



Natural Zeolite Modification using Dithizone and Its Application as Adsorbent of Cu(II)

Agnidian Setyorini^a, Suhartana^{a*}, Pardoyo^a

^a Inorganic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: suhartana@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:
 Zeolite, Dithizone,
 Adsorption

Kata Kunci:
 Zeolit, Ditizon,
 Adsorpsi

Abstract

Activation of zeolites with dithizone by reflux method was carried out at 50°C for 6 hours and the results were analyzed using FTIR and GSA. Furthermore, the modified zeolite dithizone was used to adsorb Cu²⁺ metal ions on variations of adsorption time of 5, 10, 15, 30 and 60 min, variation of adsorption pH 2, 3, 4, 5 and 6 as well as variations in concentrations of 250, 500, 1000, 1500 and 2000 ppm. The results showed that there was a vibrational shift and a new peak emerged on the FTIR zeolite activation spectrum and modified zeolite indicating that the dithizone was present in the zeolite. GSA analysis results show that the surface area of activated zeolite is greater than natural zeolite ie 4,205 m²/g and 5,459 m²/g respectively, whereas dithizone-zeolite had a much smaller surface area of 0.925 m²/g. The selectivity of adsorption of activated zeolite to Cu(II) was greater than of dithizone-zeolite. The optimum adsorption contact time was 10 min for dithizone-zeolite and 30 min for activated zeolite. The optimum adsorption pH was at pH 5 for both adsorbents, as well as the optimum adsorption concentration at 250 ppm for both adsorbents.

Abstrak

Aktivasi zeolit dengan ditizon dengan metode refluks telah dilakukan pada suhu 50°C selama 6 jam dan hasilnya dianalisis menggunakan FTIR dan GSA. Selanjutnya, zeolit termodifikasi ditizon digunakan untuk mengadsorpsi ion logam Cu²⁺ pada variasi waktu kontak adsorpsi 5, 10, 15, 30 dan 60 menit, variasi pH adsorpsi 2, 3, 4, 5 dan 6 serta variasi konsentrasi 250, 500, 1000, 1500 dan 2000 ppm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa terjadi pergeseran vibrasi dan muncul peak baru pada spektra FTIR zeolit aktivasi dan zeolit termodifikasi yang menunjukkan bahwa ditizon telah ada dalam zeolit. Hasil analisis GSA menunjukkan bahwa luas permukaan zeolit teraktivasi lebih besar daripada zeolit alam yaitu masing-masing 4,205 m²/g dan 5,459 m²/g, sedangkan zeolit ditizon memiliki luas permukaan yang jauh lebih kecil yaitu 0,925 m²/g. Selektivitas adsorpsi zeolit aktivasi terhadap ion logam Cu lebih besar daripada zeolit ditizon. Diperoleh waktu kontak adsorpsi optimum 10 menit untuk zeolit ditizon dan 30 menit untuk zeolit aktivasi. pH adsorpsi optimum berada pada pH 5 untuk kedua adsorben, begitu pula konsentrasi adsorpsi optimum pada 250 ppm untuk kedua adsorben.

1. Pendahuluan

Tembaga termasuk ke dalam logam berat esensial, artinya meskipun bearacun dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh organisme. Toksisitas dari logam tembaga baru akan bekerja dan memperlihatkan

pengaruhnya bila logam ini telah masuk ke dalam tubuh organisme dalam jumlah besar atau melebihi nilai ambang batasnya [1].

Beberapa metode yang dapat dilakukan untuk mengolah ion logam berat antara lain adalah netralisasi,

presipitasi, pertukaran ion, biosorpsi, dan adsorpsi. Adsorpsi dapat dilakukan terhadap logam berat dengan menggunakan berbagai macam adsorben, di antaranya adalah zeolit, alofan, kitin-khitosan, biosorben dari spesies alga, *fly ash*, karbon aktif dan selulosa [2].

Bagian permukaan zeolit sangat luas, sehingga sangat baik bila dimanfaatkan sebagai adsorben [3]. Zeolit meskipun ketersediaannya sangat melimpah, kristalinitas zeolit alam tidak terlalu tinggi, ukuran pori tidak seragam, aktivitas katalitik rendah, dan mengandung banyak pengotor. Oleh karena itu, zeolit perlu diaktivasi, dan dimodifikasi sebelum digunakan sebagai penjerap logam berat [4].

Ditizon merupakan ligan yang sensitif dan spesifik karena mengandung banyak atom donor N, gugus -NH serta -SH sebagai donor pasangan elektron membentuk khelat dengan adsorben dalam mengadsorpsi ion logam transisi termasuk Pb, Cd dan Hg [5]. Penelitian ini dilakukan untuk memodifikasi zeolit alam menggunakan ditizon dengan tujuan meningkatkan kemampuan adsorpsi zeolit terhadap ion logam Cu(II).

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah ditizon, zeolit alam Bayat Klaten, tembaga sulfat pentahidrat, etanol 96%, dietil eter, asam klorida 3 M, asam klorida 0,1 M, natrium hidroksida 0,1 M, aquades. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas standar penelitian, vial, pipet, *stirer*, vakum, oven, satu set alat refluks, FTIR *shimadzu*, *Quantachrome AsiQwin Automated Gas Sorption*, AAS.

Preparasi dan Aktivasi Zeolit Alam

Zeolit alam Bayat Klaten dicuci dengan aquades, dikeringkan, dihaluskan dan diayak 170 *mesh*. Disaring dengan pompa vakum dan dikeringkan. Zeolit alam 50 g direndam ke dalam 100 mL larutan HCl 3N selama 24 jam. dikeringkan pada suhu 120°C selama 3 jam. Zeolit alam dikarakterisasi dengan Spektroskopi *Fourir Transform Infrared* (FT-IR) serapan atom untuk mengetahui gugus fungsi sebelum dilakukan modifikasi dengan ditizon.

Modifikasi Zeolit

Difeniltiokarbazon (ditizon) sebanyak 2,56 gram (~10,0 mmol) dimasukkan ke dalam 500 mL labu bulat dan dilarutkan sempurna dalam 400 mL etanol 96% dengan pemanasan pada 50°C. Larutan kemudian ditambah dengan 10 gram zeolit alam dan direaksikan selama 6 jam pada suhu tersebut. Fase zeolit yang telah dimodifikasi disaring dan dicuci menggunakan 50 mL etanol sebanyak tiga kali ulangan kemudian dicuci dengan 50 mL dietil eter. Hasil yang dihasilkan kemudian dikeringkan-udarkan semalam [6]. Zeolit ditizon (ZD) yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan *Fourir Transform Infrared* (FT-IR) spektroskopi serapan atom untuk mengetahui gugus fungsi setelah dilakukan modifikasi dengan ditizon.

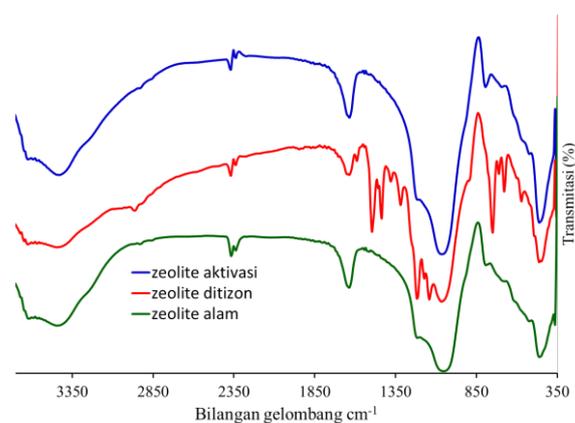
Uji Adsorpsi

Pada uji ini dilakukan 3 variasi yaitu variasi waktu kontak, pH dan konsentrasi. Variasi waktu kontak dilakukan dengan mencampurkan 25 ml larutan ion Cu (II) 500 ppm dengan 0,2 gram zeolit ditizon divariasikan dengan waktu kontak 5, 10, 15, 30 dan 60 menit. Konsentrasi filtrat diukur menggunakan spektrometer serapan atom [7]. Perlakuan di atas diulang dengan zeolit alam.

Variasi pH 2, 3, 4, 5 dan 6 dilakukan dengan menambahkan NaOH 0.1 M atau HCl 0.1 M tetes demi tetes. Setelah pH tercapai, sebanyak 0.2 g zeolit ditizon dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditutup. Larutan dikocok menggunakan magnetik stirer selama waktu kontak optimum, lalu disaring. Filtrat dianalisis konsentrasinya menggunakan spektrometer serapan atom [7]. Perlakuan di atas diulangi dengan menggunakan zeolit alam.

Sebanyak 25 mL larutan ion Cu (II) divariasikan konsentrasinya menjadi 250, 500, 1000, 1500 dan 2000 ppm, kemudian dimasukkan ke dalam erlenmeyer 100 mL. Setelah itu, sebanyak 0.2 g zeolit termodifikasi ditizon dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditutup. Larutan dikocok menggunakan magnetik stirer dengan waktu kontak dan pH optimum. Konsentrasi filtrat diukur menggunakan spektrometer serapan atom [7]. Perlakuan di atas diulang dengan zeolit alam.

3. Hasil dan Pembahasan

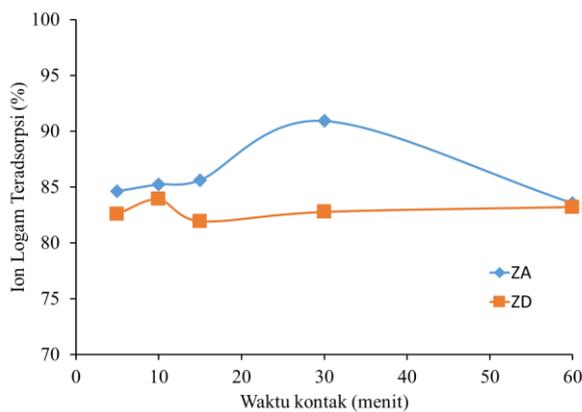


Gambar 1. Spektra FTIR Zeolit Alam, Zeolit Aktivasi dan Zeolit Ditizon

Secara spektroskopis, zeolit dapat diamati pada rentang bilangan gelombang 300-1300 cm^{-1} . Bilangan gelombang tersebut merupakan daerah utama serapan ikatan tetrahedral dari komponen utama penyusun zeolit, SiO_4^{4-} dan AlO_4^{5-} . Rentangan simetri O-Al-O atau O-Si-O pada internal tetrahedral akan muncul pada daerah 650-720 cm^{-1} sedang untuk pertautan eksternal akan muncul pada 750- 820 cm^{-1} . Tekukan Si-O atau Al-O akan muncul pada daerah 420-500 cm^{-1} , sedangkan serapan pada daerah 950-1250 cm^{-1} menunjukkan rentangan asimetri (Wietkamp dan Puppe 1999). Rentangan asimetri zeolit alam sebelum dan sesudah aktivasi pada penelitian ini ditunjukkan pada pita 1049,28 cm^{-1} dan 1064,71 cm^{-1} . Pada gambar 1 terlihat

bahwa ada beberapa pergeseran spektra dari zeolit aktif menjadi zeolit ditizon yaitu pada bilangan gelombang $462,92\text{ cm}^{-1}$ menjadi $447,49\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi tekuk Si-O dan Al-O, $794,67\text{ cm}^{-1}$ menjadi $748,38\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi tekuk Si-O, serta pada $3425,58\text{ cm}^{-1}$ menjadi $3433,29\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur O-H. Selain itu ada beberapa serapan baru yang muncul dalam spektra zeolit ditizon yaitu pada $1141,86\text{ cm}^{-1}$ yang menandai vibrasi ulur -C=S, $1496,76\text{ cm}^{-1}$ menandai vibrasi tekuk -NH, $1435,04\text{ cm}^{-1}$ menandai vibrasi ulur -N=N-, $2445,74\text{ cm}^{-1}$ menandai vibrasi -SH, 2276 cm^{-1} menandai vibrasi C=N, $2962,66\text{ cm}^{-1}$ menandai vibrasi -C-N- dari ditizon, selain itu pada $3093,82\text{ cm}^{-1}$ menandai ikatan C-H aromatik yang makin memperkuat bahwa zeolit aktif telah termodifikasi ditizon.

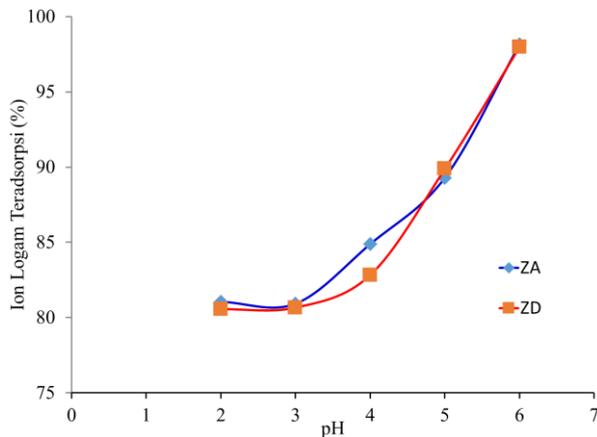
Pengaruh waktu kontak pada adsorpsi ion logam



Gambar 2. Pengaruh waktu kontak pada adsorpsi logam

Gambar 2 menunjukkan bahwa antara Zeolit Aktif (ZA) dengan Zeolit-Ditizon (ZD) memiliki waktu kontak optimum yang berbeda. Adsorpsi logam Cu dengan ZA mencapai waktu kontak optimum pada 30 menit sedangkan ZD pada 10 menit dengan kapasitas adsorpsi $0,0568\text{ g/g}$ dan $0,0524\text{ g/g}$. Pada waktu tersebut terjadi adsorpsi paling besar dimana konsentrasi larutan yang teradsorpsi maksimal.

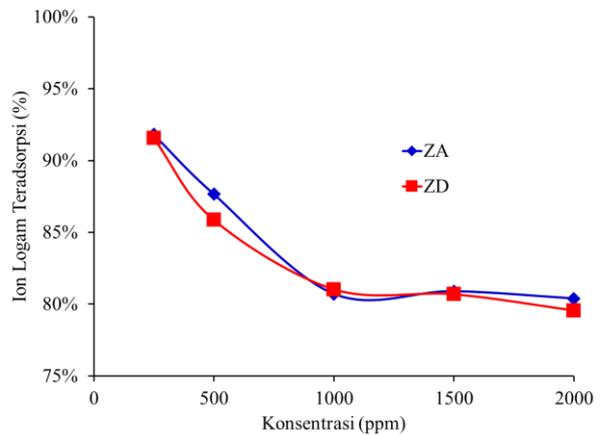
Pengaruh pH pada adsorpsi ion logam



Gambar 3. Pengaruh pH pada adsorpsi Cu²⁺

Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin besar pH larutan maka kapasitas adsorpsi adsorben semakin meningkat. Logam Cu dalam larutan dapat mengendap pada pH basa yaitu pada rentang pH 6 ke atas. Logam Cu yang mengendap kemudian tersaring dengan kertas saring, sehingga saat pengukuran konsentrasi kadar Cu dalam larutan berkurang drastis. Berkurangnya konsentrasi logam Cu ini bukan disebabkan proses adsorpsi oleh adsorben melainkan karena terjadinya pengendapan karena pada pH 6 Ksp larutan lebih besar dari pada Ksp Cu yaitu 3×10^{-19} sedangkan Ksp Cu sebesar $4,8 \times 10^{-20}$. Maka dari itu dalam adsorpsi ini disimpulkan bahwa pH optimum berada pada pH 5 baik pada zeolit aktif maupun zeolit-ditizon.

Pengaruh konsentrasi pada adsorpsi ion logam



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi pada adsorpsi Cu²⁺

Gambar 4 menunjukkan bahwa penyerapan optimum logam Cu dicapai pada konsentrasi rendah yaitu konsentrasi 250 ppm. Pada konsentrasi rendah, perbandingan jumlah mol dari ion logam menyebabkan permukaan situs aktif menjadi lebih luas dan adsorpsi dipengaruhi oleh konsentrasi awal larutan yang rendah [8].

Hasil Analisa Luas permukaan dan Pori

Untuk mengetahui karakteristik zeolit yang sudah termodifikasi oleh ditizon dilakukan karakteristik fisis yaitu analisa luas permukaan dan distribusi ukuran pori.

Tabel 1. Morfologi pori dan permukaan zeolite alam, zeolit aktifasi dan zeolite ditizon

No	Sampel	Luas Permukaan (m ² /g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (Å)
1	Zeolit Alam	4,205	0,119	36,336
2	Zeolit Aktif	5,459	0,123	36,51
3	Zeolit Ditizon	0,925	0,024	157,432

Tabel 1 menunjukkan luas permukaan zeolit aktif lebih besar dari zeolit alam. Namun luas permukaan zeolit ditizon lebih kecil dari zeolit aktif. Hal ini tidak sesuai dengan hipotesa awal yaitu seharusnya luas

permukaan zeolit aktif dengan zeolit ditizon tidak berbeda jauh. Semakin kecilnya luas permukaan zeolit ditizon dikarenakan ditizon yang digunakan untuk modifikasi zeolit mengisi pori dari zeolit itu sendiri, sehingga volume porinya pun juga semakin kecil.

4. Kesimpulan

Kemampuan adsorpsi zeolit ditizon lebih rendah dibandingkan zeolit aktif, dengan waktu kontak optimum 10 menit untuk zeolit ditizon dan 30 menit untuk zeolit aktif, pH optimum yang digunakan yaitu pH 5 untuk kedua adsorben, serta konsentrasi optimum adsorpsi berada pada konsentrasi rendah yaitu 250 ppm untuk kedua adsorben.

5. Daftar Pustaka

- [1] Stanley E. Manahan, *Environmental Chemistry*, Seventh Edition, Taylor & Francis, 1999.
- [2] Carmen Paduraru, Lavinia Tofan, Investigations On The Possibility Of Natural Hemp Fibers Use For Zn(Ii) Ions Removal From Wastewaters, *Environmental Engineering and Management Journal*, 7, 6, (2008) 687-693
- [3] Fernando Ramôa Ribeiro, *Zeolites: Science and Technology*, Springer Netherlands, Netherlands, 1984.
- [4] Shaobin Wang, Yuelian Peng, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 156, 1, (2010) 11-24
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
- [5] Zygmunt Marczenko, *Separation and spectrophotometric determination of elements*, 2th edition ed., Ellis Horwood, 1986.
- [6] Mohamed E. Mahmoud, Maher M. Osman, Osama F. Hafez, Abdelrahman H. Hegazi, Essam Elmelegy, Removal and preconcentration of lead (II) and other heavy metals from water by alumina adsorbents developed by surface-adsorbed-dithizone, *Desalination*, 251, 1, (2010) 123-130
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.08.008>
- [7] Achanai Buasri, Nattawut Chaiyut, Lalita Nammueang, Use of Natural Clinoptilolite for the Removal of Lead (II) from Wastewater in Batch Experiment, *Chiang Mai Journal of Science*, 35, 3, (2008) 447-456
- [8] Li Jia Yu, Shyam S. Shukla, Kenneth L. Dorris, Alka Shukla, J. L. Margrave, Adsorption of chromium from aqueous solutions by maple sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 100, 1, (2003) 53-63
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00008-6)