

PENGHILANGAN LOGAM BERAT DALAM LARUTAN DENGAN ZEOLIT ALAM

Saryati, Supardi, Supandi S*, Rohmad S

Bidang Bahan Industri Nuklir-PTBIN-BATAN
Email: supandi_1@yahoo.com; ssuminta@gmail.com

ABSTRAK

Penelitian ini mempelajari pengaruh proses aktivasi zeolit alam secara kimia terhadap efisiensi penghilangan logam berat (%) dan komposisi kimia zeolit alam. Larutan 0,5M HCl, NH₄OH, KOH dan NaOH digunakan sebagai aktivator. Larutan logam berat (Cu, Cd, Pb, Zn, Fe dan Mn) 50 ppm digunakan sebagai sampel. Komposisi kimia zeolit dilihat secara semi-kuantitatif dengan menggunakan peralatan SEM-EDX. Diperoleh hasil bahwa perbandingan Si/Al turun karena aktivasi dengan basa dan naik karena aktivasi dengan asam. Efisiensi zeolit tanpa aktivasi dengan bahan kimia dalam pembuangan ion logam berat dalam air mencapai diatas 80% untuk Cd, Pb, Cu dan Fe, 44% untuk Zn dan 21% untuk Mn. Aktivasi zeolit alam dengan asam umumnya menurunkan efisiensi, kecuali untuk Fe dan Pb, sedangkan aktivasi dengan garam dan basa umumnya menaikkan efisiensi pembuangan logam berat.

Kata kunci: zeolit, difraksi sinar-X, dan logam berat

ABSTRACT

HEAVY METAL REMOVAL AT SOLUTION WITH NATURAL ZEOLITE. This research studied the effect of chemical activation processes of natural zeolite to heavy metal removing efficiency (%) and chemical composition of natural zeolite. The solutions 0,5M of HCl, NH₄OH, KOH and NaOH was used as an activator. Heavy metal solutions (Cu, Cd, Pb, Zn, Fe and Mn) of 50 ppm was used as sample. Chemical composition of zeolite was viewed semi-quantitatively using a SEM-EDX. The result indicate that Si/Al ratio was decreased because alkali activity and increased because the acid activity. The efficiency of zeolite without chemical activation on disposal heavy metals in water reached above 80% for Cd, Pb, Cu and Fe, 44% for Zn and 21% for Mn. Activation of natural zeolite with acid generally reduce the efficiency, except Fe and Pb, whereas activation with mineral salts and alkaline generally increase disposal heavy metal efficiency.

Keywords: zeolite, X-ray diffraction, and heavy metals

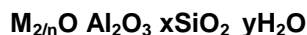
PENDAHULUAN

Peningkatan tingkat pencemaran logam berat yang berasal dari limbah industri, merupakan ancaman yang serius pada kesehatan penduduk, sumber kehidupan dan sistem ekologi. Walaupun ada banyak sumber logam berat, tetapi sektor industri merupakan sumber pencemaran yang spesifik, merupakan sumber pencemaran lingkungan dengan logam berat dan berbahaya ini [1-7]. Ion-ion logam seperti Pb⁺⁺, Cu⁺⁺, Fe⁺⁺⁺, and Cr⁺⁺⁺ mempunyai tendensi terakumulasi dalam organisme, menyebabkan beberapa penyakit dalam tubuh makhluk hidup [4].

Beberapa proses untuk menghilangkan logam berat yang terlarut telah baku, termasuk penukar ion, pengendapan, penyaringan, osmose dan elektrodialisi [1-4]. Diantara beberapa proses penghilangan logam berat

tersebut, proses penukar ion dengan zeolit alam terlihat lebih menarik. Zeolit alam juga mendapat perhatian yang signifikan diantara ilmuwan, terutama karena kemampuan penukar ionnya yang istimewa. Deposit zeolit alam sangat banyak di beberapa Negara, sehingga menjanjikan beberapa keuntungan bagi industri lokal, seperti efisiensi biaya, karena dapat mengolah limbah dengan biaya rendah [3]. Akhir-akhir ini zeolit alam telah dipelajari secara intensif karena aplikasinya dalam penghilangan logam berat dalam larutan secara kuantitatif dengan menggunakan fenomena penukar ion [1-12]. Dalam industri zeolit dapat digunakan dalam bermacam macam proses, seperti penyaringan molekul, penukar ion, adsorber dan katalis. Dalam penghilangan kation dari air limbah industri dilaporkan bahwa zeolite, khususnya *clinoptilolite* mempunyai kemampuan yang kuat untuk ion-ion logam berat [7,9].

Zeolite adalah senyawa kristalin aluminosilikat hidrat dengan logam alkali tanah serta mempunyai rumus kimia sebagai berikut:



Dengan M adalah kation yang dapat dipertukarkan dengan valensi n. M umumnya ion golongan I atau II, juga logam lain, bukan logam dan kation organik yang dapat memberikan keseimbangan dari muatan negative dari Al dalam struktur. Dalam kerangka struktur mengandung bentuk sangkar dan pori-pori dengan ukuran tertentu yang umumnya tertutup oleh kation dan molekul air [4, 6, 7].

Ada beberapa faktor yang menentukan kemampuan zeolit dalam proses penyerapan dan penukar ion, seperti perbandingan Si/Al dalam struktur zeolit, volume dan ukuran pori-pori, volume, ukuran dan bentuk sangkar dalam struktur zeolit. Oleh karena itu, untuk dapat dipergunakan sebagai bahan penyerap/penukar ion, zeolit alam perlu diaktivasi/dimodifikasi baik secara kimia maupun fisika, dengan tujuan selain memperbesar pori-pori juga melarutkan beberapa ion logam yang tidak bermanfaat dan mengganti dengan ion logam yang diinginkan [9,10].

Dalam makalah ini dilaporkan pengaruh proses pada komposisi zeolit dan unjuk kerja zeolit dalam penghilangan logam berat (Cu, Cd, Pb, Zn) dari larutan. Komposisi kimia zeolit dilihat dengan menggunakan peralatan analisis energi dispersif sinar X (EDX) dan kemampuan penghilangan metal dipelajari dari perbedaan konsentrasi metal dalam larutan sebelum dan sesudah dikontakkan dengan zeolit dan dinyatakan dalam efisiensi penghilangan (%) yang dihitung dengan persamaan:

$$\text{Efisiensi (\%)} = (C_i - C_f)/C_i \times 100\%$$

Dengan C_i adalah konsentrasi ion awal (ppm), C_f adalah konsentrasi ion akhir (ppm).

PERCOBAAN

Bahan

Serbuk zeolit pasaran dari Lampung dan beberapa larutan standar ion dalam air seperti Cu, Cd, Pb, Zn, Fe dan Mn serta HCl, NH_4OH dan KOH (dari Merck).

Alat

Perangkat peralatan polarografi EG&G PAR M 384B, yang dilengkapi dengan SMDE EG&G PAR M303A. Perangkat peralatan *Spectroscopy Electron Microscopy* – SEM yang dilengkapi dengan peralatan analisis energi dispersif sinar X –EDX dari JEOL dan perangkat peralatan XRD dari Simatsu.

Cara kerja

Serbuk zeolit diayak, dipilih yang lolos ayakan 40 mesh tertahan pada ayakan 60 mesh, kemudian dicuci bersih sampai air tapisnya jernih, dikeringkan dengan pemanasan dalam oven pada suhu $100^{\circ}C$ selama ± 3 jam. Selanjutnya ditimbang 25 gram zeolit kering direndam dalam larutan pengaktif selama 1 – 4 hari pada suhu $80^{\circ}C$ dan digunakan larutan 0,5 M HCl, NH_4Cl , KOH dan NaOH sebagai pengaktif. Setelah direndam, dicuci sampai bebas Cl dan OH, kemudian dipanaskan dalam furnace suhu $400^{\circ}C$ selama 4 jam.

Zeolit aktif ini digunakan dalam penghilangan logam berat dari larutan. Struktur kristal zeolit diamati dengan *X-ray diffraction (XRD)* dan komposisi kimia zeolit diamati dengan *Spectroscopy Electron Microscopy* – SEM yang dilengkapi dengan peralatan analisis energi dispersif sinar X -EDX.

Penghilangan ion logam dengan zeolit alam dilakukan dengan sisten catu, menggunakan 1 g of zeolit dengan 50 ml larutan yang mengandung ion logam berat dengan konsentrasi 50 ppm pada temperatur ruang dalam botol erlenmeyer, dikocok selama 5 jam. Konsentrasi logam berat dalam larutan ditentukan sebelum dan sesudah kontak dengan zeolit, dengan metoda voltametri [13].

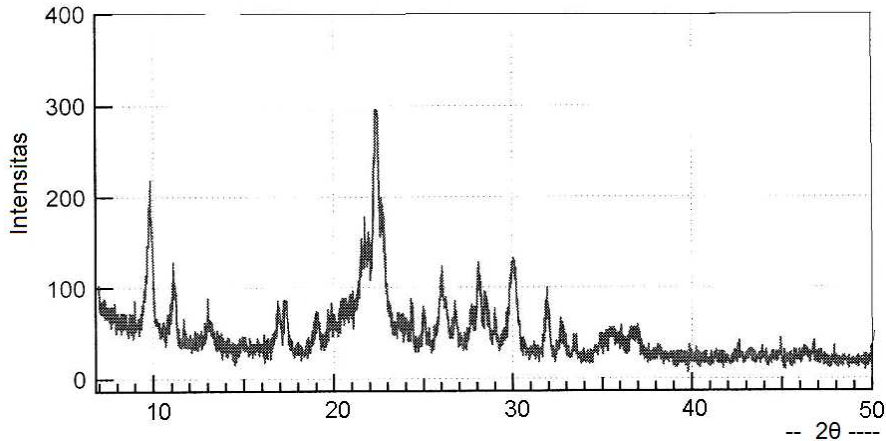
HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan pola difraksi sinar X dalam Gambar 1, zeolit alam yang digunakan ini dapat diidentifikasi sebagai *clinoptilolite* karena mempunyai tiga puncak yang karakteristik pada $2\theta = 9.89, 22.45$ and 30 [2].

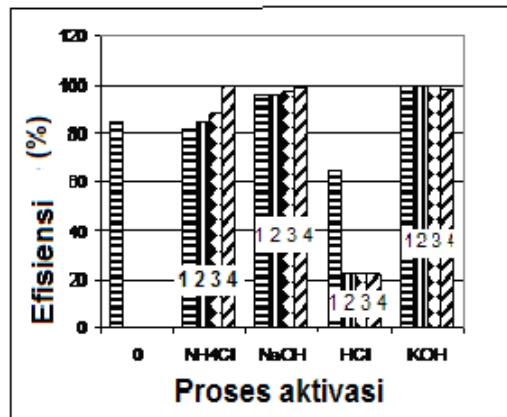
Kemampuan zeolit dalam penghilangan logam berat (Cu, Cd, Pb, Cd, Zn, Fe, Mn) dari larutan yang yang dihitung dari konsentrasi logam berat sebelum dan sesudah kontak dengan zeolit yang dinyatakan dengan efisiensi (%) terlihat dalam Gambar 2-7. Terlihat bahwa zeolit tanpa aktivasi secara

kimia menunjukkan efisiensi penghilangan logam berat cukup bagus untuk Cu, Cd, Pb dan Fe (diatas 80 %), sedangkan untuk Zn, dan Mn hanya 44% dan 21%. Efisiensi penghilangan logam berat ini dipengaruhi oleh bahan kimia yang digunakan untuk aktivasi. Lama perendaman dalam proses aktivasi dengan asam/basa tidak menunjukkan perbedaan efisiensi yang berarti. Aktivasi dengan basa dapat meningkatkan efisiensi

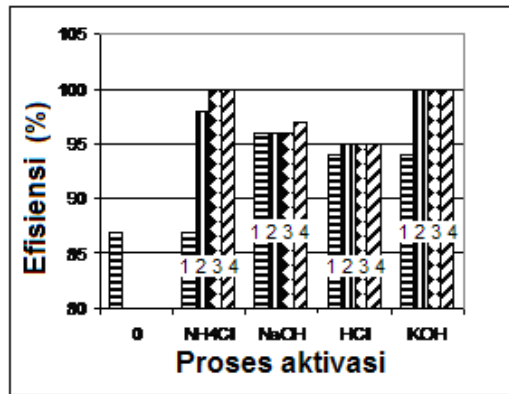
penghilangan Zn dan Mn, sedangkan aktivasi dengan HCl, secara umum menurunkan efisiensi kecuali untuk Pb dan Fe. Aktivasi dengan NH_4Cl meningkatkan efisiensi untuk Mn lebih dari 60%. Perubahan efisiensi ini sesuai dengan pustaka [10-12], yang menyatakan bahwa kemampuan penyerapan dan penukaran ion zeolit dipengaruhi oleh perbandingan Si/Al dalam struktur zeolit.



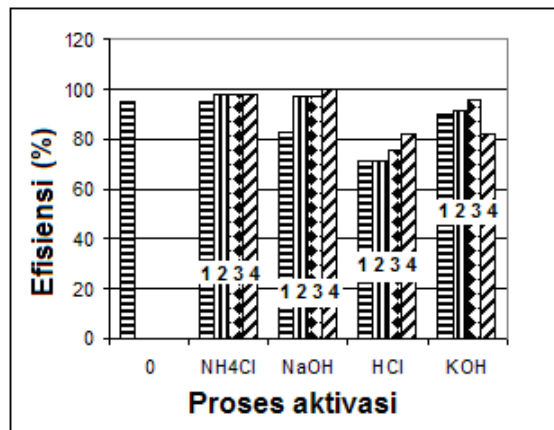
Gambar 1. Pola difraksi sinar X zeolit alam dalam daerah region $2\theta = 5 - 50$



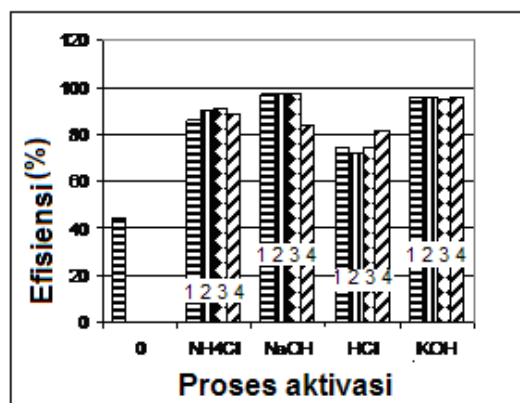
Gambar 2. Efisiensi penghilangan Cu dengan zeolit alam tanpa aktivasi dengan bahan kimia (0) dan zeolit yang telah diaktivasi dengan bahan kimia (NH_4Cl , NaOH , HCl , KOH). Lama proses aktivasi 1, 2, 3 dan 4 hari



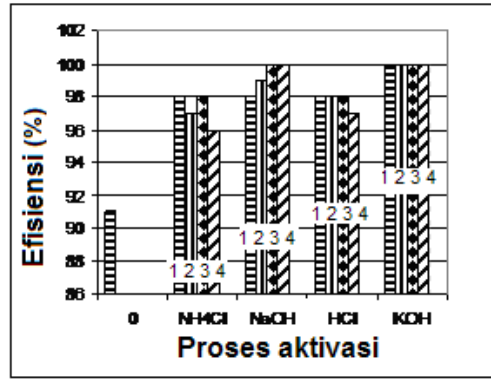
Gambar 3. Efisiensi penghilangan Pb dengan zeolit alam tanpa aktivasi dengan bahan kimia(0) dan zeolit yang telah diaktivasi dengan bahan kimia(NH_4Cl , NaOH , HCl , KOH). Lama proses aktivasi 1, 2, 3 dan 4 hari



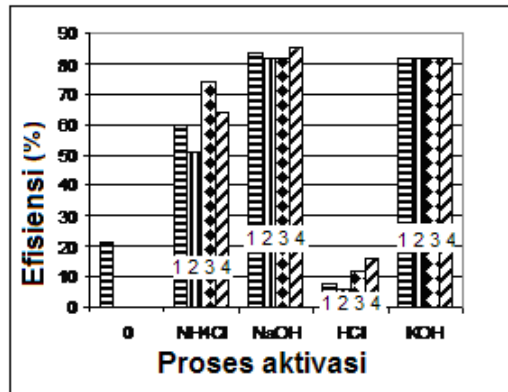
Gambar 4. Efisiensi penghilangan Cd dengan zeolit alam tanpa aktivasi dengan bahan kimia(0) dan zeolit yang telah diaktivasi dengan bahan kimia(NH_4Cl , NaOH , HCl , KOH). Lama proses aktivasi 1, 2, 3 dan 4 hari



Gambar 5. Efisiensi penghilangan Zn dengan zeolit alam tanpa aktivasi dengan bahan kimia (0) dan zeolit yang telah diaktifasi dengan bahan kimia(NH_4Cl , NaOH , HCl , KOH). Lama proses aktivasi 1, 2, 3 dan 4 hari



Gambar 6. Efisiensi penghilangan Fe dengan zeolit alam tanpa aktivasi dengan bahan kimia (0) dan zeolit yang telah diaktivasi aktivasi dengan bahan kimia(NH₄Cl. NaOH, HCl, KOH) . Lama proses aktivasi 1, 2, 3 dan 4 hari



Gambar 7. Efisiensi penghilangan Mn dengan zeolit alam tanpa aktivasi dengan bahan kimia(0) dan zeolit yang telah diaktivasi dengan bahan kimia (NH₄Cl. NaOH, HCl, KOH) . Lama proses aktivasi 1, 2, 3 dan 4 hari

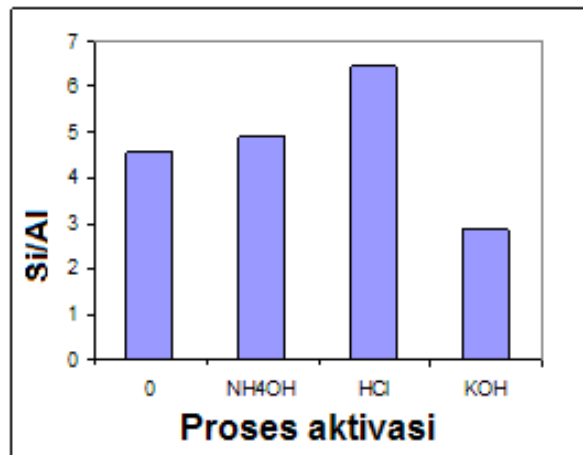
Dari Tabel 1, hasil analisis semikuantitatif komposisi kimia zeolit dengan SEM-EDX terlihat bahwa % Al menjadi kecil setelah perlakuan dengan asam dan menjadi besar pada perlakuan dengan basa, sehingga dengan demikian perbandingan Si/Al menjadi kecil pada perlakuan dengan basa dan menjadi besar pada perlakuan dengan asam.

Sedangkan perlakuan dengan garam (NH₄Cl) hanya sedikit lebih besar dari tanpa perlakuan dengan bahan kimia, seperti terlihat pada Gambar 8. Kenyataan ini sesuai dengan pustaka [11,12], yang menyatakan bahwa perlakuan dengan basa akan melarutkan Si dan perlakuan dengan asam akan terjadi dealuminasi.

Tabel 1. Kandungan unsur (% masa) dalam zeolit alam yang ditentukan secara semikuantitatif dengan SEM-EDX

Proses Aktivasi	% masa									
	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Zn	Cu
0	48,67	1,95	-	9,34	36,76	1,51	1,58	3,9	-	-
NH ₄ OH	47,65	-	-	8,12	39,73	1,61	-	2,89	-	-
HCl	43,95	-	0,22	4,55	29,33	2,39	0,96	2,55	1,77	3,14
KOH	46,82	1,97	1,10	10,62	30,29	2,26	2,24	4,91	0,79	-

Keterangan: 0 = aktivasi tanpa bahan kimia, hanya pemanasan



Gambar 8. Perbandingan Si/Al dalam zeolit alam yang diaktivasi dengan NH₄Cl, HCl, KOH

KESIMPULAN

1. Zeolit alam dari lampung mengandung zeolit tipe *clinoptilolite*
2. Efisiensi zeolit tanpa aktivasi dalam pembuangan ion logam berat dalam air sampai diatas 80% untuk Cd,Pb,Cu dan Fe , 44% untuk Zn dan 21% untuk Mn.
3. Perbandingan Si/Al turun karena aktivasi dengan basa dan naik karena aktivasi dengan asam.
4. Aktivasi zeolit alam dengan asam umumnya menurunkan efisiensi, kecuali untuk Fe dan Pb. Aktivasi dengan garam dan basa umumnya menaikkan efisiensi pembuangan logam berat. Lama proses aktivasi tidak menunjukkan perbedaan yang berarti.

DAFTAR PUSTAKA

1. MARINOS A. STYLIANOU et al, 2007, Removal of Cu(II) in bed and bath reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents, *Desalination* 215, 133-142.
2. ACHANAI BUASRI et al, 2008, Use of natural clinoptilolite for the removal of lead(II) from wastewater in batch experiment, *Chiang Mai J. Sci.* 35 ,3, 447 – 456.
3. MIRJANA MINCEVA et al., 2007, Removal of Zn⁺⁺, Cd⁺⁺ and Pb⁺⁺ from binary aqueous solution by natural zeolite and granulated activated carbon, *Macedonian Journal of Chemistry and chemical engineering*, 26, 2, 125 – 134.
4. E ERDEN, N KARAPINAR, R. DONAT, 2004, The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 309 - 314.
5. ONA GYLIENE, SIGITA VISNIAKOVA, 2008, Heavy Metal Removal from Solution Using Natural and Synthetic Sorbents, *Environmental Research, Engineering and Management* 1, 43, 28 – 34
6. M.M. RAHMAN, N. HASNIDA and WAN NIK, 2009, Preparation of Zeolite Using Local Raw Material Rice Husk as a Silica Source, *J. Sci. Res* 1, 2, 285-291.
7. SEVGI KOCAOBA and YUKSEL ORHAN, 2009, Heavy metal adsorption by clinoptilolite from aqueous solutions, <http://www.gisig.it/eco.imagins/kacaoba.pdf>.
8. A.CHOJNACKI et al., 2004, The Application of Natural Zeolites for Mercury Removal: From laboratory tests to industrial scale, *Minerals Engineering* 12, 933 – 937.
9. CRISTIANE DA ROSTA OLIVEIRA, JORGE RUBIO, 2007, Adsorption of ions onto treated natural zeolite, *Mat. Res.* 10, 4.
10. TAMSIL LAS, 1999, Prospek Penggunaan Zeolit dalam bidang Industri dan Lingkungan, *Prosiding Seminar HKI, Serpong*.
11. SCHOKS,M.R, 1990, Water Quality and treatment, *A Hand Book of Community Water Supplies*, 4th ed, Mc Graw-Hill Inc, New York.

12. TSITSISHVILI G.V, ANDRONIKASHVILI T.G, 1992, Natural Zeolite, Ellis Horwood, New York.
13. SARYATI *et al.*, 2005, The water chemistry development of cooling reactor, Indonesian Journal of Materials Science, Vol 6, 3.