Karakterisasi Nano Ziolit Teraktifasi ZnCl_2 dan Aplikasinya pada Limbah Cair Pabrik Minyak Kelapa Sawit

Deddi Midwar^{1*}, Syaifullah Muhammad², Muhammad Faisal³, Ida Hasmita⁴

¹Program Studi Magister Teknik Kimia Program Pascasarjana Universitas Syiah Kuala,
Jln. Teungku Syeh Abdul Rauf No.7 Darussalam, Banda Aceh.

^{2,3}Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala
Jln. Teungku Syeh Abdul Rauf No.7 Darussalam, Banda Aceh

⁴Prodi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Serambi Mekkah Banda Aceh

*Koresponden Email : deddiasdier80@gmail.com

Masuk: 18 Maret 2018

Disetujui : 10 April 2018

Abstract. The industrial liquid waste is very dangerous because it still contains elements of pollutants with a relatively large waste parameters. One way that can be used is by the method of adsorption or absorption. In this research the absorbent used is Natural Zeolite in nano meter scale. Zeolite with nano meter size is obtained by smoothing using ball mill for 15 - 20 hours. Furthermore, nano zeolite is activated physically and chemically. Nano zeolite will be characterized using *X-ray Diffraction (XRD)*, *Fourier Transform Infrared (FTIR)*, *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, and characterization of N_2 adsorption desorption. Results of the study obtained the highest adsorption capacity and percent removal is performed by zeolites that are activated with nano-size ZnCl_2 with a value of 440.5 mg/g for adsorption capacity and 65.9% for percent removal. In this study, the equation for calculating the zeolite performance in lowering the COD content in the effluent was used Langmuir's isotherm equation. The determinant coefficient (R^2) of the Langmuir isotherm equation for 35 μm zeolite and non-activated nano meter performance were 0.9974 and 0.9983, respectively. While unactivated zeolite for size 35 μm and nano meter are respectively equal to 0.9977 and 0.9197.

Keywords: Liquid Waste, adsorption, nano zeolite, COD, XRD

Abstrak. Limbah cair industri sangatlah berbahaya karena masih mengandung unsur-unsur pencemar dengan parameter limbah yang relatif sangat besar. Cara yang digunakan untuk menghilangkan unsur-unsur pencemar tersebut adalah dengan metode adsorpsi atau penyerapan. Dalam penelitian ini adsorben yang digunakan adalah Ziolit Alam dalam skala nano meter. Ziolit dengan ukuran nano meter diperoleh dengan penghalusan menggunakan *ball mill* selama 15 - 20 jam. Nano ziolit diaktifasi secara fisik dan kimia. Nano ziolit dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)*, *Fourier Transform Infrared (FTIR)*, *Scanning Electron Microscopy (SEM)*, serta karakterisasi N_2 adsorption desorption. Hasil penelitian diperoleh kapasitas adsorpsi dan persen removal tertinggi dilakukan oleh ziolit yang teraktifasi dengan ZnCl_2 berukuran nano dengan nilai sebesar 440,5 mg/g untuk kapasitas adsorpsi dan 65,9 % untuk persen removal. Persamaan untuk menghitung kinerja ziolit dalam menurunkan kadar COD pada limbah digunakan persamaan isoterm Langmuir. Koefisien determinan (R^2) persamaan isoterm Langmuir untuk kinerja ziolit yang berukuran 35 μm dan nano meter yang tidak teraktifasi adalah masing-masing sebesar 0,9974 dan 0,9983. Sedangkan ziolit yang tidak teraktifasi untuk ukuran 35 μm dan nano meter adalah masing-masing sebesar 0,9977 dan 0,9197.

Kata Kunci: Limbah cair, adsorpsi, nano ziolit, COD, XRD

1. Pendahuluan

Pabrik minyak kelapa sawit (PMKS) membutuhkan 1 Ton tandan buah segar (TBS) untuk mengolah minyak kelapa sawit mentah (CPO) 120–200 Kg. Pembangunan pabrik industri kelapa sawit akan menimbulkan dampak negatif terhadap lingkungan berupa pencemaran. Limbah cair yang ada pada pabrik kelapa sawit dapat mencemari lingkungan antara lain berbau, berwarna, mengandung nilai COD, BOD serta padatan tersuspensi yang tinggi. Bila limbah tersebut langsung dibuang ke wadah penerima, akan mengendap, terurai secara perlahan, mengkonsumsi oksigen terlarut, menimbulkan kekeruhan, mengeluarkan bau yang tajam dan dapat merusak ekosistem wadah penerima (Nasution, 2004).

Sumber limbah cair pabrik minyak kelapa sawit berasal dari : perebusan, pengepresan, inti sawit. Sedangkan limbah yang dihasilkan untuk proses pengolahan minyak kelapa sawit mentah 120-200 Kg adalah 230-250 Kg tandan kosong kelapa sawit (TKKS), 130-150 Kg serat/ fiber, 60-65 Kg cangkang, 55-60 Kg kernel, dan 0,7 m³ limbah cair (Hariastuti, 2015).

Limbah cair industri minyak kelapa sawit mengandung bahan organik yang sangat tinggi yaitu BOD 25.500 mg/l, dan COD 48.000 mg/l, sehingga kadar bahan pencemaran akan semakin tinggi, dalam 1 ton minyak sawit yang akan diolah akan menghasilkan limbah cair sebanyak 5 ton dengan kadar BOD 20.000 – 60.000 mg/l (Wahyudi dkk, 2011). Oleh karena itu diperlukan sistem pengolahan yang baik untuk mengolah limbah cair dari proses produksi minyak kelapa sawit mengingat dapat memberikan dampak serius bagi lingkungan (Mahajoeno E dkk., 2008).

Dalam Industri pengolahan minyak kelapa sawit dapat menghasilkan tiga jenis limbah, yakni limbah cair, limbah padat dan gas. Adapun Limbah gas keluar dari cerobong asap boiler, kemudian limbah padat berupa solid, cangkang, sabut dan abu. Limbah padatan yang berupa abu dan solid bisa dimanfaatkan untuk pupuk, sementara sabut dan cangkang dapat digunakan untuk penimbunan jalan dan sebagian dapat

digunakan untuk bahan bakar boiler. Diantara limbah pabrik minyak kelapa sawit yang menjadi pokok permasalahan adalah limbah cair karena jumlahnya cukup banyak (Azwir, 2006).

Pada Limbah cair kelapa sawit atau yang dikenal dengan *palm oil mill effluent* (POME) merupakan suspensi koloid yang mengandung 95-96% air, 0,6-0,7% minyak, dan 4-5% lemak dan padatan total (Solikah dkk, 2014).

Teknik yang sering dilakukan sekarang untuk mengolah limbah cair salah satunya dengan adsorpsi. Adsorpsi merupakan suatu proses penyerapan oleh padatan tertentu terhadap zat tertentu yang terjadi pada permukaan zat padat karena adanya gaya tarik atom atau molekul pada permukaan zat padat tanpa meresap ke dalam.

Proses adsorpsi dapat terjadi karena adanya gaya tarik atom atau molekul pada permukaan padatan yang tidak seimbang. Adanya gaya ini, padatan cenderung menarik molekul-molekul yang lain yang bersentuhan dengan permukaan padatan, baik fasa gas atau fasa larutan ke dalam permukaannya. Akibatnya, konsentrasi molekul pada permukaan menjadi lebih besar dari pada dalam fasa gas atau zat terlarut dalam larutan.

Adsorpsi dapat terjadi pada antar fasa padat cair, padat-gas atau gas-cair. Molekul yang terikat padabagian antarmuka disebut adsorbat, sedangkan permukaan yang menyerap molekul-molekul adsorbat disebut adsorben. Pada adsorpsi, interaksi antara adsorben dengan adsorbat hanya terjadi pada permukaan adsorben (Tandy dkk., 2012).

Adsorpsi fisik (*physical adsorption*), yaitu berhubungan dengan gaya van der Waals dan merupakan suatu proses bolak-balik apabila daya tarik menarik antara zat terlarut dan adsorben lebih besar daya tarik menarik antara zat terlarut dengan pelarutnya maka zat yang terlarut akan diadsorpsi pada permukaan adsorben. Sedangkan adsorpsi kimia (*chemisorption*), yaitu reaksi yang terjadi antara zat padat dan zat terlarut yang teradsorpsi (Mufrodi dkk., 2008).

Faktor-faktor yang mempengaruhi mekanisme adsorpsi adalah agitasi, karakteristik adsorben, ukuran molekul adsorbat, pH larutan, temperatur

dan waktu kontak. Ukuran molekul merupakan bagian yang penting dalam adsorpsi karena molekul harus memasuki *micropore* dari partikel karbon untuk diadsorpsi. Tingkat adsorpsi biasanya meningkat seiring dengan semakin besarnya ukuran molekul dari adsorbat.

Kebanyakan limbah terdiri dari bahan-bahan campuran sehingga ukuran molekulnya berbeda-beda. Pada situasi ini akan memperburuk penyaringan molekul karena molekul yang lebih besar akan menutup pori sehingga mencegah jalan masuknya molekul yang lebih kecil (Kasam dkk., 2005).

Waktu kontak merupakan hal yang sangat menentukan dalam proses adsorpsi. Gaya adsorpsi molekul dari suatu zat terlarut akan meningkat apabila waktu kontak dengan karbon aktif makin lama. Waktu kontak yang lama memungkinkan proses difusi dan penempelan molekul zat terlarut yang teradsorpsi berlangsung lebih baik (Kasam dkk., 2005). Namun karakteristik daripada adsorben menjadi hal yang patut dipertimbangkan.

Selama ini telah ada studi yang mengkaji dan menguji kinerja zeolit sebagai adsorben untuk mengolah limbah cair. Penggunaan zeolit merupakan upaya untuk memanfaatkan bahan adsorben dengan harga murah dan aman. Zeolit alam yang telah diaktivasi mempunyai kemampuan sebagai adsorben yang baik. Proses aktivasi dapat dilakukan secara kimia maupun fisika. Yang dimaksud dengan aktivasi adalah suatu perlakuan terhadap arang yang bertujuan untuk memperbesar pori yaitu dengan cara memecahkan ikatan hidrokarbon atau mengoksidasi molekul-molekul permukaan sehingga arang mengalami perubahan sifat, baik fisika maupun kimia, yaitu luas permukaannya bertambah besar dan berpengaruh terhadap daya adsorpsi (Napitupulu, 2009).

Aktivasi secara kimia dapat dilakukan dengan menggunakan asam-asam mineral atau basa-basa kuat. Perbandingan Si/Al dapat dimodifikasi menggunakan asam-asam mineral. Perbandingan Si/Al dapat dimodifikasi menggunakan asam-asam mineral mendapatkan bahwa perlakuan

asam pada clinoptilolit dapat meningkatkan porositas dan kapasitas adsorpsi untuk molekul-molekul yang relatif besar. Polaritas zeolit bergantung pada perbandingan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang terkandung dalam zeolit. Polaritas menurun dengan meningkatnya perbandingan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, zeolit biasanya dilengkapi lebih dari satu sisi untuk pertukaran kation. Jumlah ekuivalen elektrokimia kation yang dibutuhkan untuk keseimbangan muatan anionik lebih kecil daripada jumlah total yang dapat digunakan.

Aktivasi secara fisika dilakukan dengan pemanasan pada suhu tinggi. Pemanasan ini akan melepaskan air yang terangkap pada pori-pori kristal zeolit. Aktivasi secara fisika ini akan meningkatkan luas permukaan pori-pori zeolit pemanasan zeolit juga akan meningkatkan porositas (Ahmadi, 2009).

Zeolit alam merupakan material berpori yang telah dimanfaatkan dalam bidang industri sebagai adsorben, katalis, penyaring molekuler, penukar ion dan padatan pendukung. Ukuran pori zeolit alam mayoritas adalah kurang dari 20 Å sehingga kemampuan adsorpsi terhadap molekul berukuran besar menjadi tidak optimal. Salah satu upaya meningkatkan efektivitas kemampuan tersebut dapat dilakukan dengan memodifikasi ukuran pori zeolit alam (Bukit, 2011).

Ukuran partikel zeolit juga mampu mempengaruhi daya serap limbah yang akan diolah. Ukuran nanometerpartikel menjadi pilihan yang diunggulkan pada saat ini. Nanometerpartikel diartikan sebagai partikel berbentuk padat dengan ukuran sekitar 10 – 1000 nm. Zat aktif dapat terlarut, terperangkap, terenkapsulasi, atau tertempel pada matriks nanometerpartikel. Pembuatan nanometerpartikel dapat menggunakan beberapa metode seperti metode penguapan pelarut, metode emulsifikasi dan metode gelasi ionik. Di antara metode-metode tersebut, metode gelasi ionik dinilai sebagai metode yang paling mudah dilakukan (Iswandana dkk., 2013).

Nanometer partikel merupakan sistem koloid dengan ukuran antara 10 nm sampai 1000 nm. Nanometerpartikel merupakan bahan dengan

ukuran partikel pada skala nanometer. Beberapa bahan nanometerpartikel dengan ukuran partikel di atas 100 nm telah berhasil disintesis untuk produk yang berasal dari bahan alam antara lain untuk kurkumin, paclitaxel dan praziquantel dengan ukuran partikel masing-masing adalah 450 nm, 147,7 nm, dan > 200 nm, sehingga nanometerpartikel dapat juga diartikan sebagai sistem koloid submikronik (<1 μm) (Rismana dkk., 2006).

Di skala nanometer, beberapa fenomena unik dapat diamati pada sifat-sifat magnetik, mekanik, listrik, termal, optik, kimia dan biologi. Ketika ukuran butir atau domain suatu bahan magnetik diperkecil hingga skala nanometer (1-20nm), bahan feromagnetik berubah menjadi bahan superparamagnetik. Salah satu sifat mekanik bahan adalah kekuatan luluh yaitu batas maksimum kekuatan suatu bahan sebelum mengalami deformasi plastis (berubah bentuk) (Trenggono, 2008).

Penelitian terdahulu tentang nanometer partikel terhadap pengolahan limbah Industri Benang Karet Dalam nanometerteknologi, suatu partikel digambarkan sebagai satu obyek kecil yang bertindak secara unit keseluruhan dalam hal transport dan sifat-sifatnya. Dengan nanometerteknologi, material dapat didesain sedemikian rupa dalam orde nanometer, sehingga dapat memperoleh sifat dan material yang kita inginkan tanpa melakukan pemborosan atom-atom yang tidak diperlukan. Aplikasi nanometerteknologi akan membuat revolusi baru dalam dunia industri dan diyakini pemenang persaingan global di masa yang akan datang adalah negara-negara yang dapat menguasai nanometer teknologi (Emalia, 2013).

Beberapa penelitian mengenai penggunaan ziolit sebagai adsorben telah dilakukan. Nursanti dkk (2013) menggunakan ziolit untuk menurunkan kadar BOD yang ada pada limbah cair minyak kelapa sawit yang kemudian dapat digunakan sebagai pupuk NPK yang sesuai standar nasional. Widiastuti dkk (2013) telah melakukan penelitian tentang penggunaan ziolit untuk mengadsorpsi zat kimia berbahaya yang

terkandung pada *greywater*. *Greywater* adalah limbah cair yang berasal dari aktifitas rumah tangga, contohnya limbah yang dihasilkan dari kegiatan mencuci baju dan mencuci piring yang menggunakan komponen utama yaitu detergen. Ismail dkk (2013) meneliti tentang kinerja ziolit untuk pengolahan limbah *palm oil mill effluent* (POME). Dalam penelitiannya, Ismail dkk menghasilkan persen penyisihan COD sebesar 54,5%, BOD 78%, dan *turbidity* 80,5%. Penelitian ini mempelajari kapasitas dan efisiensi nano zeolit dalam menurunkan parameter limbah COD (*Chemical Oxygen Demand*) dalam limbah cair pabrik minyak kelapa sawit, dan kemudian dilakukan perbandingan antara kinerja ziolit ukuran mikron dan ziolit ukuran nano untuk menurunkan kadar COD pada limbah minyak kelapa sawit.

Adapun batasan dari penelitian ini meliputi pengetahuan tentang karakterisasi nano ziolit sebelum atau sesudah aktivasi secara fisik dan kimia serta menguji kinerja adsorpsinya terhadap limbah cair pabrik minyak kelapa sawit. Selain itu juga membandingkan efisiensi ziolit alam berukuran nano dan mikro sebagai adsorben dalam menurunkan kadar COD.

2. Metodologi Penelitian

2.1 Prosedur Penelitian

Bahan yang digunakan adalah limbah cair dari pabrik minyak kelapa sawit dan ziolit alam yang diperoleh dari Desa Ujong Pancu, Kecamatan Peukan Bada, Kabupaten Aceh Besar. Peralatan- Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: *tube furnace* (*Nabertherm Split-Type Tube Furnace 1300°C RSH 50/1000/13*), *shaker* (*M200 Electro-Magnetic Sieve Shaker*), filter 0,45 μm , *Stuart Reciprocating Shaker*, *NP-100 Thinky Nano Pulverizer (wet milling type)*, XRD (*6000/7000 L Type* merek Lab X), SEM (*Jeol JED-2200 Series*, Jepang), *PCOD-810 Portable Water Treatment Equipment* (Dongrun, Cina).

Penelitian ini terdiri dari dua tahapan, yaitu pembuatan nano ziolit dan pengolahan limbah cair pabrik minyak kelapa sawit. Nano ziolit

Gambar 1. Hasil analisa SEM zeolit ukuran 35 µm pembesaran (a) 3.500 kali (b) 10.000 kali dan zeolit ukuran nano meter pada pembesaran (c) 3.500 kali dan (d) 10.000 kali.

dibuat dari bahan baku zeolit alam. Nano zeolit dibuat menggunakan *ballmill* (Fritsch Pulverisette 6) dan proses aktivasi secara fisika (kalsinasi dengan temperatur 550°C selama 5 jam) dan secara kimia (impregnasi ZnCl_2 pada permukaan zeolit), kemudian nano zeolit tersebut digunakan sebagai adsorben untuk mengolah limbah cair pabrik minyak kelapa sawit.

2.2 Variabel Penelitian

2.2.1 Pembuatan Nanometer Zeolit

Variabel yang ditetapkan pada penelitian ini adalah jumlah zeolit 100 gr dan waktu penggilingan 20 jam, setelah diaktivasi secara fisika dan kimia, zeolit di variasikan ukuran mikron dan nanometer.

Tahapan kerja Pembuatan Nanometer Zeolit terdiri atas : persiapan sampel, Menghaluskan sampel dilakukan dengan cara *ballmill* sampai ukuran <35µm. Selanjutnya diaktivasi secara fisika yaitu sampel ditempatkan pada wadah sampel, kemudian dimasukkan ke dalam furnace. Alat *furnace* dinyalakan selama 5 jam dengan temperatur 550°C. Proses aktivasi dimulai. Setelah proses aktivasi selesai, sampel di keluarkan dari *furnace*.

Kemudian terakhir sampel diaktivasi secara kimia dengan cara dimasukan ke dalam 250 ml larutan ZnCl_2 0,1 N, diaduk dan didiamkan selama 24 jam pada suhu kamar. Sampel disaring dan dicuci dengan *aquadest* agar zeolit yang dihasilkan netral dari sifat ZnCl_2 dan dikeringkan pada suhu 100°C selama 1 jam. Kemudian dihilangkan kadar airnya dengan cara pemanasan dalam kolom dan menyimpan di dalam wadah tertutup. Selanjutnya sampel di analisa untuk pengujian

XRD (*X-Ray Diffractometer*) dan uji SEM (*Scanning Electron Microscopy*).

2.2.2 Pengolahan Limbah Cair Pabrik Minyak Kelapa Sawit

Variabel tetap pada penelitian ini terdiri dari jumlah volume limbah 200 ml, waktu proses adsorpsi 8 jam, kecepatan putaran shaker 60 rpm dan berat adsorben 0.5 gr. Sedangkan untuk variabel peubah yang dilakukan adalah kecepatan pengadukan 60 rpm, massa zeolit 0,5 gram, ukuran zeolit 35 µm dan nano, zeolit sebelum dan sesudah teraktifasi, volume limbah 200 ml, waktu adsorpsi selama 480 menit, konsentrasi awal limbah 1668, 66 mg/L.

Bahan limbah cair PMKS diperoleh dari salah satu PMKS di Aceh. Limbah cair yang diambil adalah limbah cair pada kolam 5-9. Diambil limbah cair dengan menggunakan gayung, menyaring dengan menggunakan penyaring, dan dimasukkan ke dalam jerigen. Selanjutnya mengendapkan limbah cair

Gambar 2. Hasil analisa FTIR perbandingan perbedaan ukuran zeolit

Gambar 3. Hasil analisa FTIR Perbandingan ziolit nano meter sebelum dan sesudah aktivasi

PMKS selama beberapa hari. Membuang kotoran yang mengapung.

Selanjutnya dilakukan Analisis COD menggunakan SNI 6989.2:2009. Pengambilan sampel pada interval waktu adsorpsi tertentu sebanyak 0.5 ml dengan menggunakan pipet tetes dan memasukkan ke dalam botol sampel. Menyaring sampel dengan menggunakan filter 0,45 μm .

3. Hasil Dan Pembahasan

3.1 Karakterisasi Ziolit

3.1.1 Struktur Morfologi Ziolit

Peninjauan morfologi ziolit dilakukan dengan

Gambar 4. Hasil analisa XRD ziolit

Gambar 5. Kapasitas penyerapan terhadap waktu yang dilakukan oleh ziolit berukuran 35 μm tidak teraktivasi dan ziolit berukuran 35 μm yang telah teraktivasi ZnCl_2

menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscopy*) dengan pembesaran 3.500 kali dan 10.000 kali. Hasil amatan struktur morfologi ziolit ukuran 35 μm dan *nano size* dapat dilihat pada Gambar 1 :

Berdasarkan pengamatan dari hasil SEM di atas maka dapat disimpulkan bahwa ukuran aktual dari ziolit 35 μm adalah 1-10 μm sedangkan ukuran aktual dari nano ziolit adalah 0,5-5 μm . Besarnya kapasitas penyerapan dapat dipengaruhi oleh ukuran partikel dari ziolit. Semakin besar ukuran ziolit maka semakin luas permukaan ziolit untuk berkontak dengan bahan yang akan diserap.

Gambar 6. Kapasitas penyerapan terhadap waktu yang dilakukan oleh ziolit berukuran nano meter tidak teraktivasi dan ziolit berukuran nano meter yang telah teraktivasi ZnCl_2

Gambar 7. Persen removal terhadap waktu yang dilakukan oleh ziolit dan ziolit teraktifasi pada ukuran 35 µm

3.1.2 Analisa Gugus-Gugus Penyusun dan Jenis Ziolit

Untuk mengetahui gugus penyusun dari ziolit dilakukan dengan menggunakan FTIR (*Fourier Transform Infrared*). Hasil analisa FTIR dari ziolit dapat dilihat pada Gambar 2.

Ziolit merupakan kristal aluminosilikat yang terbentuk dari hidratisasi logam alkali dan alkali tanah dengan struktur tiga dimensi. Berkemampuan untuk menyerap dan melepaskan air seperti pertukaran ion tanpa merubah struktur nyatanya (A Arfan dkk, 2009). Berdasarkan pengamatan dari hasil FTIR di atas pada ziolit terdapat gugus $-C-NO_2$ (nitro

aromatik) yang ditandai dengan adanya puncak pada panjang gelombang 1300-1400 cm^{-1} . Selain gugus nitro aromatik, pada ziolit juga mengandung gugus $-OH$ (alkohol) yang ditandai puncak pada panjang gelombang 3550-3650 cm^{-1} dengan 80% transmittan. Gugus $-OH$ yang ada pada ziolit dapat mengoptimalkan proses penyerapan ion logam akan tetapi untuk menyerap ion logam berat performanya kurang optimal (Solikah dan Utami, 2014).

Dari Gambar 3. tampak jelas perbedaan antara ziolit nano yang telah teraktifasi dengan yang belum teraktifasi. Pada ziolit nano yang telah teraktifasi, gugus $-C-NO_2$ (nitro aromatik) mengalami penurunan dibandingkan dengan ziolit nano yang belum teraktifasi. Sedangkan gugus $-OH$ (alkohol) mengalami peningkatan yaitu sebesar 88 % transmittan. Oleh karena itu, kinerja dari ziolit nano yang telah teraktifasi jauh lebih unggul dibandingkan kinerja dari ziolit nano yang belum teraktifasi.

Untuk mengidentifikasi jenis atau senyawa penyusun bebatuan seperti ziolit dapat dilakukan dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). Hasil analisa XRD ziolit dapat dilihat pada Gambar 4.

Berdasarkan hasil analisa XRD seperti yang terlihat di atas, sekilas terdapat perbedaan antara ziolit ukuran 35 µm dengan ziolit ukuran nano dalam intensitasnya. Hal ini dikarenakan dalam proses penghancuran ziolit menjadi nano, timbul kenaikan suhu dalam mill. Sehingga mineral-mineral yang terdapat pada ziolit berkurang. Dari hasil pola difraksi yang terbentuk menunjukkan bahwa ziolit ini merupakan jenis modernit. Karena terdapat puncak pada sudut difraksi $2\theta = 22,3^\circ$ dan $2\theta = 25,6^\circ$ (A Arfan dkk, 2009).

3.2 Pembahasan

3.2.1 Pengaruh Aktifasi Ziolit Pada Kapasitas Penyerapan

Kapasitas penyerapan adalah nilai yang menyatakan kemampuan adsorben dalam menyerap zat yang ingin diserap. Kapasitas adsorben tergantung pada luas permukaan pori adsorben. Jika luas pori adsorben lebih besar dari

Gambar 8. Persen removal terhadap waktu yang dilakukan oleh ziolit dan ziolit teraktifasi pada ukuran nano.

Tabel 1. Rangkuman isoterm Langmuir

Adsorben	Ukuran Adsorben	Konstanta Langmuir		
		Q_{max}	K_L	R^2
Sebelum aktifasi	35 μm	192,31	0,074	0,9974
	Nano meter	200	0,090	0,9983
Setelah aktifasi	35 μm	285,71	0,015	0,9977
	Nano meter	555,56	0,006	0,9197

Tabel 2. Rangkuman Isoterm Freundlich

Adsorben	Ukuran Adsorben	Konstanta Freundlich		
		$\log K_f$	N	R^2
Sebelum aktifasi	35 μm	1,7451	4,93	0,6828
	Nano meter	1,7848	5,09	0,6736
Setelah aktifasi	35 μm	1,5271	3,07	0,8019
	Nano meter	1,3982	2,27	0,9816

ukuran relatif molekul yang diserap, maka akan terjadinya proses adsorpsi (Hariastuti dkk, 2015). Salah satu cara untuk memperbesar pori adalah dengan metode aktifasi secara fisika biasanya melalui proses kalsinasi dan secara kimia dengan menempelkan zat lain pada permukaan adsorben sehingga memaksimalkan kinerja adsorben.

Berdasarkan Gambar 5. dan Gambar 6 dapat dilihat bahwa penurunan kadar COD terjadi pada 20 menit pertama waktu adsorpsi. Hal ini dikarenakan di awal menit pertama terjadinya proses adsorpsi *driving force* antar adsorben dan adsorbat sangat besar. Semakin besar *driving force* yang terjadi pada proses adsorpsi maka semakin cepat pula proses terjadinya adsorpsi.

Ziolit berukuran nanometer memiliki kinerja lebih unggul dibandingkan ziolit berukuran 35 μm . Hal ini tentu saja didasarkan bahwa semakin kecil ukuran adsorben maka semakin besar pula luas permukaannya. Sedangkan adsorben yang paling unggul adalah ziolit yang telah teraktifasi dengan $ZnCl_2$ yang berukuran nanometer. Kapasitas penyerapan yang dilakukan oleh ziolit yang teraktifasi oleh $ZnCl_2$ berukuran nano memiliki nilai paling tinggi yaitu pada waktu adsorpsi 480 menit dengan kapasitas adsorpsi sebesar 440,5 mg/g.

3.2.2 Pengaruh Ukuran Ziolit Terhadap Persen Removal

Persen removal menyatakan persentase zat yang diserap oleh adsorben yang dapat ditinjau dari penurunan jumlah kadar COD. Persen removal yang dilakukan oleh ziolit dan ziolit yang telah teraktifasi $ZnCl_2$ ditunjukkan pada Gambar 7. dan Gambar 8. berikut:

Berdasarkan hasil pengamatan dari Gambar 7. dan Gambar 8., persen removal tertinggi dilakukan oleh ziolit yang telah teraktifasi $ZnCl_2$ berukuran nano yaitu sebesar 65,9 % dengan waktu adsorpsi selama 480 menit. Hal ini dikarenakan aktifasi ziolit mempengaruhi besarnya luas permukaan dan memperbesar pori pada ziolit sehingga lebih optimal dalam menyerap. Ziolit yang berukuran nano lebih optimal dalam menyerap karena luas permukaannya lebih besar dibandingkan dengan ziolit yang berukuran 35 μm .

3.2.3 Isoterm Adsorpsi

Untuk mengetahui mekanisme dari adsorpsi yang terjadi pada limbah PMKS yang dilakukan oleh ziolit, maka dapat ditinjau dari isoterm adsorpsi atau kesetimbangan yang terjadi antara jumlah zat yang terserap pada permukaan adsorbennya.

Isoterm adsorpsi adalah hubungan kesetimbangan antara konsentrasi dalam fase fluida dan konsentrasi di dalam partikel adsorben pada suhu tertentu. Pada adsorpsi limbah PMKS ini, digunakan persamaan isoterm *Freundlich* dan isoterm *Langmuir* (Tandy dkk., 2012).

Riset ini menguji kinerja ziolit dalam menyerap limbah PMKS dengan menggunakan dua model persamaan. Persamaan Langmuir dan persamaan Freundlich. Tingkat akurasi diukur berdasarkan koefisien determinasi (R^2) yang muncul pada persamaan grafik dari masing-masing persamaan.

Persamaan isoterm Langmuir menyatakan bahwa setiap adsorben hanya dapat menyerap satu molekul adsorbat yang berarti juga mengemukakan setiap adsorben memiliki luas permukaan pori sama (*monolayer*) pada setiap adsorben (Handayani dkk, 2009)

Langmuir juga menjelaskan bahwa peristiwa

adsorpsi melalui pendekatan kinetika atas dasar kesetimbangan proses adsorpsi dan desorpsi. Adsorpsi terjadi di tempat terbatas dengan proses reversible (dapat balik) pada satu lapisan atau monolayer (Halim, 2011).

Kurva linearitas persamaan isoterm Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q} C_e + \frac{1}{Q K_L} \quad (1)$$

dimana:

C_e = Konsentrasi kesetimbangan adsorbat (mg/L)

q_e = Jumlah logam teradsorpsi per gram adsorben pada kesetimbangan (mg/g)

Q = Kapasitas monolayer maksimum (mg/g)

b = Konstanta Langmuir Isotherm (L/mg)

Sedangkan persamaan isoterm Freundlich menyatakan bahwa setiap permukaan adsorben memiliki lebih dari satu lapisan (*multilayer*) dan setiap permukaannya yang aktif untuk menyerap adsorbat memiliki luas permukaan yang berbeda-beda, sehingga kemampuan untuk masing-masing adsorben untuk menyerap adsorbat pada permukaan berbeda-beda pula.

Adsorpsi zat terlarut (dari suatu larutan) pada padatan adsorben merupakan hal yang penting. Pendekatan isoterm adsorpsi yang cukup memuaskan dijelaskan oleh H. Freundlich. Menurut Freundlich, jika y adalah berat zat terlarut per gram adsorben dan c adalah konsentrasi zat terlarut dalam larutan (Handayani dkk, 2009). Freundlich mengasumsikan bahwa permukaan adsorben adalah heterogen dan sangat sesuai untuk larutan encer dan campuran (Halim dkk, 2013).

Kurva linearitas persamaan isoterm Freundlich:

$$\log Q_e = \log K_f + \log C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

dimana:

Q_e = Jumlah logam teradsorpsi per gram adsorben pada kesetimbangan (mg/g)

K_f = Konstanta Freundlich (mg/g)

C_e = Kesetimbangan konsentrasi adsorbat (mg/L)

n = Intensitas adsorpsi

Kinetika adsorpsi merupakan salah satu

aspek yang sering diteliti untuk mengevaluasi karakteristik dari adsorben yang dipakai terutama dalam rehabilitasi lingkungan. Ada banyak model kinetika adsorpsi yang telah dikembangkan untuk dapat digunakan sebagai sarana memprediksi laju adsorpsi suatu adsorbat pada adsorben tertentu (Holle dkk.,2013)

Model kinetika order satu semu secara umum dinyatakan dengan persamaan berikut:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad \dots\dots\dots(3)$$

dimana :

q_e = kapasitas adsorpsi pada saat kesetimbangan

q_t = kapasitas adsorpsi pada waktu t ,

k = konstanta laju order pertama pseudo

t = waktu ketimbangan

Dari hasil evaluasi, ditentukan bahwa menghitung kinerja zeolit untuk menyerap COD pada limbah PMKS digunakan persamaan isoterm Langmuir. Hal ini didasarkan pada koefisien determinan (R^2 yang dihasil dari seluruh variabel kinerja zeolit $>0,9$ yang dihasilkan dari persamaan langmuir). Rangkuman pengujian isoterm adsorpsi dari kedua jenis adsorben dengan ukuran adsorben 35 μ m dan nano meter yang ditunjukkan pada Tabel 1 dan Tabel 2.

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa zeolit merupakan jenis modernit. Zeolit yang teraktifasi $ZnCl_2$ yang berukuran nano lebih unggul dan memiliki kapasitas adsorpsi sebesar 440,5 mg/g. Hal ini juga dapat dibuktikan dengan nilai persen removal yang dihasilkan yaitu sebesar 65,9% pada waktu adsorpsi selama 480 menit. Untuk menghitung kinerja zeolit mengadsorpsi COD pada limbah PMKS digunakan persamaan isoterm Langmuir.

5. Daftar Pustaka

A Arfan Sani, N Atiek Rostika, dan Rakhmawaty D, 2009. *Pembuatan Fotokatalis TiO_2 -Zeolit Alam Asal Tasikmalaya Untuk Fotodegradasi Methylene Blue*. Jurnal Zeolit Indonesia. Vol 8(1).p: 6-14.

- Ahmadi K G S, 2009. Kinerja Zeolit Alam Teraktivasi Pada Penjernihan Minyak Bekas Penggorengan Keripik Tempe. Jurnal Teknologi Pertanian. Vol. 10 (2). p:136– 143
- Azwir, 2006. *Analisa Pencemaran Air Sungai Tapung Kiri oleh Limbah Industri Kelapa Sawit PT. Pempura Masterindo di Kabupaten Kampar*. Tesis. Program Magister Ilmu Lingkungan, Program Pasca Sarjana, Universitas Diponegoro. Semarang
- Bukit N, 2011. Pengolahan Zeolit Alam Sebagai Bahan Pengisi Nano Komposit Polipropilena Dan Karet Alam Sir -20 Dengan Kompatibeliser Anhidrida Maleat-Rafted-Olipropilena. Disertasi Program Doktor Ilmu Kimia Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Sumatera Utara, Medan.
- Emalia W C, 2013. Penggunaan Kitosan Nanopartikel sebagai Adsorben Pada Limbah Cair Industri Benang Karet untuk menurunkan kadar Ion Logam Zn Dan Na, Nilai COD, BOD₅, TSS, dan TDS. Tesis Magister Sains dalam Program Studi Ilmu Kimia pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sumatera Utara
- Handayani M dan Sulistiyono E. 2009. Uji Persamaan Langmuir dan Fruendlich Pada Penyerapan Limbah Chrom (VI) Oleh Ziolit. Prossiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi Nuklir, PTNBR-Batan, Bandung.
- Halim A A, Abidin N N Z, Awang N, Ithnin A, Othman M S dan Wahab M I, 2011. Ammonia And Cod Removal From Synthetic Leachate Using Rice Husk Composite Adsorbent. Journal of Urban and Environmental Engineering. Vol. 5(1). p:24-31.
- Hariastuti N. 2105. *Potensi Air Limbah Industri Kelapa Sawit (CPO) Sebagai Sumber Bioenergi Terbaharukan. Seminar Nasional Pangan Lokal, Bisnis, dan Eko-Industri*. Semarang, 1 Agustus 2015.
- Holle R B, Audy D, Wuntua dan Meiske S. Sangi. 2013 Kinetika Adsorpsi Gas Benzena Pada Karbon Aktif Tempurung Kelapa. Jurnal MIPAUnsrat Online. Vol. 2 (2). p:100-104
- Ismail S H M, Dalang S, Syam S dan Izhar S. 2013. *A Study on Zeolite Performance in Waste Treating Ponds for Treatment of Palm Oil Mill Effluent*. Journal of Water Resource and Protection. Vol 5. p:18-27
- Iswandana, Raditya, Anwar E dan Jufri M, 2013. Formulasi Nanopartikel Verapamil Hidroklorida dari Kitosan dan Natrium Tripolifosfat dengan Metode Gelasi Ionik. Jurnal Farmasi Indonesia, Vol. 6(4). p:201-216
- Kasam A Y dan Titin Sukma, 2005. Penurunan COD (*Chemical Oxygen Demand*) dalam Limbah Cair Laboratorium Menggunakan Filter Karbon Aktif Arang Tempurung Kelapa. LOGIKA. Vol. 2(2). p:3-17
- Mahajoeno E, Lay B W, Sutjahjo S H, dan Siswanto, 2008. *Potensi Limbah Cair Pabrik Minyak Kelapa Sawit untuk Produksi Biogas*. Biodiversita. Vol. 9(1). p:48-52 S ISSN: 1412-033X.
- Mufrodi Z, Widiastuti N, dan Kardika R C, 2008. Adsorpsi Zat Warna Tekstil dengan Menggunakan Abu Terbang (Fly Ash) untuk Variasi Massa Adsorben dan Suhu Operasi. Prosiding Seminar Nasional Teknoin 2008. Bidang Teknik Kimia dan Tekstil. p:90-93
- Napitupulu A, 2009. Impregnasi Karbon Aktif Dengan Sulfida Untuk Mengikat Ion Tembaga (Ii) Dan Kadmium (Ii) Di Dalam Air, Tesis Magister Sains dalam Program Studi Kimia Sekolah Pascasarjana Universitas Sumatera Utara Medan.
- Nasution D Y, 2004. Pengolahan Limbah Cair Pabrik Kelapa Sawit Yang Berasal Dari Kolam Akhir Final Pond) Dengan Proses Koagulasi Melalui Elektrolisis. Jurnal Sains Kimia Vol 8(2). p:38-40.
- Nursanti I, Budianta D, Napoleon A, Parto Y, 2013. *Zeolite Utilization as a Catalyst and Nutrient Adsorbent of an Organic Fertilizer Process form Palm Oil Mill Effluent as Raw Material*. Journal Tropical Soils Vol 18(3). p: 177-184.
- Rismana, Eriawan, Kusumaningrum S, Rosidah I, Nizar dan Yulianti E. 2013. Pengujian

- Stabilitas Sediaan Antiacne Berbahan Baku Aktif Nanopartikel Kitosan/Ekstrak Manggis–Pegagan. *Bul. Penelit. Kesehat*, Vol. 41(4). p: 207–216
- Solikah S dan Utami B, 2014. *Perbedaan Penggunaan Adsorben Dari Zeolit Alam Teraktivasi dan Zeolit Terimmobilisasi Dithizon Untuk Penyerapan Ion Logam Tembaga (Cu^{2+})*. Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia VI. Surakarta, 21 Juni 2014.
- Tandy E, Hasibuan I F dan Harahap H, 2012. Kemampuan Adsorben Limbah Lateks Karet Alam terhadap Minyak Pelumas dalam Air. *Jurnal Teknik Kimia USU*, Vol. 1(2). p:34-38
- Trenggono, Adhitya, 2008. Ilmu dan Teknologi Nano untuk Pembangunan Indonesia. *Bamus 2008 PPI Perancis*, Marseille, 29 Nopember 2008.
- Wahyudi H, Kasry A, dan Purwaningsih, 2011. Pemanfaatan Limbah Cair Pabrik Kelapa Sawit untuk Memenuhi Kebutuhan Unsur Hara dalam Budidaya Tanaman Jagung (*Zea mays L.*). *Jurnal Ilmu Lingkungan*, Vol. 1(2). p:94-102
- Widiastuti N, Wu H, Ang M, and Zhang D, 2013. *The Potensial of Natural Zeolite for Greywater*. *Elsivier (Desalination)*, Vol. 218 (2008). p:271-280.