

## PENURUNAN KADAR LOGAM DALAM AIR KADMIUM MENGGUNAKAN ADSORBEN ZEOLIT ALAM ACEH

### REMOVAL OF CADMIUM FROM WATER USING NATURAL ZEOLITE ACEH

Cut Raziah<sup>1</sup>, Zerlinda Putri<sup>2</sup>, Atika Rahmi Lubis<sup>2</sup>, Sofyana<sup>2</sup>, Zuhra<sup>2</sup>, Suhendrayatna<sup>2</sup>, Sri Mulyati<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Magister Teknik Kimia, Program Pascasarjana Universitas Syiah Kuala

<sup>2</sup>Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Syiah Kuala

\*email : sri.mulyati@unsyiah.ac.id

#### Abstrak

Limbah logam kadmium (Cd) dalam air tanah merupakan permasalahan yang perlu ditangani dengan serius karena dapat menyebabkan gangguan kesehatan bagi manusia. Berbagai metode pemisahan logam Cd dalam air tanah telah dilakukan diantaranya metode adsorpsi, oksidasi, filtrasi, membran dan lain-lain. Pada penelitian ini digunakan proses adsorpsi menggunakan zeolit alam Aceh. Proses ini diharapkan dapat mereduksi logam Cd seefektif mungkin. Proses adsorpsi dilakukan dengan variasi waktu kontak, dosis adsorben, pH, dan konsentrasi awal logam Cd. Hasil analisa kristalisasi nano zeolit alam Aceh menggunakan *X-Ray Fluorescence* (XRF) dengan perbandingan Si/Al zeolit 4,36%. Analisis kualitas air terhadap kandungan logam Cd menggunakan alat *atomic adsorption Spectrophotometer* (AAS) standar AA 630. Hasil penelitian menunjukkan bahwa isotermal adsorpsi dari zeolit alam terhadap logam kadmium mengikuti isotherm freundlich. Sedangkan kinetika adsorpsi dari proses adsorpsi logam kadmium dengan menggunakan zeolit adalah orde dua semu dengan  $k_2$  adalah 1,53.

**Kata kunci:** nano-zeolite, logam Cd, kinetika adsorpsi, isotermal.

#### Abstract

The presence of Cadmium (Cd) in groundwater is an issue that needs serious handling as it causes problems to human health. The removal of Cadmium (Cd) can be done by various methods such as adsorption, oxidation, filtration, and many more. In this study, the method used was adsorption using Aceh natural zeolite. This process was expected to reduce Cd metal as effectively as possible. The adsorption was conducted by varying contact time, adsorbent dosage, pH and initial concentration of Cd metal. The crystallized Aceh natural zeolite was characterized by X-Ray Fluorescence (XRF) with Si/Al zeolite ratio of 4.36 %. The concentration of Cadmium in water was analyzed by means of Atomic Adsorption Spectrophotometer (AAS) standard AA 630. The results showed that the adsorption of cadmium in water solution by Aceh natural zeolite occurred according to the Freundlich adsorption model. While the adsorption kinetic from the process was found to be a pseudo second order with  $k_2$  value of 1.53.

**Keywords:** nano-zeolite, Cd metal ion, the adsorption kinetic, isotherm.

#### Pendahuluan

Air merupakan kebutuhan pokok yang sangat penting untuk berbagai keperluan dalam setiap kehidupan mahluk hidup. Secara umum pemakaian air digunakan dalam tiga sektor yaitu sektor pertanian (70%), sektor industri (19%) dan sektor domestik (11%) [2]. Pada saat ini polutan-polutan berbahaya telah mencemari sebagian besar air tanah yang dapat menimbulkan masalah bagi kesehatan manusia. Salah satu polutan tersebut adalah adanya logam berat yang terdapat pada air. Keberadaan logam menjadi perhatian penting karena senyawa ini bersifat

toksis, non biodegradable dan mempunyai tendensi yang terakumulasi dalam organisme hidup [12,14,16]. Logam berat masuk ke lingkungan berasal dari aktivitas industri seperti industri pengolahan logam, pembuatan baterai, penyamaran, metallurgi dan industri pembuatan pupuk. Logam berat masuk ke dalam tubuh melalui pernafasan, tertelan melalui makanan dan juga teradsorpsi melalui kulit [6].

Logam berat berbahaya yang dapat mencemari lingkungan terdiri dari kadmium (Cd), krom (Cr), nikel (Ni), merkuri (Hg), timbal (Pb), dan arsen (As). Setelah Merkuri (Hg),

logam kadmium (Cd) merupakan unsur logam berat yang paling beracun. Oleh sebab itu perlu dilakukan penanganan khusus dalam menentukan metode yang efisien dan efektif untuk menghilangkannya didalam air tanah. Pemerintah menetapkan kadar maksimum Cd dalam air minum yaitu 0,01 mg/l yang tetuang didalam Peraturan Menteri Kesehatan RI No.492/Menkes/Per/IV/2010.

Berbagai macam teknologi yang telah dilakukan untuk dapat mengurangi kandungan logam Cd didalam air seperti adsorpsi [1,5,6,7,9]. Sejauh ini proses adsorpsi menjadi proses yang paling banyak digunakan karena proses ini mudah, sederhana dan ramah terhadap lingkungan [16]. Adsorben yang umum digunakan antara lain zeolit, tanah lempung, karbon aktif, biomassa dan material polimer. Adsorben tersebut memiliki kapasitas adsorpsi yang rendah.

Seiring dengan adanya perkembangan nanoteknologi yang semakin pesat telah banyak dilakukan penelitian tentang partikel-partikel berukuran nanometer. Untuk ion logam zeolit dengan ukuran nano partikel dimanfaatkan sebagai media pertukaran ion, selain itu juga sebagai adsorben yang sangat efektif dalam penyerapan ion logam. Secara parsial pemisahan dengan metode adsorpsi dan filtrasi telah dilakukan oleh sejumlah peneliti, akan tetapi belum memberi hasil secara optimal. Hybrid nano zeolit adsorpsi merupakan salah satu pilihan proses yang dapat digunakan untuk menghilangkan logam Cd yang terkandung di dalam air tanah. Proses ini diharapkan dapat memberi efisiensi proses yang lebih baik. Penggunaan nano-partikel sebagai media penyerap diharapkan dapat memberikan kapasitas adsorpsi yang lebih baik.

Proses adsorpsi logam Cd dilakukan dengan menggunakan zeolit alam Ujung Pancu Aceh sebagai adsorben. Zeolit alam dikecilkan sampai ukuran nano. Kemudian larutan sampel dimasukkan ke dalam kolom adsorpsi yang berisi nano-zeolit alam Aceh sehingga terjadi proses penyerapan logam Cd. Variabel waktu kontak, pH sampel, dosis adsorben dan konsentrasi awal sampel diuji untuk diketahui efisiensi penyisihan logam Kadmium. Selanjutnya dipelajari isothermal adsorpsi dan kinetika reaksi.

Kualitas larutan sampel hasil penyisihan logam Cd dengan cara adsorpsi diukur dengan menggunakan sebuah alat *Atomic Adsorption Spectrophotometer* (AAS) shimadzu AA 630,

## Metode penelitian

### Penyiapan Adsorben Nano Zeolit Alam

Adsorben yang digunakan adalah zeolite alam Aceh. Zeolit alam yang berbentuk bebatuan dibersihkan dari bahan pengotor. Batu zeolit alam ditumbuk dengan palu *stainless steel* untuk memperkecil ukuran hingga dapat dijadikan umpan alat penghalus (*ball-mill*). Setelah halus zeolit disaring dengan menggunakan ukuran ayakan 200 mesh, hasil yang lolos dari ayakan dihaluskan kembali dengan menggunakan *ball mill* selama 10 jam sampai didapat ukuran nanopartikel.

### Karakterisasi Adsorben nano zeolite alam Aceh

Uji komposisi kimia adsorben nano zeolite dilakukan dengan menggunakan alat X-Ray Fluorescence (XRF). Sampel disinari dengan sinar-X yang menyebabkan terjadinya emisi fluoresens sinar-X.

### Pengaruh waktu kontak terhadap penyerapan logam Cd

Adsorben sebanyak 10 g dimasukkan kedalam *beaker glass* 250 mL, kemudian sampel logam dengan konsentrasi tertentu ditambahkan sebanyak 100 mL. Kemudian dilakukan pengadukan selama 120 menit. Setiap interval 20 menit sampel diambil dan dianalisa kandungan logam kadmium yang terdapat di dalam sampel. Variabel konsentrasi logam Cd dalam sampel (20,40,60,80, dan 100) mg/l. Kecepatan putaran pengaduk adalah 100 rpm. Setelah itu filtrat disaring dan dilakukan analisa logam kadmium yang terkandung dalam filtrat.

### Pengaruh dosis adsorben terhadap penyerapan logam Cd

Dosis adsorben yang divariasikan terdiri dari (1,2,3,4,5,6,7,8,9, dan 10) g. Percobaan dilakukan dengan mengontakkan sampel logam dengan konsentrasi tetap yaitu 40 mg/l. Proses adsorpsi dilakukan selama 40 menit dengan kecepatan putaran pengaduk 100 rpm.

### Pengaruh pH sampel terhadap penyerapan logam Cd

pH sampel divariasikan 3, 4, 5, 6, 7, 8, dan 9, kemudian masing-masing sampel dengan variasi pH dikontakkan dengan adsorben. Dosis adsorben yang digunakan 10 g, konsentrasi sampel 40 g/mL dan volume sampel sebanyak 250 mL.

## Hasil

### Karakteristik nanozeolite alam Aceh

Hasil karakterisasi nanozeolite alam Banda Aceh ditunjukkan pada Tabel 1. Dari hasil analisa tersebut terlihat bahwa kandungan silika dan

alumina mendominasi komposisi kimia dari zeolit alam Aceh.

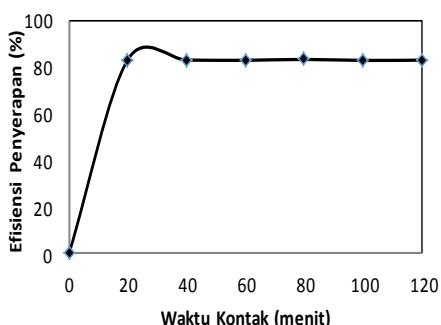
Perbandingan rasio Si/Al yang dimiliki oleh zeolit alam tanpa aktivasi sebesar 4,363, yang menunjukkan kerapatan atom Si pada struktur kerangka kristal zeolit cukup tinggi. Zeolit dengan kandungan silika tinggi memiliki sifat hidrofobik, sebaliknya untuk zeolit dengan kandungan alumina tinggi bersifat hidrofilik [20].

**Tabel 1. Karakterisasi Zeolit Alam Dengan XRF Tanpa Aktivasi**

| Senyawa                        | Komposisi (%) Berat) |
|--------------------------------|----------------------|
| SiO <sub>2</sub>               | 53,56                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20,83                |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 11,46                |
| CaO                            | 5,7                  |
| MgO                            | 3,58                 |
| SO <sub>3</sub>                | 0,05                 |
| K <sub>2</sub> O               | 1,35                 |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,27                 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,172                |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,098                |
| Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,164                |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,009                |
| Loss On Ignition               | 7,98                 |

### Pengaruh Waktu Kontak

Pengaruh waktu kontak terhadap adsorpsi logam kadmium oleh adsorben zeolit dilakukan dengan cara mencampurkan 100 ml sampel logam kadmium dengan konsentrasi 40 mg/L pada 10 g adsorben ke dalam beaker glass. Kemudian dilakukan pengadukan dengan kecepatan 100 rpm.

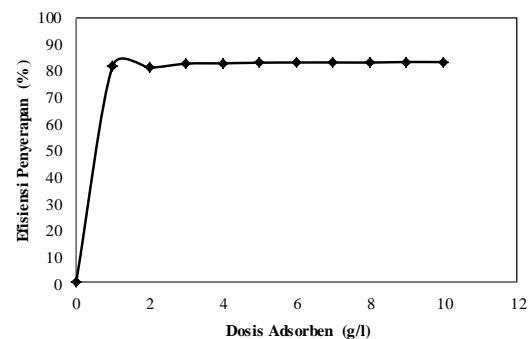


**Gambar 1. Pengaruh waktu kontak terhadap efisiensi penyerapan logam Kadmium**

Gambar 1 menunjukkan pengaruh waktu kontak terhadap penyisihan logam kadmium. Dari gambar diatas dilihat pengaruh waktu kontak terhadap efisiensi penyisihan logam kadmium berkisar antara 0-20 menit pertama efisiensi kenaikan cukup signifikan, hal ini dikarenakan ketersediaan permukaan kontak yang masih cukup banyak untuk menyerap logam kadmium. Kenaikan interval waktu selanjutnya tidak memberikan kenaikan yang cukup berarti,dikarenakan difusi yang lambat dari kation ke dalam pori zeolit [19]. Adsorpsi optimum terjadi pada waktu kontak 40 menit dengan effisiensi penyerapan sebesar 83,041% .

### Pengaruh Dosis Adsorben

Dosis adsorben juga merupakan variabel yang berpengaruh pada proses adsorpsi, karena dapat menentukan kapasitas adsorbsi sebuah adsorben pada konsentrasi awal dari adsorbat [13]. Disamping itu dosis adsorben juga dapat menentukan kuantitas logam yang teradsorpsi. Semakin banyak zeolit yang ditambahkan per satuan volume air tanah akan meningkatkan massa logam berat terlarut yang teradsorpsi [17]. Pengaruh dosis adsorben terhadap efisiensi penyerapan dapat dilihat pada Gambar 2. Dari gambar terlihat efisiensi penyerapan meningkat secara signifikan dengan kenaikan dosis adsorben dari 0 – 10 g/l. Kenaikan dosis selanjutnya tidak memberikan peningkatan kemampuan penyerapan. Hal ini dikarenakan dosis adsorben yang besar menyebabkan terjadinya agregat dari partikel sehingga menurunkan luas permukaan spesifik menyebabkan efisiensi penyerapan rendah [4]. Dengan demikian massa adsorben tanpa aktivasi sebesar 1 g dianggap lebih baik penyerapannya, dengan persen removal sebesar 81,813 %.

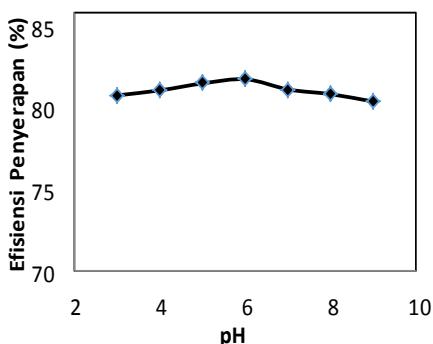


**Gambar 2. Pengaruh dosis adsorben denganefisiensi penyerapan pada logam kadmium**

## Pengaruh pH

Kondisi pH awal dari larutan logam merupakan salah satu variabel yang sangat penting pada proses adsorpsi. Kapasitas serapan dari ion logam dan mekanisme adsorpsi dipengaruhi oleh kondisi pH larutan [3]. pH larutan juga dapat mempengaruhi muatan pada permukaan adsorben. Nilai pH juga dapat mempengaruhi kesetimbangan kimia, baik pada adsorbat maupun pada adsorben. Pada penelitian ini pH divariasikan menjadi (3,4,5,6,7,8, dan 9) dengan konsentrasi Cd sebesar 43,8 mg/l pada waktu 40 menit. Pengaruh pH terhadap efisiensi penyerapan dapat dilihat pada Gambar 3.

Dari gambar terlihat bahwa pada kondisi pH asam efisiensi penyerapan logam kadmium rendah. Hal ini dikarenakan pada kondisi ini permukaan dari sisi aktif dari adsorben bermuatan positif sehingga terjadi kompetisi antara ion hydronium dan ion logam [6]. Efisiensi penyerapan meningkat pada pH 6 dan mencapai nilai maksimum yaitu 81,856% tanpa aktivasi. Peningkatan pH sampai pH 6, permukaan aktif dari adsorben menjadi negatif menyebabkan ion kadmium akan lebih mudah teradsorpsi karena adanya gaya elektrostatik antara permukaan adsorben dan logam kadmium. Pada range pH 7 - 9, efisiensi penyerapan logam menurun, hal ini diakibatkan terjadinya pengendapan dari ion kadmium sebagai senyawa hidroksid ( $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ) [4].

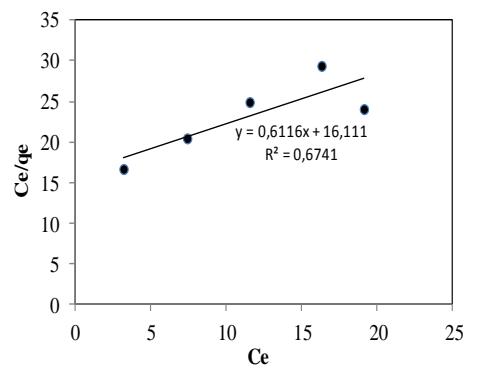


Gambar 3 Pengaruh pH sampel terhadap efisiensi penyerapan logam kadmium pada konsentrasi 43,8 mg/l

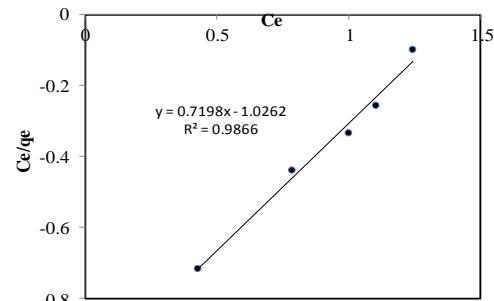
## Isoterm Adsorpsi

Terdapat dua jenis isotermal yang umum yang ditinjau pada penelitian ini yaitu isotermal Langmuir dan Freundlich. Isoterm Langmuir menggambarkan ikatan yang terjadi pada proses adsorpsi adalah ikatan kimia, sedangkan pada isoterm freundlich menggambarkan ikatan yang terjadi adalah ikatan fisika [10]. Pada Gambar 4 menunjukkan grafik hasil perhitungan secara

Langmuir dan freundlich. Dari grafik didapat nilai koefisien determinasi ( $R^2$ ) dari persamaan isotherm Freundlich sebesar 0,98, sedangkan isotherm Langmuir adalah 0,67. Ini menunjukkan ikatan yang terjadi pada proses adsorpsi Cd oleh nano zeolit tanpa aktivasi didominasi oleh ikatan fisika karena nilai determinasi ( $R^2$ ) isotherm freundlich lebih besar dengan nilai  $K_f$  adalah 0,082.



(a)



(b)

Gambar 4. Isotermal adsorbsi nanozeolit alam Aceh, a : isotermal Langmuir; b : isotermal Freunlich

## Kinetika Adsorpsi

Parameter kinetika reaksi untuk adsorbsi logam Cd menggunakan zeolit alam Aceh ditabulasikan pada Tabel 2.

| Parameter kinetika reaksi | $qe$   | $K_l$                   | $R^2$ |
|---------------------------|--------|-------------------------|-------|
| Orde satu semu            | 0,0119 | $9,6726 \times 10^{-2}$ | 0,616 |
| Orde satu semu            | 0,5379 | 1,5312                  | 0,997 |

Dari Tabel 1 memberi penjelasan tentang tingkat akurasi sebaran data hubungan antara waktu kontak dengan kapasitas adsorpsi. Harga koefisien determinasi pada kinetika order satu

semu yaitu 0,616 dan kinetika order dua semu adalah 0,997. Sebaran data order satu semu memiliki akurasi lebih kecil dibandingkan harga order dua semu. Fenomena adsorpsi logam kadmium oleh zeolit alam Banda Aceh terjadi menurut order dua semu.

### Kesimpulan

Nano zeolite alam berpotensi digunakan sebagai adsorben untuk menyerap logam Cd. Waktu kontak, dosis adsorben, pH sampel logam mempengaruhi efisiensi penyerapan logam Cd oleh nanozeolite alam Aceh. Waktu kontak optimum adalah 40 menit, dosis adsorben sebanyak 2 g dalam 250 ml sampel, pH sampel adalah netral. Isotermal dan kinetika adsorbsi dari nano zeolit alam pada penyerapan logam Cd dalam larutan sampel mengikuti isotermal Freunlich dan orde dua semu.

### Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Direktorat Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi melalui Hibah penelitian Fundamental

### Daftar Pustaka

- [1] A. A. Baba., F. A. Adekola, Solvent extraction of Pb(II) and Zn(II) from a Nigerian galena ore leach liquor by tributylphosphate and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid, *Journal of King Saud University - Science*, 25, (2013) 297-305
- [2] Alimohammadi, N.,Shadizadeh, S. R., Kazeminezhad, I., (2013), Removal of cadmium from drilling fluid using nano-adsorbent, *Fuel*,111, (2013)505-509.
- [3] A.Heidari, Younesi, Mehraban, Heikkinen, Selective Adsorption Of Pb(II), Cd(II), And Ni(II) Ions From Aqueous Solution Using Chitosan-MAANanoparticles, *International Journal of Biological Macromolecules.*, 61 (2013) 251-263.
- [4] A. Sari, and M. Tuzen, Cd(II) Adsorption From Aqueous Solution By Raw And Modified Kaolinite, *Applied Clay Science*, 88–89 (2014) 63-72.
- [5] Coelho, G. F., Gonçalves Jr, A. C., Tarley, C. R. T., Casarin, J., Nacke, H., Francziskowski, M. A, Removal of metal ions Cd (II), Pb (II), and Cr (III) from water by the cashew nut shell Anacardium occidentale L, *Ecological Engineering*, 73, (2014) 514-525.
- [6] D. Ozdes, C. Duran,H. B. Senturk, Adsorptive removal of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by using Turkish illitic clay, *Journal of Environmental Management*,92, (2011). 3082-3090.
- [7] E. Carasek, J. Wick Tonjes, M. Scharf, A new method of microvolume back-extraction procedure for enrichment of Pb and Cd and determination by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*,56, (2002) 185-191.
- [8] F. M. Pang, P. Kumar, T. T.Teng, A. K., Mohd Omar, K. L. Wasewar, Removal of lead, zinc and iron by coagulation-flocculation." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, (2011), 809-815.
- [9] G.R. Jamshidi, W.J. Lau, T. Matsuura, E. Halakoo, A. F. Ismail, Adsorptive removal of Pb(II) from aqueous solution by novel PES/HMO ultrafiltration mixed matrix membrane,Separation and Purification Technology, 120 (2013) 59-68.
- [10] H. Murni. S. Eko S, *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi Nuklir*, Batan Bandung, 2009.
- [11] I. Syauqiah, A.K. Mayang, Analisis Variasi Waktu Dan Kecepatan Pengaduk Pada Proses Adsorpsi Limbah Logam Berat Dengan Arang Aktif, *Info Teknik*, Staf Pengajar Fakultas Teknik Unlam Banjarmasin.12, (2011),No.1.
- [12] J. Anwar, U. Shafique, Z. Waheed, M. Salman, A. Dar, A. Shafique, Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana,*Bioresource Technology* 101, (2010) 1752-1755.
- [13] L. Zheng, Dang, X. Zhu, Yi, Zhang and Liu, Removal Of Kadmium(II) From Aqueous Solution By Corn Stalk Graft Copolymers." *Bioresource Technology*, 101 (2010) 5820-5826.
- [14] M.q. Jiang, X.y. Jin, X.Q.Lu, Z.l., Chen, Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay.252, *Desalination*, 252,(2010), 33-39.
- [15] Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001 tanggal 14 Desember 2001, Tentang Pengelolaan Kualitas Air Baku Dan Pengendalian Pencemaran Air, Jakarta.
- [16] Q. Tang, X. Tang, M. Hu, Z. Li, Y.Chen, P. Lau, Removal Of Cd(II) From Aqueous Solution With Activated Firmiana Simplex Leaf: Behaviors And Affecting Factors, *Journal of Hazardous Materials*, 179 (2010) 95–103.

- [17] Suprihatin, (2010), "Penyisihan Logam Berat Dari Limbah Cair Laboratorium Dengan Metode Presipitasi Dan Adsorpsi", Departemen Teknologi Industri Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Institut Pertanian Bogor, *Makara, Sains*, 14 (2010).No. 1.
- [18] T. K. Naiya, A. K. Bhattacharya, Das, S. K., Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina, *Journal of Colloid and Interface Science*, 333, (2009)14-26.
- [19] T. Motsi, Rowson and Simmons, "Kinetic Studies Of The Removal Of Heavy Metals From Acid Mine Drainage By Natural Zeolit, International Journal of Mineral Processing, 101, (2011) 42-49.
- [20] Y.C. Sharma, dan V. Srivastava, Adsorption Of Cadmium (II) From Aqueous Solution By An Indigenous Clay Mineral, *Indian Journal Of Chemical Technology*, 13 (2006) 218-221.
- [21] Z. Abdeen, S. G. Mohammad, M. S. Mahmoud, Adsorption of Mn (II) ion on polyvinylalcohol / chitosan dry blending from aqueous solution, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 3, (2015) 1-9.