



## **Pengolahan Limbah Logam Berat Kromium Hexavalen Menggunakan Reagen Fenton dan Adsorben Keramik Zeolit**

### **Treatment of Wastewater Containing Hexavalent Chromium Using Fenton Reagent and Zeolite Ceramic Adsorbent**

**Tuty Emilia Agustina<sup>1\*</sup>, Muhammad Faizal<sup>1</sup>, Tine Aprianti<sup>1</sup>, Dedi Teguh<sup>2</sup>, Aditya M. Rif'at<sup>1</sup>, Imam Gunawan Putra<sup>1</sup>, Mutiara Rizki Prayesi<sup>1</sup>, Ulfa Fitrializa<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Chemical Engineering Departement, Faculty of Engineering, Universitas Sriwijaya.

<sup>2</sup>Graduate Program Student, Chemical Engineering Magister Program, Universitas Sriwijaya.

\*E-mail: tuty\_agustina@unsri.ac.id

Terima draft : 03 April 2018; Terima draft revisi: 19 Mei 2018; Disetujui : 21 Mei 2018

#### **Abstrak**

Kromium diketahui sebagai salah satu polutan beracun yang menyebabkan masalah lingkungan dan kesehatan masyarakat. Kromium Heksavalen Cr(VI) merupakan logam berat, dimana dalam konsentrasi yang kecil dapat menghasilkan tingkat keracunan yang tinggi pada makhluk hidup. Jika senyawa kromium (VI) terbuang ke lingkungan dan masuk ke dalam tubuh makhluk hidup maka akan sangat berbahaya, sehingga penting untuk mengolah limbah tersebut. Penelitian ini difokuskan pada proses pengolahan Cr(VI) dengan metode kombinasi yaitu secara kimia dan secara fisika. Penelitian ini bertujuan untuk mengolah air limbah yang mengandung Cr(VI) menggunakan reagen Fenton yang dilanjutkan adsorpsi menggunakan adsorben berbahan dasar zeolit dan tanah liat yang dibentuk menjadi keramik. Air limbah yang mengandung Cr(VI) dikontakkan dalam reaktor berpengaduk sehingga terjadi reaksi reduksi oksidasi, selanjutnya air limbah ini dilewatkan ke dalam kolom adsorpsi yang berisi adsorben keramik zeolit. Kondisi terbaik dari pengolahan air limbah yang mengandung Cr(VI) dengan proses Fenton dan adsorpsi dicapai pada penggunaan rasio molar reagen Fenton 1:30, dan pH 6. Dimana persentase maksimum penurunan Cr(VI) dengan proses Fenton sebesar 30,15% dan dilanjutkan dengan adsorpsi sehingga penurunan Cr(VI) total mencapai 99,99% dengan konsentrasi awal Cr(VI) 200 ppm. Hal ini menunjukkan bahwa pengolahan limbah logam berat kromium dengan menggunakan reagen Fenton dilanjutkan adsorpsi menggunakan adsorben keramik zeolit mampu menurunkan kadar Cr(VI) pada limbah cair mencapai 0,0033 ppm dari baku mutu yaitu 0,1 ppm, sehingga hasil penelitian ini telah memenuhi baku mutu lingkungan.

Kata kunci: adsorpsi, kromium hexavalen, logam berat, reagen Fenton, zeolit keramik

#### **Abstract**

Chromium is known as one of the toxic pollutants that causes an environmental problem and public health. Chromium Hexavalent Cr(VI) is a heavy metal which in small concentrations can produce high levels of poisoning in the living organism. If a chromium (VI) compound was dumped into the environment and enter the body of a living organism, it will be very dangerous, so it is important to treat the wastewater. This research was focused on the treatment of Cr(VI) by combination chemically and physically method. The objective of this research is to treat the wastewater containing Cr(VI) using Fenton reagent followed by adsorption using clay and zeolite based adsorbent which is formed into ceramics. The wastewater containing Cr(VI) was contacted in a stirred reactor, resulting in an oxidation-reduction reaction, then the wastewater was passed into an adsorption column containing the zeolite ceramic adsorbent. The best condition for the treatment of wastewater containing Cr(VI) by using combination method of Fenton process and adsorption was achieved when using the reagen Fenton molar ratio of 1:30 and pH of 6. Whereas the maximum reduction percentage of Cr(VI) by using Fenton process of 30.15% and followed by adsorption so the total Cr(VI) percentage reduction of 99.99% was reached with the initial concentration of Cr(VI) of 200 ppm. It was shown that the treatment of wastewater containing chromium hexavalent using Fenton reagent followed by adsorption using zeolite ceramic adsorbent was able to decrease Cr(VI) content in the wastewater to 0.003 ppm which is meet the environmental quality standard Cr(VI) of 0.1 ppm.

Keywords: adsorption, Fenton reagent, heavy metal, hexavalent chromium, zeolite ceramic

## 1. Pendahuluan

Pencemaran yang disebabkan oleh logam berat merupakan pencemaran lingkungan yang cukup menyita perhatian publik. Dalam konsentrasi yang kecil saja, logam berat dapat menghasilkan daya racun yang tinggi pada makhluk hidup. Selain itu logam berat juga dapat terakumulasi dalam rantai makanan. Seringkali tanpa sengaja tubuh kita terpapar limbah logam berat dalam kegiatan kita sehari-hari, baik yang berasal dari makanan, minuman, maupun dari udara yang kita hisap. Disamping itu, air limbah yang dihasilkan industri juga dapat menjadi penyumbang limbah yang berbahaya. Salah satu limbah yang berbahaya contohnya adalah limbah logam berat Cr(VI) yang dapat berasal dari beberapa macam industri.

Limbah Cr(VI) menjadi populer mengingat sifatnya yang tidak mudah terurai di alam dan karsinogenik. Logam kromium tersebut terdapat di alam dalam dua bentuk oksida, yaitu oksida Cr(III) dan Cr(VI). Daya racun yang dimiliki kromium ditentukan oleh bilangan oksidasinya. Uniknya hanya Cr(VI) yang bersifat karsinogenik sedangkan Cr(III) tidak. Hal ini karena sifatnya yang berdaya larut dan mobilitas tinggi di lingkungan (Rahman dkk., 2007). Limbah Cr(III) ini berasal dari industri tekstil, kulit dan baja. Sedangkan limbah Cr(VI) lebih banyak berasal dari industri pelapisan logam, kulit, dan tekstil. Industri pelapisan logam yang terdapat di wilayah Jawa Barat dapat mengandung sampai lebih dari 750 ppm Cr(VI) (Agustina dkk., 2017).

Umumnya pengolahan limbah cair yang mengandung bahan berbahaya seperti logam berat dapat dilakukan secara kimia. Pengolahan ini termasuk reaksi redoks (reduksi-oksidasi). Beberapa upaya pengolahan limbah Cr(VI) yang telah dilakukan seperti bioreduksi, ion exchange, adsorpsi dengan karbon aktif dan reduksi dengan bantuan bakteri, dimana memiliki kelemahan yaitu diperlukannya energi yang sangat tinggi dan/atau bahan kimia yang sangat banyak. Karenanya pengolahan limbah Cr(VI) memerlukan biaya yang cukup besar sehingga perlu dilakukan pengolahan alternatif lain dengan biaya yang relatif lebih murah dan efektif (Khairani, 2007). Dengan semakin berkembangnya industri dan semakin ketatnya peraturan mengenai limbah industri serta tuntutan untuk mewujudkan pembangunan yang berwawasan lingkungan, maka perlu adanya

teknologi pengolahan limbah yang efektif dan efisien.

Pada penelitian ini digunakan reagen Fenton dan proses adsorpsi dengan adsorben berbasis zeolit dan tanah liat yang dibetuk menjadi keramik (Agustina dkk., 2017). Reaksi reagen Fenton menggunakan hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ ) sebagai oksidator, dan besi ( $Fe^{2+}$ ) sebagai katalis, dimana reaksi tersebut akan menghasilkan radikal hidroksil ( $OH^*$ ). Selain itu, terjadi reaksi redoks sehingga diharapkan terjadi reaksi reduksi yang mengakibatkan Cr(VI) menjadi Cr(III). Adapun penambahan adsorben bertujuan untuk meningkatkan daya adsorpsi terhadap kromium. Sehingga diharapkan kadar Cr(VI) dalam *effluent* yang dihasilkan dengan proses Fenton dan adsorpsi dapat memenuhi baku mutu lingkungan.

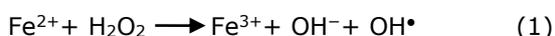
## Reagen Fenton

Saat ini terdapat alternatif pengolahan limbah yang dikenal dengan Advanced Oxidation Processes (AOPs) yang mampu mengolah limbah dengan kandungan senyawa organik yang tinggi. Salah satu metode AOPs yang sering digunakan adalah reagen Fenton. Reagen Reagen Fenton merupakan larutan dari hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ ) dan katalis besi ( $Fe^{2+}$ ) yang memiliki kemampuan oksidasi tinggi dalam mengoksidasi kontaminan atau air limbah (Kommineni dkk., 2008). Reagen Fenton berfungsi sebagai pendegradasi senyawa-senyawa kontaminan yang sulit terdegradasi dalam suatu air limbah. Metode Oksidasi dengan reagen Fenton telah diterapkan untuk pengolahan berbagai macam air limbah industri yang mengandung senyawa organik toksik seperti fenol (Tabai dkk., 2017). Penelitian mengenai pengolahan limbah dengan kandungan polutan organik tinggi seperti air limbah industri kelapa sawit telah dilakukan dimana metode Fenton telah menurunkan kandungan COD sebesar 77,77% pada pH 3 (Yulia dkk., 2016). Sedangkan untuk mengolah air limbah dengan kandungan polutan organik dan anorganik seperti logam, dapat digunakan kombinasi metode Fenton yang dilanjutkan dengan adsorpsi seperti pada penelitian yang dilakukan oleh Agustina dkk., yang mengolah air limbah industri karet dengan menggunakan reagen Fenton yang dikombinasikan dengan karbon aktif. Pada penelitian tersebut didapatkan penurunan COD sebesar 95% (Agustina dkk., 2017). Dalam penelitian yang dilakukan Lusiani

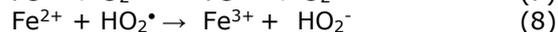
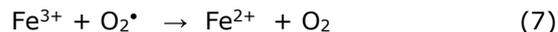
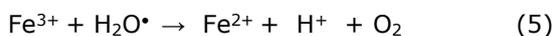
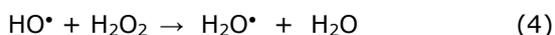
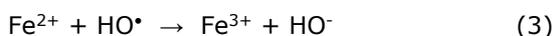
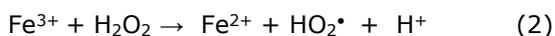
mengenai pengolahan limbah cair yang mengandung logam merkuri dilakukan dengan reagen Fenton yang dilanjutkan dengan presipitasi sulfida. Dalam penelitian tersebut didapatkan penurunan zat organik sebesar 92,01% dan pencemar anorganik sebesar 99,99%. Dari hasil penelitian-penelitian ini menunjukkan bahwa metode Fenton yang dikombinasi dapat digunakan untuk mengurangi kandungan organik dan senyawa anorganik dalam air limbah. Untuk itu dalam penelitian ini metode Fenton dikombinasikan dengan adsorpsi.

Reaksi dengan reagen Fenton efektif terjadi pada kondisi pH 3-5. Hal ini disebabkan pada pH lebih rendah efektifitas dari degradasi polutan menurun karena tidak terjadinya dekomposisi  $H_2O_2$ , disamping itu konsentrasi ion  $H^+$  menjadi lebih tinggi. Hal ini menyebabkan ion hidrogen akan bertindak sebagai asektor utama dari radikal hidroksil (Sibarani dkk., 2016). Proses Fenton tidak efektif dilakukan pada air limbah dengan pH 5-9, hal ini dikarenakan pada pH yang lebih tinggi (basa) mengakibatkan semakin banyak terbentuknya endapan ( $Fe^{3+}$ ) yang dapat mengganggu efisiensi penghilangan polutan (Agustina dkk., 2016).

Reaksi oksidasi Fenton merupakan reaksi kompleks yang melibatkan reaksi dekomposisi  $H_2O_2$  dengan bantuan katalis  $Fe^{2+}$ . Mekanisme reaksinya dimulai dengan  $Fe^{2+}$  menginisiasi reaksi dan mengkatalisis reaksi dekomposisi  $H_2O_2$  sehingga dihasilkan radikal hidroksil ( $OH^\bullet$ ) sesuai dengan persamaan reaksi berikut :



Radikal hidroksil ( $OH^\bullet$ ) mampu memecah hampir semua senyawa organik, bereaksi dengan komponen terlarut, menginisiasi reaksi beruntun menghasilkan rangkaian proses oksidasi sampai komponen tersebut terurai secara sempurna. Walaupun melibatkan reaksi yang kompleks, secara umum reaksi yang terjadi pada reagen Fenton adalah sebagai berikut: (Vatanpour dkk., 2009 dalam Sholeh dkk., 2013)



### Tanah Liat

Tanah liat merupakan campuran partikel-partikel pasir dan debu dengan bagian-bagian tanah liat yang mempunyai sifat dan karakteristik berbeda dalam ukuran yang sama. Salah satu ciri partikel-partikel tanah liat yaitu mempunyai muatan ion positif yang dapat dipertukarkan. Material tanah liat mempunyai daya serap yang baik terhadap perubahan kadar kelembapan karena tanah liat mempunyai luas permukaan yang sangat besar (Nufida dkk., 2014). Studi menunjukkan bahwa kemampuan adsorpsi tanah liat dikarenakan oleh muatan negatif pada mineral silikat yang dinetralkan oleh adsorpsi kation bermuatan positif. Alasan utama lainnya untuk kapasitas adsorpsi tinggi tanah liat adalah permukaan yang luas, berkisar hingga  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Surapto, 2015). Tanah liat merupakan partikel mineral yang mengandung silikat dengan diameter berukuran mikro.

### Zeolit

Zeolit merupakan mineral kristal alumina silikat berpori terhidrat dengan struktur kerangka tiga dimensi terbentuk dari tetrahedral  $[SiO_4]^{4-}$  dan  $[AlO_4]^{5-}$ . Kedua tetrahedral dihubungkan oleh atom-atom oksigen menghasilkan struktur tiga dimensi terbuka dan berongga yang didalamnya diisi oleh atom-atom logam biasanya logam-logam dan molekul air yang dapat bergerak bebas (Akimkhan, 2012). Zeolit merupakan salah satu adsorben alternatif dengan kemampuan adsorpsi yang tinggi karena memiliki pori yang banyak, mempunyai kapasitas tukar kation yang tinggi dan dapat diaplikasi dalam rentang suhu yang luas sehingga sangat cocok digunakan sebagai adsorben (Barlokova, 2008)

Dehidrasi pada zeolit mengakibatkan struktur pada pori yang sangat terbuka dan mempunyai luas permukaan internal yang luas, sehingga mampu menyerap sejumlah besar substansi selain air dan mampu memisahkan molekul zat berdasarkan ukuran molekul dan kepolarannya (Susanto, 2011). Sifat zeolit sebagai adsorben dimungkinkan karena struktur zeolit mampu menyerap sejumlah besar molekul yang berukuran lebih kecil atau sesuai dengan ukuran rongganya. Umumnya, struktur zeolit adalah suatu polimer anorganik berbentuk tetrahedral unit  $TO_4$ , dimana T adalah ion

$\text{Si}^{4+}$  atau  $\text{Al}^{3+}$  dengan atom O berada diantara dua atom T (Barlokova, 2008).

### Aktivasi Adsorben

Aktivasi merupakan suatu perlakuan yang bertujuan untuk memperbesar pori yaitu dengan cara mengoksidasi molekul-molekul permukaan sehingga adsorben mengalami perubahan fisik maupun kimia, yaitu luas permukaan bertambah besar dan berpengaruh terhadap daya adsorpsi (Salamah, 2008). Proses aktivasi dapat dilakukan dengan dua cara yaitu aktivasi fisika dan aktivasi kimia.

Aktivasi fisika merupakan proses pemutusan rantai hidrokarbon dari senyawa organik dengan bantuan panas, uap dan  $\text{CO}_2$ . Umumnya adsorben dipanaskan dalam tanur pada temperatur 800-900°C. Gas-gas tersebut berfungsi untuk mengembangkan struktur rongga yang ada pada adsorben, sehingga memperluas permukaannya dan menghilangkan konstituen yang mudah menguap serta membuang produksi tar atau hidrokarbon-hidrokarbon pengotor pada arang. Aktivasi secara kimia dilakukan dengan cara asam, basa, atau garam. Aktivasi adsorben dengan asam mineral (misalnya HCl atau  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) akan mempengaruhi daya serap karena sifatnya yang larut atau bereaksi dengan komponen berupa lain seperti tar, garam Ca dan Mg yang menutupi pori-pori adsorben (Sembiring dan Sinaga, 2003).

### Adsorpsi

Adsorpsi merupakan peristiwa penyerapan suatu fluida (cair atau gas) oleh zat (padat atau cair) karena adanya gaya tarik atom pada permukaan. Zat yang diserap disebut fase terserap (adsorbat), sedangkan zat yang menyerap disebut adsorben. Adsorben yang umum digunakan pada proses adsorpsi antara lain karbon aktif, zeolit dan lempung (Raziah dkk., 2017). Proses adsorpsi dapat terjadi karena adanya gaya tarik atom atau molekul pada permukaan padatan yang tidak seimbang, sehingga padatan cenderung menarik molekul-molekul lain yang bersentuhan dengan permukaan padatan. Akibatnya konsentrasi molekul pada permukaan menjadi lebih besar dari pada dalam fasa gas zat terlarut dalam larutan.

Pada adsorpsi interaksi antara adsorben dengan adsorbat hanya terjadi pada permukaan adsorben. Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi menurut Ali (2017) yaitu kecepatan

pengadukan, luas permukaan, jenis dan karakter adsorben, jenis dan karakter adsorbat, kelarutan dan konsentrasi adsorbat, struktur molekul, pH, temperatur, dan waktu kontak.

## 2. Metodologi

### 2.1. Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan adalah zeolit alam yang berasal dari Jawa Barat. Bahan kimia HCl 32%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaOH, Aquades,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  solid,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ , dan  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% diperoleh dari Merck.

Peralatan yang digunakan yaitu rangkaian alat berupa reaktor alir tangki berpengaduk, dan kolom adsorpsi. Selain itu dibutuhkan juga crusher, peralatan pencetak adsorben, pengaduk dan furnace.

### 2.2. Prosedur Penelitian

Persiapan penelitian dimulai dengan menyiapkan bahan pembuat adsorben yang terdiri dari campuran zeolit dan tanah liat. Zeolit dihaluskan dengan menggunakan crusher hingga berbentuk bubuk kemudian diayak dengan menggunakan ayakan ukuran 100 mesh. Sedangkan zeolit yang tidak lolos dari ayakan 100 mesh selanjutnya dicrusher kembali. Adapun tanah liat dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 15 menit lalu digerus hingga berbentuk bubuk kemudian diayak menggunakan ayakan ukuran 100 mesh. Tanah liat yang tidak lolos ayakan selanjutnya digerus kembali. Sehingga bahan baku yang digunakan adalah zeolit dan tanah liat yang lolos dari ayakan 100 mesh saja.

Kemudian campurkan bubuk zeolit dengan tanah liat dengan perbandingan persentase berat kering antara zeolit dan tanah liat yaitu 7:3. Campuran tanah liat dan zeolite dibentuk bola-bola kecil dengan diameter 0,5-0,6 cm, kemudian dibakar dengan suhu 900-1300°C selama 48 jam hingga terbentuk keramik. Rendam keramik sebanyak 700 gr dalam larutan HCl 32% selama 1 (satu) jam untuk mengisi muatan positif pada permukaan adsorben, lalu adsorben dicuci dengan aquadest dan dikeringkan didalam oven dengan suhu 150-200°C selama 2-3 jam (Agustina, 2017). Selanjutnya adsorben dimasukkan ke dalam kolom adsorpsi.

Air limbah yang digunakan yaitu air limbah sintetik (buatan) yang mengandung kromium hexavalen. Air limbah sintetik

dibuat dengan cara melarutkan sejumlah  $K_2Cr_2O_7$  (solid) dengan konsentrasi Cr(VI) awal 200 ppm kedalam aquadest lalu diaduk sampai homogen. Reagen Fenton dibuat dengan cara melarutkan Hidrogen Peroksida dan Ferrous Sulfat dengan perbandingan molar 1:30. Penelitian dimulai dengan membuat air limbah sintetik berupa larutan Cr(VI) dan menambahkan  $H_2SO_4$  0,1 M sehingga tercapai pH 3,5. Selanjutnya larutan Cr(VI) sintetik dimasukkan ke dalam reaktor yang telah berisi reagen Fenton. Kemudian hidupkan motor pengaduk. Reaktor dijalankan selama 20 menit dengan pengambilan sampel tiap 5 menit untuk dianalisa kadar Cr(VI). Setelah 20 menit, selanjutnya *effluent* dari reaktor dialirkan ke tangki penampung. Pada proses adsorpsi digunakan langsung *effluent* dari reaktor dengan pH 3,4. Pengaturan pH 6 dan pH 8 dicapai dengan cara menambahkan NaOH 0,1 M. Setelah itu umpan dipompakan ke dalam kolom adsorpsi yang telah diisi adsorben keramik zeolit. Perbandingan adsorben dan volume air limbah adalah 1 : 1. Proses adsorpsi berlangsung secara batch, setelah 10 jam air limbah sintetik dikeluarkan dari kolom adsorpsi untuk dianalisa kadar Cr(VI) (Agustina dkk., 2017).

### 2.3. Analisa

Adsorben keramik zeolit yang terbentuk kemudian dikarakterisasi menggunakan SEM/EDS JEOL JED-2300 20 kV untuk mengamati morfologi dan elemen yang terkandung. Untuk mengetahui luas permukaan, ukuran pori, dan volume pori adsorben sebelum dan setelah aktivasi dilakukan analisa dengan metode BET. Sedangkan kandungan Cr(VI) dianalisa dengan metode AAS berdasarkan SNI 6989.71:2009.

## 3. Hasil dan Pembahasan

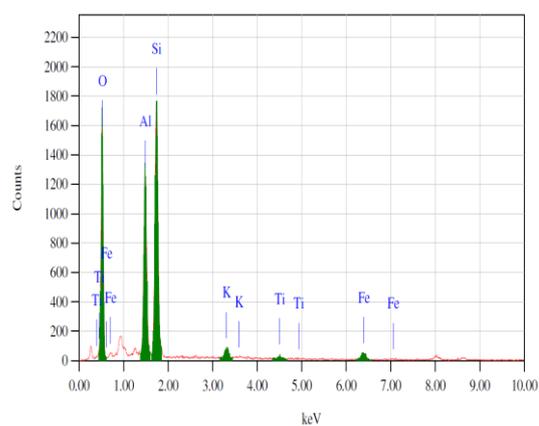
### 3.1. Komposisi Zeolit

Hasil analisa SEM/EDS terhadap zeolite ditunjukkan dalam Tabel 1, Gambar 1, dan Gambar 2. Dari Gambar 1 dapat dilihat bahwa jumlah elemen O sebelum aktivasi lebih banyak dibandingkan jumlah elemen O setelah aktivasi yang ditunjukkan dengan peak pada gambar 1 (a) yang lebih tinggi dibandingkan pada gambar 1 (b). Demikian pula pada Tabel 1 persentase elemen O sebelum aktivasi lebih tinggi dibandingkan setelah aktivasi. Hal ini menunjukkan bahwa senyawa pengotor organik yang

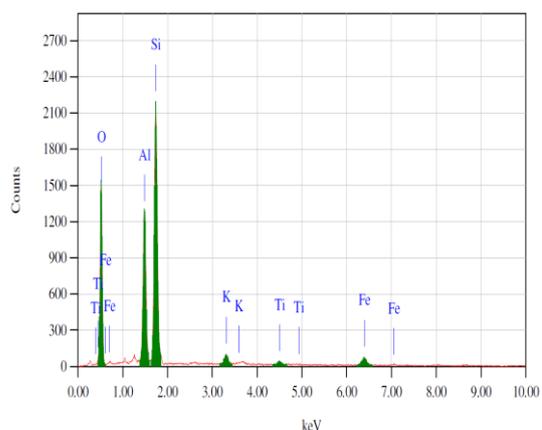
mengandung elemen O telah menguap selama proses aktivasi. Sebaliknya dengan berkurangnya elemen O maka terjadi peningkatan persentase kandungan Si yang dapat dilihat pada Gambar 1 dan Tabel 1.

**Tabel 1.** Perbandingan kandungan elemen adsorben keramik zeolit sebelum dan setelah aktivasi

Elemen	% Massa		% Atom	
	Sebelum	Sesudah	Sebelum	Sesudah
O	65,73	62,48	77,57	75,14
Al	11,86	11,44	8,30	8,16
Si	19,13	22,12	12,86	15,15
K	1,01	1,07	0,49	0,53
Ti	0,33	0,51	0,13	0,20
Fe	1,94	2,39	0,66	0,82
Total	100		100	



(a)

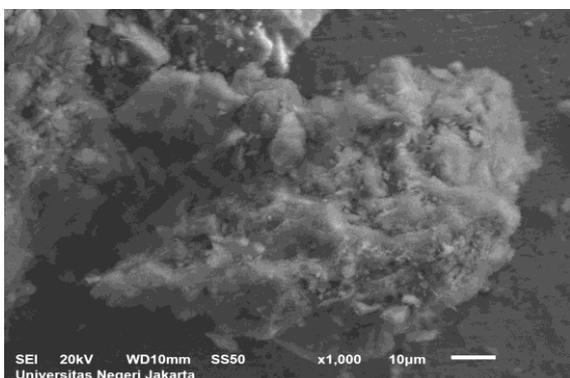


(b)

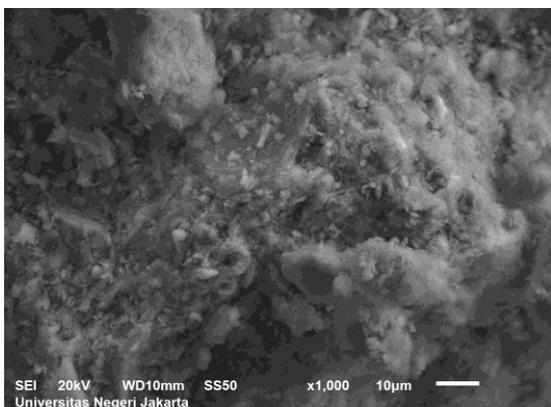
**Gambar 1.** Grafik EDS keramik zeolit (a) sebelum aktivasi, (b) setelah aktivasi

Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Susanti dan Nurdiansyah (2013) bahwa setelah aktivasi terjadi penghilangan pengotor. Dengan meningkatnya kandungan Si maka kemampuan adsorpsi diharapkan semakin baik.

Kandungan Si yang terdapat dalam adsorben memiliki sifat adsorpsi dan pertukaran ion yang baik serta mudah dimodifikasi dengan senyawa kimia tertentu untuk meningkatkan kinerjanya sehingga memungkinkan untuk dapat mengikat ion logam (Hardyanti dkk., 2017). Adapun morfologi permukaan adsorben keramik zeolit sebelum dan setelah aktivasi dapat dilihat pada Gambar 2(a) dan (b). Dari gambar 2(a) dapat terlihat bahwa sebelum aktivasi pori-pori adsorben sebagian besar masih tertutup. Setelah aktivasi semakin banyak pori-pori adsorben yang terbuka, seperti terlihat pada gambar 2(b). Hal ini terkonfirmasi melalui hasil analisa adsorben sebelum dan setelah aktivasi dengan menggunakan metode BET. Setelah aktivasi semakin besar ukuran pori-pori, yaitu dari sebelum aktivasi sebesar 113,1 Å menjadi 131,8 Å. Dengan semakin besarnya ukuran pori-pori adsorben maka semakin banyak polutan yang terperap.



(a)



(b)

**Gambar 2.** Analisa SEM adsorben keramik zeolit (a) sebelum aktivasi, (b) setelah aktivasi dengan perbesaran 1000 kali.

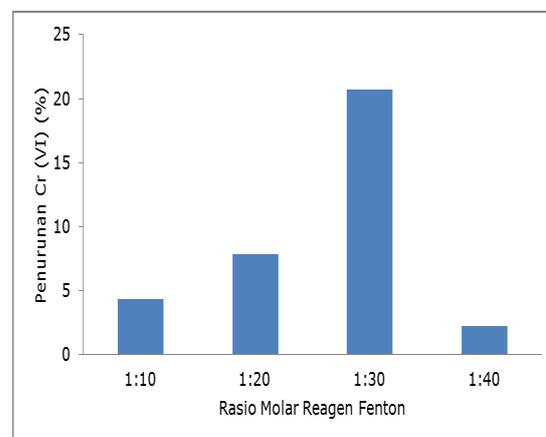
Adapun ukuran pori adsorben sebelum aktivasi yaitu sebesar 113,1 Å dan setelah aktivasi ukuran pori semakin besar menjadi

131,8 Å. Dengan semakin besarnya ukuran pori-pori adsorben maka semakin banyak polutan yang terperap.

### 3.2. Pengaruh Rasio Molar Reagen Fenton terhadap Penurunan Cr(VI)

Untuk mempelajari pengaruh rasio molar reagen Fenton terhadap penurunan Cr(VI), rasio molar reagen Fenton divariasikan dengan perbandingan 1:10, 1:20, 1:30, dan 1:40 dengan menggunakan konsentrasi Cr(VI) awal 200 dan pH 3,4. pH ini merupakan pH limbah sintetik Cr (VI) yang bersifat kationik sebagai hasil dari pengolahan sebelumnya dengan menggunakan reagen Fenton. Persentase penurunan Cr(VI) ditampilkan pada Gambar 3. Pada Gambar dapat dilihat bahwa persentase penurunan Cr(VI) terjadi pada semua perbandingan rasio molar. Rasio molar yang optimum antara hidrogen peroksida dan ion besi berbeda-beda tergantung pada parameter lain, seperti jenis polutan pada air limbah.

Pada pengolahan air limbah yang mengandung kromium dengan reagen Fenton ini terjadi reaksi redoks (reduksi-oksidasi) dimana Cr(VI) akan direduksi menjadi Cr(III) menurut persamaan (5) dan (7) pada reaksi Fenton. Pada reaksi tersebut terdapat radikal  $H_2O^*$  dan  $O_2^*$  yang berfungsi sebagai aseptor elektron, sehingga dengan adanya aseptor elektron tersebut memungkinkan terjadinya reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III). Berdasarkan hasil yang diperoleh pada penelitian ini kondisi terbaik rasio molar reagen Fenton yaitu 1:30, dimana pada rasio tersebut dihasilkan penurunan Cr(VI) sebesar 20,74%.



**Gambar 3.** Pengaruh rasio molar reagen Fenton terhadap persentase penurunan Cr(VI), Konsentrasi Cr(VI) awal 200

ppm, pH 3,4, dan waktu reaksi 20 menit.

Pada pengolahan limbah cair yang mengandung logam merkuri dengan reaksi Fenton dan presipitasi sulfida, didapatkan kondisi terbaik dengan menggunakan rasio molar 1:100 dengan persentase penurunan nilai zat organik mencapai 92,01% dan pencemar anorganik mencapai 99,99% (Lusiani, 2011). Sedangkan pada pengolahan limbah industri tekstil didapatkan kondisi optimum reaksi terjadi pada rasio molar reagen Fenton 1:20 dengan efisiensi dekolonisasi mencapai 100% (Setiyanto dkk., 2016). Perbedaan di dalam efisiensi pengolahan ini disebabkan karena struktur molekul dan konsentrasi molar yang diterapkan dalam pengolahan limbah yang berbeda (Agustina and Ang, 2012).

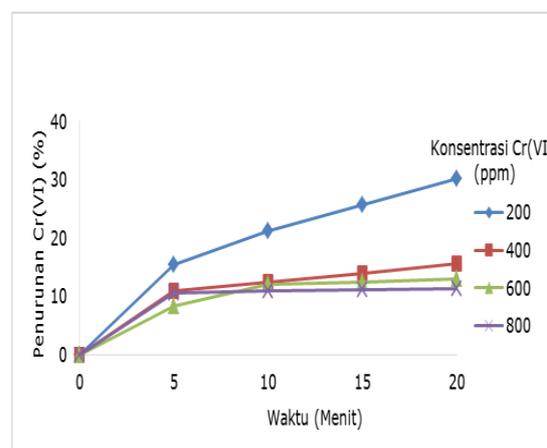
### 3.3. Pengaruh Konsentrasi Cr(VI) awal dan Waktu Reaksi terhadap Penurunan Cr(VI) dengan Reagen Fenton

Hasil pengolahan air limbah yang mengandung Cr(VI) dengan reagen Fenton ini belum memenuhi baku mutu lingkungan, untuk itu perlu dilanjutkan dengan proses adsorpsi menggunakan adsorben keramik zeolit. Pada Penelitian ini konsentrasi air limbah yang mengandung kromium divariasikan dengan konsentrasi Cr(VI) awal berturut-turut yaitu 200, 400, 600, dan 800 ppm serta waktu reaksi selama 20 menit.

Gambar 4 di atas menunjukkan adanya pengaruh konsentrasi air limbah Cr(VI) awal terhadap persentase penurunan Cr(VI), dimana persentase penurunan Cr(VI) maksimum diperoleh pada konsentrasi Cr(VI) awal 200 ppm yaitu sebesar 30,15%, sedangkan untuk konsentrasi Cr(VI) awal 400, 600, 800 ppm persentase penurunan Cr(VI) tidak menunjukkan hasil yang signifikan. Hal ini terjadi karena semakin tinggi konsentrasi maka semakin tinggi kandungan Cr(VI) dalam air limbah, sedangkan jumlah reduktor yang tersedia tetap sehingga persentase penurunan Cr(VI) yang dihasilkan semakin kecil (Emelda dkk., 2013).

Selain itu, waktu reaksi juga berpengaruh terhadap persentase penurunan Cr(VI). Gambar 4 menunjukkan bahwa terjadi penurunan Cr(VI) pada 5 menit pertama, kemudian mengalami peningkatan hingga waktu reaksi 20 menit, walaupun tidak signifikan. Semakin lama waktu reaksi maka

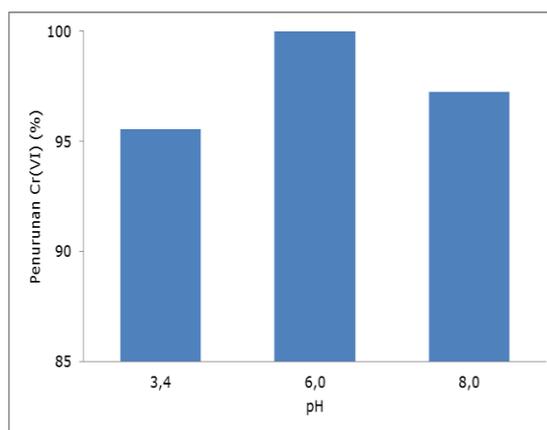
semakin besar persentase penurunan Cr(VI) yang dicapai, karena dengan bertambahnya waktu akan memberikan kesempatan lebih banyak untuk terjadinya degradasi polutan yang ada di dalam air limbah (Agustina dan Amir, 2012). Namun dalam penelitian ini, penurunan konsentrasi Cr(VI) setelah 5 menit tidak signifikan karena pada penggunaan air limbah Cr(VI) dengan konsentrasi yang tinggi (di atas 200 ppm) tidak diiringi dengan bertambahnya konsentrasi reagen, sehingga jumlah reduktor yang tersedia tidak bertambah.



**Gambar 4.** Pengaruh konsentrasi Cr(VI) awal dan waktu reaksi terhadap persentase penurunan Cr(VI), rasio molar 1:30 dan pH 3,4.

### 3.4. Pengaruh pH terhadap Penurunan Cr(VI) Menggunakan Reagen Fenton dan Adsorpsi

Faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi diantaranya adalah pH. Dalam penelitian ini pH divariasikan 3,4 (*effluent* dari proses reagen Fenton), 6, dan 8. Pengaruh pH pada persentase penurunan Cr(VI) dapat dilihat dalam Gambar di bawah ini.



**Gambar 5.** Pengaruh pH terhadap persentase penurunan Cr(VI), konsentrasi Cr(VI) awal 200 ppm, waktu kontak 10 jam.

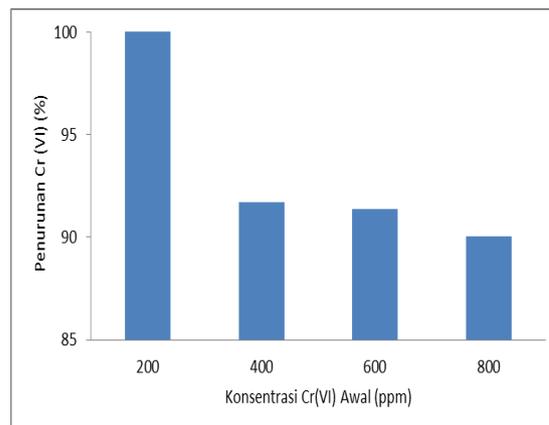
Gambar 5 menunjukkan bahwa pada pH yang lebih rendah yaitu pH 3,4 persentase penurunan Cr(VI) yang dicapai lebih kecil dibandingkan dengan pH 6 dan 8. Hal ini terjadi karena pada pH rendah dengan tingkat keasaman yang tinggi, gugus-gugus fungsional pada adsorben akan cenderung berada dalam keadaan terprotonasi oleh ion  $H^+$ . Keadaan ini menyebabkan kemampuan adsorben dalam menyerap ion Cr(VI) yang sama-sama bermuatan positif karena dimungkinkan terjadinya tolakan elektrostatik antara sisi aktif adsorben dengan adsorbat. Selain itu akan terjadi persaingan antara ion  $H^+$  bebas dan ion logam untuk berikatan dengan gugus aktif adsorben. Akibatnya pada pH rendah jumlah ion logam yang terserap pada adsorben relatif lebih sedikit (Susanto, 2011).

Dengan meningkatnya pH akan menurunkan tingkat protonasi pada permukaan adsorben, akibatnya pada pH 6 adsorpsi ion logam berlangsung secara optimum demikian juga pada pH 7. Pada pH yang lebih tinggi, gugus aktif pada adsorben akan mengalami deprotonasi seiring meningkatnya konsentrasi ion  $OH^-$  dalam larutan. Selain itu akan terjadi kompetisi antara sisi aktif pada permukaan adsorben dengan ion  $OH^-$  untuk berikatan dengan ion logam (Susanto, 2011). Persentase maksimum penurunan Cr(VI) tercapai pada pH 6 yaitu sebesar 99,99% dengan konsentrasi setelah adsorpsi yaitu 0,003 ppm, dimana sudah memenuhi standar baku mutu lingkungan.

### 3.5. Pengaruh Konsentrasi Cr(VI) Awal terhadap Penurunan Cr(VI) Menggunakan reagen Fenton dan Adsorpsi

Air limbah Cr(VI) yg dimasukkan ke dalam kolom adsorpsi merupakan effluent dari hasil pengolahan dengan reagen Fenton dengan menggunakan variasi konsentrasi Cr(VI) awal yaitu 200-800 ppm. Pada dasarnya, semakin tinggi konsentrasi Cr(VI), berarti jumlah ion Cr(VI) yang terlarut dalam air limbah juga semakin banyak, sementara jumlah adsorben yang digunakan tetap sehingga mengakibatkan persentase penurunan Cr(VI) yang dihasilkan semakin kecil. Sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 6 bahwa persentase maksimum penurunan Cr(VI) dicapai pada konsentrasi Cr(VI) awal 200 ppm yaitu sebesar 99,99%. Pada penelitian ini, kapasitas adsorpsi semakin meningkat seiring dengan

meningkatnya konsentrasi yaitu pada konsentrasi 200-800 ppm diperoleh kapasitas adsorpsi sebesar 0,162-0,663 mg/gram adsorben.



**Gambar 6.** Pengaruh konsentrasi Cr(VI) Awal terhadap persentase penurunan Cr(VI)

## 4. Kesimpulan

Dari hasil SEM/EDS dapat disimpulkan bahwa aktivasi adsorben keramik zeolit dengan HCl telah menghilangkan pengotor dan membuka lebih banyak pori-pori adsorben. Pada proses Fenton dan adsorpsi semakin besar konsentrasi Cr(VI) awal, semakin kecil penurunan kadar Cr(VI). Proses adsorpsi optimum terjadi pada pH 6. Pengolahan Cr(VI) dengan proses Fenton dan adsorpsi dapat tercapai secara optimal yaitu penurunan Cr(VI) sebesar 99,99% pada pH 6 dengan waktu kontak 10 jam.

## Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat, Universitas Sriwijaya melalui Hibah Unggulan Kompetitif 2017. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Teknologi Pengolahan Limbah Jurusan Teknik Kimia Universitas Sriwijaya.

## Daftar Pustaka

- Agustina, T. E., Amir, M. (2012) Pengaruh temperatur dan waktu pada pengolahan limbah pewarna sintetik menggunakan reagen Fenton, *Jurnal Teknik Kimia*, Universitas Sriwijaya, 18(54).
- Agustina, T. E., Ang, H. M. (2012) Decolorization and mineralization of C. I. reactive blue 4 and C. I. Reactive red 2 by Fenton oxidation Process, *International Journal of Chemical and*

- Environmental Engineering, 3(3), 141 – 148.
- Agustina, T. E., Aprianti, T., Miskah, S. (2017) Treatment of wastewater containing hexavalent chromium using zeolite ceramic adsorbent in adsorption column, *International Journal on Advanced Science Engineering Information Technology*, 7(2), 566 – 572.
- Agustina, T. E., Sirait, E. J., Silalahi, H. (2017) Treatment of rubber industry wastewater by using fenton reagent and activated carbon, *Jurnal Teknologi (Science and Engineering)*, 79:7–2 31–37.
- Agustina, T. E., Wijaya Y. A., Mermaliandi, F. (2016) Degradation of reactive red 2 by Fenton and photo-Fenton oxidation processes, *ARN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(8), 5227 – 5231.
- Akimkhan, M. (2012) *Structural and Ion-Exchange Properties of Natural Zeolite*, Licensee InTech Openscience.
- Ali, F. (2017) Alat industri kimia adsorpsi penyerapan, *Makalah*, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Muslim Indonesia, Makassar.
- Barlokova, D. (2008) Natural zeolite in the water treatment process, *Slovak Journal of Civil engineering*, 8 – 12.
- Emelda, L., Putri, S. M., Ginting, Br. S. (2013) Pemanfaatan zeolit alam teraktivasi untuk adsorpsi logam Cr<sup>3+</sup>, *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, 4(9), 166 – 172.
- Hardyanti, S. I., Nurani, I., Hardjono, D. S., Apriliani, E., Prastyo, E. A. (2017) Pemanfaatan silika (SiO<sub>2</sub>) dan bentonit sebagai adsorben logam berat Fe pada limbah batik, *Jurnal Sains Terapan*, 3, 2, 37-40.
- Khairani, N. (2007) Penentuan kandungan unsur krom dalam limbah tekstil dengan metode analisis pengaktifan neutron, *Berkala Fisika*, UNDIP, 10, 35 – 43.
- Kommineni, S., Zoeckler, J., Stocking, A., Liang, S., Flores, A., Kavanaugh, M. (2008) *Advanced Oxidation Processes*, National Water Research Institute.
- Lusiani, T. (2011) Pengolahan limbah cair yang mengandung logam merkuri dengan reaksi Fenton dan presipitasi sulfida, Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Nufida, B. A., Kurnia, N., Kurniasih, Y. (2014) Aktivasi tanah liat dari tanak awu secara asam dan penggunaannya sebagai adsorben untuk pemurnian minyak goreng bekas, *Prosiding Seminar Nasional Kimia*, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya.
- Rahman, M. U., Gul, S., Ulhaq, M. Z. (2007) Reduction of chromium (VI) by locally isolated pseudomonas sp. C171, *Turkey Journal Biol*, 31, 161 – 166.
- Raziah, C., Putri, Z., Lubis, A. R., Sofyana, Zuhra, Suhendrayatna, Mulyati, S. (2017) Penurunan kadar logam dalam air kadmium menggunakan adsorben zeolit alam aceh, *Jurnal Teknik Kimia USU*, 6(1).
- Salamah, U. (2008) Imobilisasi ditizon pada silika gel teraktivasi dan aplikasinya terhadap adsorpsi ion logam merkuri (II), *Tesis*, FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Sembing, T. M., Sinaga, T. S. (2003) *Arang Aktif (Pengenalan dan Proses Pembuatannya)*, Universitas Sumatera Utara, Medan.
- Setiyanto, H., Agustina, D., Zulfikar, M. A., Saraswati, V. (2016) Kajian reaksi Fenton untuk degradasi senyawa remazol red B pada limbah industri tekstil, *Molekul*, 11(2), 168 - 179.
- Sholeh, M., Supraptiningsih, Arsitika, W. P. (2013) Penurunan COD air limbah industri penyamakan kulit menggunakan reagen Fenton, *Majalah Kulit, Karet, dan Plastik*, 29(1), 31 – 36.
- Sibarani, J., Purba, D. L., Suprihatin, I. E., Manurung, M. (2016) Fotodegradasi rhodamin B menggunakan ZnO/UV/reagen Fenton, *Cakra Kimia (Indonesian E-Journal of Applied Chemistry)*, 4(1), 84 – 94.
- Surapto, A. (2015) Karakteristik dan aktivasi campuran tanah andisol/lempung bayat/abu sekam sebagai penyerap logam berat kromium (Cr), *Tesis*,

Universitas Negeri Sebelas Maret,  
Surakarta.

Susanti, D., Nurdianysah, H. (2013) Pengaruh variasi temperatur karbonisasi dan temperatur aktivasi fisika dari elektroda karbon aktif tempurung kelapa dan tempurung kluwak terhadap nilai kapasitansi electric double layer capacitor (EDLC), *Jurnal Teknik POMITS*, 2(1).

Susanto, T. (2011) Kajian kemampuan adsorpsi zeolit alam aktif terimobilisasi ditizon terhadap limbah ion logam Cd (II) terkompetisi Mg (II) dan Cu (II) secara simultan, *Jurnal Balai Riset dan Standarisasi Industri*, Palembang.

Tabai, A., Bechiri, O., Abbessi, M. (2017) Degradation of organic dye using a new homogeneous Fenton-like system based on hydrogen peroxide and a recyclable, *Int J Ind Chem*, 8, 83 – 89.

Vatanpour, V., Daneshvar, N., Rasoulifard, H. (2009) Electro-Fenton degradation of synthetic dye mixture: influence of intermediate, *J. Environ. Eng. Manage*, 19(5), 277 – 282.

Yulia, R., Meilina, H., Adisalamun, Darmadi. (2016) Aplikasi metode Advanced Oxidation Process (AOP) Fenton pada pengolahan limbah cair pabrik kelapa sawit, *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, 11(1), 1 – 9.