a menunjukkan adanya beberapa puncak, antara lain puncak pada $2\theta = 26,61842^\circ$ merupakan puncak mineral kuarsa, puncak pada $2\theta = 9,712; 19,591; 25,559; 26,209; 28,099$ dan $30,811^\circ$ merupakan puncak mineral klinoptilolit, puncak pada $2\theta = 22,250; 22,685$ dan $27,534^\circ$ merupakan puncak 2θ untuk mineral mordenit. Hal yang sama juga teramati pada zeolit termodifikasi CTAB (CTAB-Z). Munculnya beberapa puncak, antara lain pada $2\theta = 26,60653^\circ$ merupakan puncak mineral kuarsa, puncak pada $2\theta = 9,797; 22,699; 25,633; 26,225; 27,634; 27,880$ dan $30,049^\circ$ merupakan puncak mineral klinoptilolit, puncak pada $2\theta = 22,284$ dan $30,874^\circ$ merupakan puncak 2θ untuk mineral mordenit, seperti terlihat dalam Gambar 3b. Pola difraksi yang sama dari semua sampel tersebut menunjukkan bahwa struktur zeolit tidak mengalami kerusakan oleh modifikasi baik dengan perlakuan kimia maupun perlakuan termal.

Hasil penelitian uji adsorpsi anion $Cr_2O_7^{2-}$ pada zeolit alam, zeolit aktivasi, zeolit termodifikasi

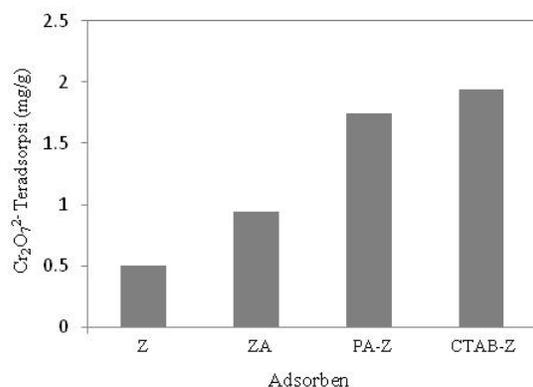


Gambar 3. Difraktogram sinar-X sampel (a) zeolit termodifikasi propilamin dan (b) zeolit termodifikasi CTAB. Keterangan: K = klinoptilolit, M= mordenit, Q= kuarsa

propilamin (PA-Z), dan zeolit termodifikasi CTAB (CTAB-Z) diperoleh data seperti terlihat dalam Gambar 4. Hasil tersebut menunjukkan perbedaan yang tidak terlalu signifikan pada uji adsorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ namun pada CTAB-Z kemampuan adsorpsinya lebih tinggi daripada zeolit alam, zeolit aktivasi, dan PA-Z.

Modifikasi zeolit dengan CTAB (CTAB-Z) terbukti memiliki kemampuan yang lebih tinggi untuk menyerap $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ karena pada CTAB-Z memiliki lapisan misel dan admisel yang luas permukaannya cukup lebar dalam membentuk permukaan bilayer situs aktif pada permukaan zeolit untuk mengadsorpsi anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, sedangkan pada PA-Z memiliki misel dan admisel untuk membentuk lapisan bilayer situs aktif pada permukaan zeolit tidak terlalu luas untuk mengadsorpsi anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sehingga kemampuan adsorpsinya lebih kecil dibanding dengan CTAB-Z. Kemampuan adsorpsi zeolit aktivasi asam lebih kecil daripada kemampuan PA-Z karena zeolit aktivasi tidak memiliki lapisan bilayer yang efektif untuk mengadsorpsi anion sehingga interaksi anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dengan zeolit hanya interaksi yang melibatkan gaya van der Waals. Pada zeolit alam kemampuan adsorpsinya lebih rendah daripada zeolit teraktivasi karena pada permukaan zeolit alam masih banyak zat-zat pengotor yang dapat menghalangi interaksi zeolit dengan anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Ion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ teradsorpsi paling banyak pada CTAB-Z dibandingkan dengan adsorben lainnya, karena CTAB-Z mengikat anion lebih kuat daripada propilamin. Hal ini dimungkinkan karena pada CTAB rantai karbonnya lebih panjang sehingga dapat membentuk misel dan admisel dengan situs aktif yang lebih luas untuk mengadsorpsi anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pada propilamin yang



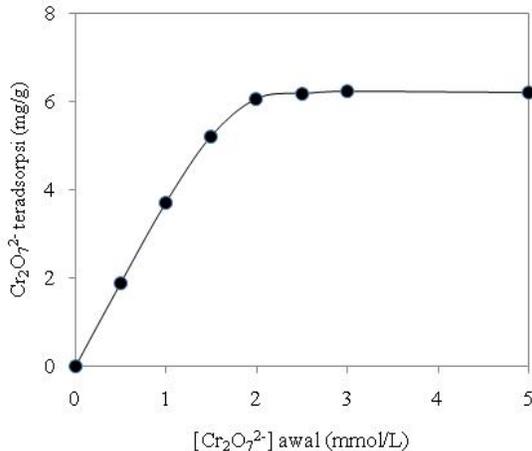
Gambar 4. Hasil adsorpsi ion dikromat pada berbagai adsorben berbasis zeolit alam. Keterangan: Z= zeolit alam, ZA= seolit teraktivasi asam, PA-Z = zeolit termodifikasi propilamin, dan CTAB-Z = zeolit termodifikasi CTAB.

rantai karbonnya lebih pendek. Propilamin tidak dapat membentuk misel yang besar dan permukaan yang luas dalam membentuk situs aktif lapis ganda dalam mengadsorpsi anion sehingga kemampuan mengikat anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ lebih rendah dibanding dengan CTAB-Z.

Propilamin yang bermuatan netral, mempunyai elektron *non bonding* pada atom N, dalam air akan menyerang gugus OH^- sehingga menjadi RN^+H_3 , hal ini menjadikan propilamin bermuatan positif. Muatan positif pada propilamina akan berikatan secara elektrostatik dengan zeolit yang bermuatan negatif, kemudian akan terbentuk misel dan admisel pada permukaan zeolit sehingga dapat mengubah muatan pada permukaan eksternal zeolit dari negatif ke positif. Mengingat propilamin memiliki rantai karbon pendek maka dalam membentuk lapisan admisel situs aktifnya tidak seluas CTAB-Z sehingga adsorpsi anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pada PA-Z lebih kecil daripada adsorpsi pada CTAB-Z.

Berdasarkan data adsorpsi anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pada sampel zeolit yang menunjukkan bahwa zeolit termodifikasi CTAB memiliki kemampuan adsorpsi paling tinggi, maka selanjutnya evaluasi adsorpsi isoterml anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dilakukan pada adsorben CTAB-Z. Evaluasi adsorpsi isoterml, yang merupakan hubungan kesetimbangan antara konsentrasi adsorbat dalam larutan dengan konsentrasi adsorbat dalam partikel adsorben pada temperatur tertentu dan tetap, dilakukan untuk menentukan kapasitas adsorpsi (b), tetapan kesetimbangan (K), dan energi adsorpsi (E). Penentuan kapasitas adsorpsi anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oleh adsorben hasil modifikasi (CTAB-Z) pada masing-masing perlakuan dilakukan dengan mengacu pada persamaan adsorpsi isoterml Langmuir. Parameter-parameter tersebut diperoleh dari data variasi konsentrasi terhadap jumlah anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang teradsorpsi. Hasil penelitian pengaruh konsentrasi anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oleh adsorben Z-CTAB disajikan dalam Gambar 5 dan hasil parameter adsorpsi isoterml $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pada adsorben CTAB-Z disajikan dalam Tabel 1.

Adsorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oleh CTAB-Z dalam Gambar 5 menunjukkan bahwa adsorpsi berlangsung dengan mengikuti pola adsorpsi Langmuir dimana kenaikan jumlah $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang teradsorpsi per gram adsorben memberikan hubungan yang tidak linier dengan konsentrasi kesetimbangan setelah $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ diinteraksikan dengan adsorben. Hal ini dapat dinyatakan bahwa asumsi yang digunakan dalam persamaan isoterml Langmuir terpenuhi untuk menjelaskan proses adsorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pada adsorben CTAB-Z, dimana pada adsorben terdapat sejumlah



Gambar 5. Pengaruh konsentrasi anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oleh adsorben CTAB-Z.

Tabel 1 Parameter isoterm adsorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pada adsorben CTAB-Z pada temperatur 27 °C.

Parameter adsorpsi isoterm Langmuir	Hasil
Kapasitas adsorpsi, b (mol/g)	$2,99 \times 10^{-5}$
Tetapan kesetimbangan adsorpsi, K(L/mol)	19.681,43
Energi adsorpsi, E (kJ/mol)	24,66
Linearitas, R ²	0,99

Sumber : Hasil analisis dan perhitungan.

situs aktif yang sebanding atau ekuivalen dengan luas permukaan dengan masing-masing situs aktif yang hanya mengadsorpsi satu molekul adsorbat saja dan tidak terjadi interaksi antar molekul adsorbat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Kesetimbangan adsorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ diperkirakan mulai terjadi pada konsentrasi 2,32 mmol/L dimana jumlah $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang teradsorpsi cenderung tetap meskipun konsentrasi adsorbat dinaikkan. Hal tersebut disebabkan oleh situs-situs aktif pada CTAB-Z telah terisi penuh oleh anion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sehingga terjadi kesetimbangan adsorpsi.

Berdasarkan data evaluasi adsorpsi anion dikromat pada zeolit termodifikasi CTAB juga dapat diprediksi jenis adsorpsi yang terjadi apakah fisisorpsi atau kemisorpsi dan juga kesesuaiannya dengan adsorpsi Langmuir yang hasilnya dapat dilihat dalam Tabel 1. Data Tabel 1 dapat diketahui bahwa energi adsorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oleh CTAB-Z adalah cukup tinggi yaitu sebesar 24,661 kJ/mol. Hal ini berarti bahwa jenis adsorpsi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang terjadi pada CTAB-Z adalah termasuk adsorpsi kimia (kemisorpsi). Interaksi antara ion dikromat dengan adsorben CTAB-Z adalah ikatan kimia yang cukup kuat karena energi adsorpsi lebih besar dari 20,92 kJ/mol (Adamson, 2004). Hasil penelitian ini menunjukkan bahawa zeolit alam termodifikasi amina merupakan adsorben yang efektif untuk mengatasi limbah Cr(VI) dalam air.

KESIMPULAN

Ion dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) sebagai model limbah cair ion logam berbahaya Cr(VI) dapat diadsorpsi dengan baik menggunakan zeolit alam Klaten. Adsorpsi dapat ditingkatkan dengan modifikasi struktur zeolit alam baik melalui aktivasi asam maupun modifikasi dengan gugus amina. Semua sampel zeolit yang digunakan mengandung mineral klinoptilolit, mordenit dan kuarsa. Struktur zeolit tidak mengalami kerusakan oleh modifikasi baik dengan perlakuan termal maupun kimia. Modifikasi zeolit dengan amina dapat merubah muatan permukaan eksternal zeolit dari negatif menjadi positif dan meningkatkan efisiensi adsorpsi zeolit alam. Zeolit termodifikasi amina memiliki kapasitas adsorpsi ion dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) lebih tinggi daripada zeolit teraktivasi asam maupun zeolit tanpa modifikasi, dengan kemampuan adsorpsi zeolit termodifikasi CTAB (CTAB-Z) lebih besar daripada zeolit termodifikasi propilamin (PA-Z). Adsorpsi ion dikromat berlangsung dengan baik pada adsorben zeolit dengan urutan zeolit termodifikasi CTAB > zeolit termodifikasi propilamin > zeolit teraktivasi asam > zeolit alam. Adsorpsi anion dikromat oleh zeolit termodifikasi CTAB berlangsung secara kimia (kemisorpsi) dengan energi adsorpsi yang cukup tinggi. Zeolit alam termodifikasi amina merupakan adsorben yang prospektif untuk mengatasi limbah cair yang mengandung ion logam berbahaya Cr(VI)

DAFTAR PUSTAKA

- Adamson, A.W., 2004. *Physical Chemistry of Surfaces*. 5th edition. John Wiley and Sons. New York.
- Bajpai, A.K., dan Rai, L., 2010. Removal of Chromium Ions from Aqueous Solution by Biosorption on to Ternary Biopolymeric Microspheres. *Indian Journal of Chemical Technology*, 17:17-27.
- Chidambaram, A., Sundaramoorthy, P., Murugan, A., Ganesh, K.S., dan Baskaran, L., 2009. Chromium Induced Cytotoxicity in Blackgram (*Vigna Mungo L.*). *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.*, 6(1):17-22.
- Chmielewska, E., 2003. Adsorption of Arsenate and Chromate from Waters on Hydrophobized Zeolitic Media. *Turk. J. Chem.*, 27:639 -648.
- Erdem, M., Altundogan, H.S., dan Tumen, F., 2004. Removal of Hexavalent Chromium by Using Heat-Activated Bauxite. *Mineral Engineering*, 17:1045-1052.
- Ghadiri, S. K., Nabizadeh, R., Mahvi, A. H., Nasseri, S., Kazemian, H., Mesdaghinia, A. R.,

- dan Nazmara, S.H., 2010. Methyl Tert-Butyl Ether Adsorption on Surfactant Modified Natural Zeolites. *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.*, 7(3):241-252.
- Ghiaci, M., Abbaspur, A., Kia, R., dan Seyedeyn-Azad, F., 2004. Equilibrium Isotherm Studies for the Sorption of Benzene, Toluene, and Phenol onto Organo Zeolite and As-Synthesized MCM-41. *Separation and Purification Technology* 40:217-229.
- Gopalakrishnan, S., Kannadasan, T., Velmurugan, S., Muthu, S., dan Kumar, V.P., 2013. Biosorption of Chromium (VI) from Industrial Effluent using Neem Leaf Adsorbent. *Research Journal of Chemical Sciences*, 3(4):48-53.
- Gupta, V.K., dan Rastogi, A., 2009. Biosorption of Hexavalent Chromium by Raw and Acid-Treated Green Alga *Oedogonium Hatei* from Aqueous Solutions. *J. Hazard Mater.*, 163: 396-402.
- Hemalatha P.V., dan Prasada R.P.V., 2012. Adsorption of Cr (VI) Ions from Aqueous Solutions Using Calcined Brick. *International Journal of Environmental Sciences*, 2(4):2321-2327.
- Kuleyin, A., 2007. Removal of Phenol and 4-Chlorophenol by Surfactant-Modified Natural Zeolite. *J. Hazard. Mater.*, 144:307-315.
- Li, Z., dan Bowman, R.S., 2001. Retention of Inorganic Oxyanions by Organo-Kaolinite. *Water Research*, 35(16):3771-3776.
- Li, Z., Burt, T., dan Bowman, R.S., 2000. Sorption of Ionizable Organic Solutes by Surfactant-Modified Zeolite. *Environmental Science and Technology*, 34:3756-3760.
- Mortuza, M.G., Takahashi, T, Ueki, T., Kosaka, T., Michibata, H., dan Hosoya, H., 2005. Toxicity and Bioaccumulation of Hexavalent Chromium in Green Paramecium, *Paramecium bursaria*. *J. Health Sci.*, 51(6), 676-682.
- Popov, N., Popova, T., Rubio, J., dan Taffarel, S.R., 2012. Use of Natural and Modified Zeolites from Bulgarian and Chilean Deposits to Improve Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 49:83-93.
- Roto, R., Tahir, I., dan Solikhah, U.N., 2009. Aplikasi Pengolahan Polutan Anion Khrom(VI) dengan Agen Penukar Ion Hydrotalcite Zn-Al-SO₄. *Jurnal Manusia dan Lingkungan*, 16(1):41-53.
- Taffarel, S.R., dan Rubio, J., 2010. Adsorption of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate from Aqueous Solution Using a Modified Natural Zeolite with CTAB. *Minerals Engineering*, 23:771-779
- Vujakovic, A.D., Magdalena, R., Tomasevic-Canovic, M.R., Dakovic, A.S., dan V.T. Dondur, V.T., 2000. The Adsorption of Sulphate, Hydrogen Chromate and Dihydrogen Phosphate Anions on Surfactant-Modified Clinoptilolite. *Applied Clay Science*, 17:265-277.