

BAB I

PENDAHULUAN

I.1. Latar Belakang

Semakin besarnya laju perkembangan industrial, cemaran limbah logam berat terus meningkat karena masih banyak industri yang mengabaikan pengolahan limbah. Limbah logam berat tergolong dalam limbah bahan berbahaya dan beracun (B3) dengan tingkat toksik yang tinggi dan berbahaya bagi lingkungan. Limbah kromium banyak dihasilkan dari kegiatan industri seperti elektroplating, pertambangan, industri pewarna, limbah pupuk, hingga industri baterai dan kertas (Ginting *et al.*, 2023), namun juga umum ditemukan secara alami di air, sedimen, tanah, batuan, hingga hewan (Shi *et al.*, 2020). Ion logam Cr(VI) merupakan limbah logam berat dengan tingkat oksidasi tinggi yang cenderung stabil di air dan jauh lebih toksik dibandingkan dengan Cr(III) sehingga perlu untuk dikurangi kadar cemarannya dalam lingkungan (Beyan *et al.*, 2022). Kromium heksavalen dalam keadaan asam akan menjadi anion kromium heksavalen, spesi HCrO_4^- dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ pada pH 2-6 dan pada pH diatas 6 dan menjadi spesi CrO_4^{2-} yang dominan serta serapan atau adsorpsi maksimum pada pH yang rendah (Zekavat *et al.*, 2020).

Umumnya limbah industri sering dibuang ke aliran sungai, salah satu sungai di indonesia dengan tingkat cemaran logam berat yang cukup tinggi adalah Sungai Citarum. Kromium heksavalem dalam lingkungan memiliki ambang batas pada 0,05 ppm, sedangkan krom total pada 0,1 ppm, hal tersebut dinyatakan pada Surat Keputusan Menteri Lingkungan Hidup Nomor Kep. 03/MENKLH/11/1991

(Baehaki *et al.*, 2022). Limbah Cr(VI) dengan konsentrasi yang umumnya lebih tinggi dari nilai ambang batas Cr(VI) dalam lingkungan perlu diatasi dengan mengurangi konsentrasi atau kadarnya sehingga keberadaan Cr(VI) tidak menimbulkan potensi bahaya terhadap lingkungan dan kesehatan manusia. Berbagai teknologi dalam upaya menghilangkan Cr(VI) pada limbah, seperti pengendapan kimia, *ion exchange*, elektrodialisis, osmosis balik, adsorpsi, dan lain-lain. Metode adsorpsi dianggap sebagai metode efisien karena adsorben yang dapat diperoleh dari bahan alami dengan keunggulan yaitu ramah lingkungan, mudah dilakukan, biaya rendah dan kemampuan beradaptasi yang luas (Shi *et al.*, 2020). Adsorpsi dianggap sebagai metode dalam pengolahan limbah yang efisien, fleksibilitas dan sederhana dengan penghilangan yang tinggi serta biaya yang cenderung murah (Asanu *et al.*, 2022).

Adsorpsi merupakan proses dimana molekul adsorbat terjepit atau terserap kedalam pori atau situs aktif yang dimiliki adsorben. Proses adsorpsi terjadi disebabkan adanya perbedaan berat molekul atau perbedaan polaritas sehingga sebagian molekul pada permukaan akan lebih erat daripada molekul lainnya. Proses adsorpsi dapat dibedakan menjadi dua, yaitu adsorpsi fisika yang dipengaruhi oleh gaya Van Der Waals antara adsorben dengan adsorbat dan adsorpsi kimia dengan adanya reaksi antara zat adsorbat dengan adsorben. Adsorpsi dengan menggunakan zeolit alam dianggap sebagai metode dalam pengolahan limbah logam berat yang efisien, fleksibilitas dan sederhana dengan penghilangan logam berat yang tinggi serta cenderung berbiaya rendah. Zeolit alam sendiri memiliki kapasitas dan

efisiensi adsorpsi yang tinggi, luas permukaan yang besar, kapasitas pertukaran ion, stabilitas kimia yang tinggi, dan kelimpahannya (Asanu *et al.*, 2022).

c. Zeolit alam dengan kelimpahannya telah banyak dimanfaatkan dalam berbagai aplikasi karena kemampuan uniknya yang seperti *molecular sieving*. Dikutip dari Al Muttaqii *et al.*, 2019 zeolit alam setidaknya memiliki volume pori sebesar 30% lebih dan bercampur dengan zat pengotor baik organik maupun anorganik. Zeolit alam memiliki muatan negatif pada permukaannya yang menyebabkan aktivitas zeolit kurang efisien. Muatan negatif tersebut disebabkan substitusi silika tetravalen dengan alumina trivalen dalam struktur zeolit alam. Senyawa pengotor organik atau anorganik serta kandungan Si/Al pada zeolit alam yang cenderung rendah juga merupakan faktor kurangnya efisiensi zeolit alam ketika diaplikasikan secara langsung sebagai adsorben tanpa melalui proses aktivasi dan atau modifikasi. Zeolit alam yang telah diaktivasi dan termodifikasi memiliki daya ikat terhadap ion-ion senyawa toksik cukup kuat. Tingkat adsorpsi pada zeolit alam terhadap logam berat sangat dipengaruhi oleh jenis zeolit tersebut, volume pori, dan luas permukaannya.

Aktivasi pada zeolit alam dengan menggunakan asam dan basa, aktivasi tersebut dilakukan untuk menghilangkan zat pengotor, meningkatkan luas permukaan zeolit alam, meningkatkan rasio Si/Al dan menukar kation H^+ dengan kation penyeimbang logam alkali/alkali tanah pada zeolit alam (Al Muttaqii *et al.*, 2019). Aktivasi secara kimia dilakukan dengan mereaksikan zeolit alam dengan senyawa asam atau basa untuk memperoleh H-Zeolit dengan sifat fisikokimia lebih baik. Perlakuan asam pada zeolit akan menghasilkan lebih banyak situs adsorpsi,

meningkatkan luas permukaan, dan ukuran pori pada zeolit alam (Velarde *et al.*, 2023). Salah satu senyawa asam yang digunakan dalam mengaktivasi zeolit alam secara kimia adalah HCl yang akan menghilangkan oksida logam yang menutupi permukaan zeolit. Aktivasi secara fisika dapat dilakukan melalui proses pengecilan ukuran, pengayakan, dan pemanasan pada suhu tinggi seperti kalsinasi atau hidrotermal.

Zeolit alam perlu dimodifikasi dengan tujuan untuk meningkatkan afinitas permukaan, khususnya afinitasnya sebagai adsorben. Salah satu modifikasi dapat dilakukan dengan menggunakan surfaktan kationik seperti CTAB. *Cetyltrimethylammonium Bromide* (CTAB) merupakan salah satu jenis kation surfaktan yang tersusun atas rantai hidrofobik dengan 16 atom karbon dan amonium kuaterner sebagai gugus kepalanya. Surfaktan tersebut memiliki kemampuan dalam membentuk bilayer pada permukaan adsorben yang dapat meningkatkan performa zeolit dan kemampuan zeolit sebagai adsorben (Angaru *et al.*, 2022). Surfaktan dapat teradsorpsi pada permukaan zeolit alam melalui mekanisme pertukaran kation. Dengan memodifikasi zeolit alam, terjadi pertukaran penyeimbang muatan zeolit dengan surfaktan sehingga dapat diperoleh zeolit alam yang lebih reaktif dengan permukaan positif sehingga dapat bersifat lebih selektif terhadap anion logam berat khususnya anion Cr(VI) (Hashemi *et al.*, 2019). Surfaktan kation CTA^+ yang direaksikan dengan zeolit alam akan terjadi pertukaran kation dengan kation-kation penyeimbang zeolit alam dan akan membentuk misel pada *Critical Micelle Concentration* (CMC) $9 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Dalam penelitian Amiri-Yazani *et al.*, 2019 zeolit alam klinoptilolit berhasil dimodifikasi dengan magnetik, surfaktan CTAB, dan ditizon sebagai adsorben dalam adsorpsi logam. Dalam penelitian tersebut, uji adsorpsi dilakukan dengan menggunakan *Response Surface Method* (RSM). Metode RSM dianggap lebih sederhana, efektif, dan berbiaya rendah untuk menganalisis data, membangun model, dan mengevaluasi pengaruh faktor parameter individu serta interaksi antarvariabel terhadap respon yang diperoleh untuk menarik kesimpulan yang optimal. Metode RSM dapat mengurangi jumlah percobaan jika dibandingkan dengan metode konvensional seperti metode *one factor at a time*, namun tetap mampu menggambarkan hubungan sebenarnya antara variabel yang diujikan dengan respon yang diperoleh. Metode konvensional dianggap kurang efisien dalam menggambarkan interaksi antar variabel pengujian dan menginterpretasikan hasil data eksperimen, khususnya untuk pengujian 3 variabel dengan 3 level. Metode tersebut dianggap lebih valid dan *robust* karena mempertimbangkan variasi dan interaksi yang terjadi. Model statistik RSM merupakan metode efektif yang berperan sebagai metode pengoptimalan secara matematika dan statistik yang mengevaluasi hubungan antara faktor terhadap respon dengan menurunkan jumlah percobaan dan menguji pengaruh variabel individu serta interaksinya terhadap respon (Zekavat *et al.*, 2020). *Response Surface Method* juga membantu dalam memvisualisasikan hasil eksperimen melalui grafik, plot kontur 2D, dan 3D surface sehingga dapat ditarik kesimpulan optimal dalam pengujian yang dilakukan.

Berdasarkan hal tersebut, dilakukan penelitian mengenai adsorpsi kromium heksavalen dengan zeolit alam termodifikasi surfaktan CTAB menggunakan RSM.

Dalam penelitian ini digunakan model Box-Behnken Design dalam membuat desain eksperimen uji adsorpsi Cr(VI). Optimisasi adsorpsi Cr(VI) dengan menggunakan metode RSM secara statistik bertujuan untuk memperoleh kondisi eksperimen optimal melalui desain statistik terhadap pengaruh pH larutan, jumlah adsorben, dan konsentrasi Cr(VI).

I.2. Tujuan

Penelitian ini memiliki tujuan sebagai berikut,

1. Memperoleh zeolit alam teraktivasi (H-Zeolit) dan zeolit termodifikasi surfaktan CTAB (Z.CTAB) serta data karakterisasinya
2. Menentukan kondisi optimum adsorpsi Cr(VI) yang dipengaruhi pH, jumlah adsorben, dan konsentrasi Cr(VI) dengan desain *Response Surface Method* (RSM)
3. Menentukan kinetika adsorpsi yang sesuai untuk adsorpsi Cr(VI) dengan Z.CTAB 0,1 M.