

Modifikasi Zeolit Alam dengan Ligan EDTA untuk Adsorpsi Ion Logam Pb^{2+} dan Cd^{2+}

Sriatun^{a*}, Oktaffi Arina Manasikana^a, Adi Darmawan^a

^a Inorganic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275

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

Article Info

Keywords:
modification, zeolit,
ligan EDTA, metal
Adsorption

Kata kunci:
modifikasi, zeolit
alam, ligan EDTA,
adsorpsi ion logam

Abstract

Zeolite represent aluminosilicate with framework structure three dimension, owning cavity and also channel which is interaction cause part of its surface become. Wide of surface area and pore of zeolite was often exploited for adsorbs adsorbat. As adsorben, sour situs and surface area of natural zeolite can modify with EDTA ligan (acid ethylenediaminetetraacetic). With EDTA ligan expected the zeolite become more selective to adsorbs of Pb^{2+} ions. In this research, natural zeolite (ZA) was modified with EDTA ligan at concentration variation, that is 0,20 M, 0,15 M, 0,10 M and 0,05 M. Then, they were used to adsorbs Pb^{2+} and Cd^{2+} ions. Adsorption of metal ions by ZA-EDTA was conducted at variation of: (i) ZA particle size 212 pm, 125 pm, and 90 pm, (ii) ratio adsorbat/adsorben 20 mL/g, 30 mL/g, 40 mL/g and 50 mL/g. In this research was conducted by comparison adsorption ability of ZA-EDTA to Pb^{2+} and Cd^{2+} with adsorption ability ZA to Cd-EDTA and Pb-EDTA complexes. Result of research indicate that FTIR spectra of ZA before and also after modification with EDTA ligan do not show difference significantly. But, that way ability after modification with EDTA ligan (ZA-EDTA) to adsorp of metal was higher. Result of adsorption test to Pb^{2+} and Cd^{2+} was indicating that highest adsorption by ZA-EDTA with the size particle of ZA was 212 pm, while the best of adsorbat/adsorben ratio for the Pb^{2+} ion was 30 mL/g and for the Cd^{2+} ion was 20 mL/g. From comparison which have been done was also known that adsorption by ZA-EDTA to Pb^{2+} and Cd^{2+} ions better than adsorption ZA to Pb-EDTA and Cd-EDTA complexes.

Abstrak

Zeolit merupakan aluminosilikat dengan struktur kerangka tiga dimensi, memiliki rongga serta saluran yang saling berhubungan menyebabkan bagian permukaannya menjadi sangat luas. Luas permukaan dan pori zeolit sering dimanfaatkan untuk mengadsorp adsorbat. Dalam efektifitasnya sebagai adsorben, situs asam dan permukaan zeolit alam dapat dimodifikasi dengan ligan EDTA (etilendiamintetraasetat/ ethylenediaminetetraacetic acid). Dengan ligan EDTA diharapkan zeolit menjadi lebih selektif dalam mengadsorpsi ion logam Pb^{2+} . Pada penelitian ini zeolit alam (ZA) dimodifikasi dengan ligan EDTA pada variasi konsentrasi yaitu 0,20 M, 0,15 M, 0,10 M dan 0,05 M. Selanjutnya digunakan untuk mengadsorpsi ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} dengan variasi: (i) ukuran partikel ZA 212 pm, 125 pm, dan 90 pm, (ii) rasio adsorbat/adsorben pada 20 mL/g, 30 mL/g, 40 mL/g dan 50 mL/g. Pada penelitian ini juga dilakukan perbandingan kemampuan adsorpsi ZA-EDTA terhadap ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} dengan kemampuan adsorpsi ZA terhadap kompleks Pb-EDTA dan Cd-EDTA. Hasil penelitian menunjukkan bahwa spektra FTIR ZA sebelum maupun sesudah modifikasi dengan ligan EDTA tidak menampakkan perbedaan yang signifikan. Namun demikian kemampuan ZA

setelah modifikasi dengan ligan EDTA (ZA-EDTA) dalam mengadsorpsi logam lebih tinggi. Hasil uji adsorpsi terhadap ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} menunjukkan bahwa adsorpsi tertinggi oleh ZA-EDTA dengan ukuran partikel ZA 212 pm, sedangkan rasio adsorbat/adsorben terbaik untuk ion Pb^{2+} adalah 30 mL/g dan untuk ion Cd^{2+} adalah 20 mL/g. Dari perbandingan yang telah dilakukan juga diketahui bahwa adsorpsi yang dilakukan oleh ZA-EDTA terhadap ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} lebih baik daripada adsorpsi ZA terhadap kompleks Pb-EDTA dan Cd-EDTA.

1. Pendahuluan

Zeolit adalah material anorganik yang memiliki struktur berpori dengan kerangka tiga dimensi dan tersusun dari tetrahedral aluminosilikat yang mempunyai muatan negatif pada permukaannya. Bagian permukaan zeolit sangat luas, sehingga sangat baik bila dimanfaatkan sebagai adsorben [1].

Dalam efektifitasnya sebagai adsorben zeolit alam dapat dimodifikasi dengan penambahan ligan, seperti ligan ditizon yang telah dilakukan oleh [2]. Pada ligan ditizon mempunyai atom donor 1 -S dan 4-N, hal ini membuatnya lebih selektif membentuk kompleks dengan logam. Titova, *dkk.* [3] menambahkan ligan EDTA pada Na-Y zeolit pada suhu 293 K dan 393 K menggunakan soklet yang berdampak pada berkurangnya Al pada kerangka.

Ligan Etilendiamintetraasetat (EDTA) merupakan ligan multidentat yang mempunyai atom donor lebih dari satu yaitu 2N dan 4- COOH. Berdasarkan sifat asam-basa keras lunak yang dikemukakan oleh Pearson, diharapkan ligan EDTA sebagai donor elektron dapat membentuk kompleks dengan ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} . Kajian dan penelitian tentang kompleks EDTA dengan ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} telah dilakukan oleh [4-6]

Penelitian ini bertujuan untuk memodifikasi zeolit alam yang berasal dari Klaten dengan ligan EDTA. Selanjutnya melakukan uji adsorpsi terhadap ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} . Diharapkan zeolit alam setelah dilakukan penambahan dengan EDTA menjadi lebih selektif dalam mengadsorpsi ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} . Selain itu EDTA yang di tambahkan dengan material berupa padatan seperti zeolit alam akan memudahkan pemisahan logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} dari larutan asalnya.

2. Metode Penelitian

Penelitian ini meliputi beberapa tahap yaitu:

Tahap I : Penyiapan sampel

1. Zeolit alam yang lolos ayakan 212 pm diayak menjadi ukuran partikel yang lolos ayakan 125 pm dan 90 pm. Zeolit kemudian dicuci dengan aquades dan direndam dalam larutan HF 1% selama 10 menit. Selanjutnya zeolit dicuci dengan aquades hingga pH filtrat sama dengan pH aquades. Zeolit kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 120 °C selama 4 jam.
2. Larutan induk Na-EDTA 0,20 M, diencerkan menjadi 0,15 M, 0,10 M dan 0,05 M

3. Larutan Pb^{2+} dan Cd^{2+} 500 ppm.

Tahap II: Modifikasi Zeolit Alam dengan Ligan EDTA

Modifikasi zeolit alam dengan ligan EDTA dilakukan berdasarkan metode [2]. Zeolit alam yang sudah diaktifkan dicampur dengan larutan Na-EDTA pada variasi konsentrasi 0,20 M, 0,15 M, 0,10 M dan 0,05 M. Selanjutnya diaduk selama 24 jam pada temperatur kamar. Campuran disaring dan zeolit dicuci dengan akuades hingga pH netral, kemudian dikeringkan. Padatan produk dikarakterisasi menggunakan FTIR.

Tahap III Uji adsorpsi

Pada uji adsorpsi dilakukan dua metode yaitu metode pertama (adsorpsi ion logam dengan ZA termodifikasi EDTA) dan metode kedua (adsorpsi kompleks EDTA-ion logam oleh ZA)

a. Adsorpsi ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} oleh ZA-EDTA (Metode A)

1. Pengaruh ukuran partikel ZA

Larutan ion Pb^{2+} 40 mL/g dicampur 0,5 gram ZA-EDTA dengan ukuran partikel ZA 212 pm, 125 pm, dan 90 pm. Campuran dishaker selama 24 jam pada suhu kamar dengan kecepatan 150 rpm. Campuran disaring kemudian filtratnya dianalisis dengan AAS. Perlakuan juga dilakukan terhadap ion Cd^{2+} . Untuk perbandingan prosedur yang sama juga dilakukan untuk ZA tanpa EDTA.

2. Pengaruh rasio adsorbat/ adsorben

Larutan ion Pb^{2+} (adsorbat) ditambah ZA- EDTA (adsorben) dengan rasio adsorbat/adsorben yaitu 20/1 mL/g, 30/1 mL/g, 40/1 mL/g dan 50/1 mL/g. Perlakuan terhadap campuran selanjutnya sama dengan pada penentuan pengaruh ukuran partikel.

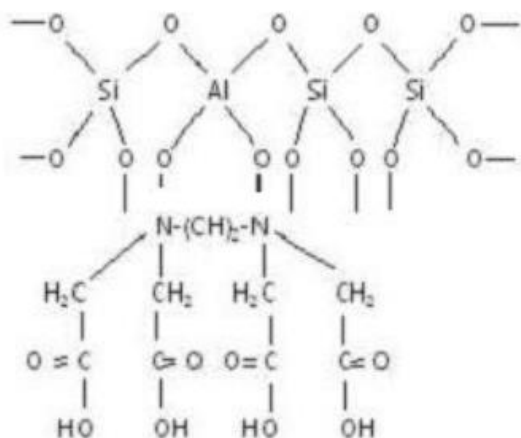
b. Adsorpsi kompleks EDTA-ion logam oleh ZA (Metode B)

Larutan Na-EDTA sebanyak 2,5 mL ditambahkan pada masing-masing larutan ion logam Cd^{2+} dan Pb^{2+} dengan rasio adsorbat/adsorben pada ion Pb^{2+} 30/1 mL/g, pada ion Cd^{2+} 20/1 mL/g. Setelah beberapa saat, masing-masing larutan ditambah 0,5 gram ZA dengan ukuran partikel 212 pm. Selanjutnya dishaker selama 24 jam dengan kecepatan 150 rpm. Campuran disaring, kemudian dikeringkan dan dikarakterisasi menggunakan FTIR, sedangkan filtratnya dianalisis menggunakan AAS.

3. Hasil dan Pembahasan

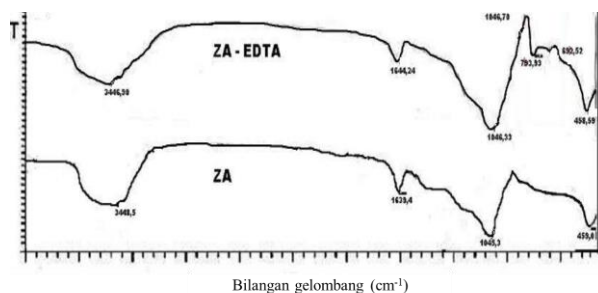
Modifikasi Zeolit Alam dengan ligan EDTA

Zeolit alam yang sudah dicuci dengan HF kemudian dipanaskan pada temperature 120°C selama 4 jam telah cukup untuk mengaktifkan zeolit. Dengan demikian pada zeolit telah terdapat gugus siloksan yaitu Si-O-Si, silanol Si-OH dan aluminol Al-OH pada permukaannya. Keberadaan gugus-gugus tersebut dapat mempermudah untuk berinteraksi dengan atom donor N yang terdapat pada ligan EDTA. Jika dilihat struktur zeolit dan EDTA dapat diperkirakan kemungkinan interaksi yang terjadi seperti pada Gambar 1.



Gambar 1. Kemungkinan interaksi zeolit dengan EDTA

Hasil FTIR zeolit sebelum dan sesudah modifikasi dengan EDTA ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 2 Spektra FTIR zeolit alam (ZA) dan hasil modifikasinya dengan EDTA (ZA-EDTA)

Pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa pita serapan pada rentang daerah bilangan gelombang 650 – 3500 cm⁻¹ pada ZA maupun ZA-EDTA hampir sama, perbedaan hanya ditunjukkan oleh munculnya serapan lemah di daerah bilangan gelombang 692,52 dan 793,93 cm⁻¹ pada ZA-EDTA. Secara rinci interpretasi spektra FTIR dari Gambar 2 ditampilkan pada Tabel 1.

Tidak munculnya pita serapan yang menunjukkan keberadaan gugus CH, C=O maupun N pada Gambar 2 mengindikasikan bahwa interaksi antara ZA dengan EDTA adalah interaksi fisik dan diduga kemungkinan yang berinteraksi hanya sedikit.

Tabel 1. Interpretasi spektra FTIR ZA dan ZA-EDTA

Serapan ZA (cm ⁻¹)	Serapan ZA-EDTA (cm ⁻¹)	Keterangan
459,0	458,59	Si-O atau Al-O tekuk
1045,3	1046,33	O-Si-O atau O-Al-O asimetris
1639,4	1644,24	H-O-H bending
3448,5	3446,90	OH stretching
-	793,93	O-Si-O atau O-Al-O simetris
-	692,52	O-Si-O atau O-Al-O simetris

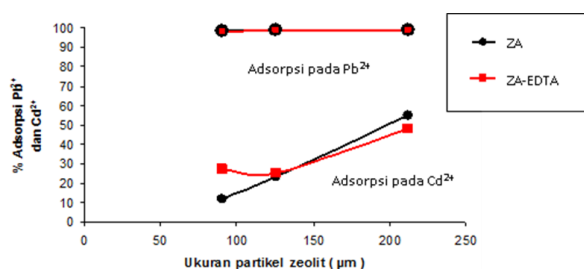
Adanya interaksi fisik ini tidak menyebabkan perubahan kimia maupun struktural pada zeolit alam meskipun telah berinteraksi dengan EDTA. Hal ini justru akan menguntungkan jika digunakan untuk mengadsorpsi ion logam. Adsorpsi ion logam dapat terjadi melalui interaksi dengan gugus-gugus fungsi pada EDTA yaitu COO⁻ dan lone pair electron dari atom N, disamping itu adsorpsi juga dapat melalui pori zeolit dan pertukaran kation dengan kation penyeimbang zeolit.

Uji Kemampuan Adsorpsi

a. Adsorpsi ion logam Pb²⁺ dan Cd²⁺ oleh ZA-EDTA (Metode A)

Untuk mengetahui kemampuan adsorpsi ZA-EDTA dalam mengadsorpsi ion logam Pb²⁺ dan Cd²⁺ dilakukan uji ukuran partikel dan rasio adsorbat/adsorben pada ZA-EDTA.

Adsorben yang digunakan adalah ZA-EDTA dengan ukuran partikel lolos ayakan 212 µm, 125 µm, dan 90 µm dan ZA dengan ukuran yang sama digunakan sebagai pembanding. Variasi ukuran partikel ini digunakan untuk mengetahui ukuran partikel yang maksimal dalam mengadsorpsi ion Pb²⁺ dan Cd²⁺. Hasil pengukuran dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Grafik hubungan persentase adsorpsi dengan ukuran partikel zeolit

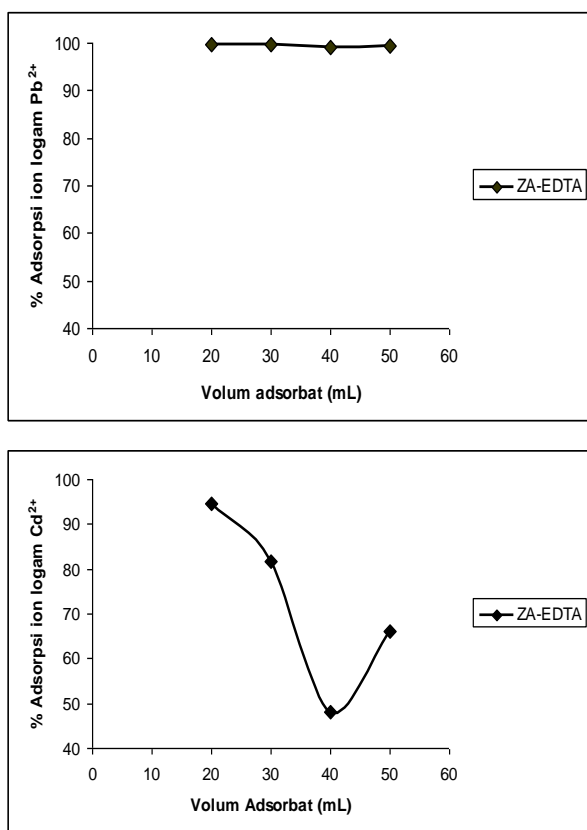
Pada Gambar 3 tampak bahwa adsorpsi ion Pb²⁺ oleh ZA maupun ZA-EDTA tidak dipengaruhi oleh ukuran partikel dalam rentang 212 µm, 125 µm, dan 90 µm. Untuk adsorpsi ion Cd²⁺ tertinggi pada ukuran partikel ZA dan ZA-EDTA 212 µm.

Ukuran partikel semakin kecil dari 212 µm, 125 µm dan 90 µm. Untuk massa yang sama semakin kecil

ukurannya maka luas permukaan semakin besar. Namun pada penelitian ini luas permukaan tidak berpengaruh pada proses adsorpsi ion Pb^{2+} .

Selain itu penambahan EDTA pada ZA tidak mampu memberikan pengaruh yang signifikan dalam mengadsorpsi ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} . Hal ini diperkuat oleh hasil FTIR bahwa interaksi yang terjadi antara EDTA dan zeolit alam adalah interaksi fisik.

Karena ukuran partikel 212 pm diketahui mampu mengadsorpsi paling tinggi, selanjutnya digunakan untuk mengetahui kemampuan adsorpsi maksimum dengan melakukan variasi adsorbat/adsorben yaitu 20 mL/g, 30 mL/g, 40 mL/g, dan 50 mL/g. Data dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4 Grafik Adsorpsi ZA-EDTA berdasarkan rasio adsorbat/ ad- sorben (a) Ion Pb^{2+} , (b) Ion Cd^{2+}

Dari Gambar 4 terlihat bahwa pola adsorpsi pada ion Pb^{2+} adalah stagnan. Rasio adsorbat/adsorben terbaik pada adsorpsi ion Cd^{2+} adalah 20/1 mL/g. Pada ion Cd^{2+} secara keseluruhan terlihat bahwa semakin besar rasio adsorbat/adsorben maka kemampuan adsorpsinya semakin kecil. Hal ini karena massa adsorben tetap namun volum adsorbat selalu bertambah sehingga proses adsorpsi semakin tidak maksimal.

Berdasarkan hasil adsorpsi ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} terhadap ZA-EDTA pada uji ukuran partikel dan rasio adsorbat/adsorben, maka ZA-EDTA cukup efektif bila diaplikasikan untuk mengadsorpsi kation logam seperti ion Pb^{2+} daripada ion Cd^{2+} . Hal ini karena kompleks Pb-EDTA mempunyai konstanta kestabilan kompleks (Kf) sebesar $1,0 \times 10^{18}$ lebih besar daripada Kf kompleks Cd-

EDTA sebesar $3,2 \times 10^{16}$ [6]. Selain itu karena zeolit mempunyai muatan O negatif yang bersifat basa keras sehingga lebih baik saat mengadsorpsi ion Pb^{2+} yang termasuk asam borderline daripada ion Cd^{2+} yang termasuk asam lunak berdasarkan prinsip HSAB Pearson. Hal ini menunjukkan ZA- EDTA lebih selektif mengadsorpsi ion Pb^{2+} .

b. Adsorpsi kompleks EDTA-ion logam oleh ZA (Metode B)

Pada metode B menggunakan data dari metode A yaitu ukuran partikel terbaik 212 pm dan rasio adsorbat/adsorben pada ion Pb^{2+} 30/1 mL/g dan pada ion Cd^{2+} 20/1 mL/g. data kemampuan adsorpsi ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} dapat terlihat pada Tabel 2.

Tabel 2 Perbandingan kemampuan

No.	Jenis larutan	Persen teradsorpsi	
		Zeolit metode pertama	Zeolit metode kedua
1.	Pb^{2+}	99,82 %	88,86 %
2.	Cd^{2+}	94,60 %	83,64 %

Dari Tabel 2 diketahui bahwa kemampuan adsorpsi pada metode A lebih baik daripada metode B. Pada metode B ligan EDTA dan ion logam Pb^{2+} dan Cd^{2+} dicampur secara bersamaan, kemudian diadsorpsi dengan ZA. Dimungkinkan pada metode B terjadi kompetisi adsorpsi yaitu zeolit dalam mengadsorpsi logam (tanpa interaksinya dengan EDTA) dan zeolit dalam mengadsorpsi kompleks EDTA-logam yaitu Pb-EDTA dan Cd-EDTA. Kompetisi adsorpsi pada metode B ini menyebabkan proses adsorpsinya tidak maksimal. Hal ini menunjukkan bahwa perbedaan perlakuan dalam pencampuran ligan EDTA dapat memberikan hasil yang berbeda pada adsorpsi zeolit alam terhadap ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} .

4. Kesimpulan

Berdasarkan pada hasil penelitian dan pembahasan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Penambahan EDTA pada zeolit alam tidak mengubah struktur zeolit.
2. Adsorpsi ion Pb^{2+} pada penelitian tidak dipengaruhi oleh ukuran partikel maupun rasio adsorbat/adsorben, sedangkan adsorpsi Cd^{2+} terbaik pada ukuran partikel ZA-EDTA 212 pm, dan rasio adsorbat/adsorben 20 mL/g.
3. Adsorpsi yang dilakukan oleh ZA-EDTA terhadap ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} lebih baik daripada adsorpsi zeolit alam terhadap kompleks Pb-EDTA dan Cd-EDTA .

5. Daftar Pustaka

[1] F.R. Ribeiro, *Zeolites: Science and Technology*, Springer Netherlands, 2012.

- [2] Mudasir, Karna Wijaya, Ahmad Suseno, D. P. Ola, New Adsorbent for Heavy Metal Based on Dithizone Immobilized Zeolit", in, Gadjah Mada University, Yogyakarta, 2006.
- [3] TI Titova, LS Kosheleva, SP Zhdanov, MA Shubaeva, IR spectroscopic study of structure-chemical aspects of the Na-Y zeolite dealumination with ethylene diamine tetraacetic acid, Pure and applied chemistry, 65 (1993) 2231-2236.
- [4] Gabriela Roa-Morales, Laura Galicia, M. T. Ramírez-Silva, Evidence of Ternary Inclusion Complexes Formation Using Factorial Design and Determination of Their Formation Constant, Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry, 46 (2003) 139-145.
- [5] Sun-Jae Kim, E.G. Lee, S.D. Park, C.J. Jeon, Y.H. Cho, C.K. Rhee, W.W. Kim, Photocatalytic Effects of Rutile Phase TiO₂ Ultrafine Powder with High Specific Surface Area Obtained by a Homogeneous Precipitation Process at Low Temperatures, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 22 (2001) 63-74.
- [6] B. Raspor, H. W. Nürnberg, P. Valenta, M. Branica, Kinetics and mechanism of trace metal chelation in sea water, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 115 (1980) 293-308.