



Effect of Acid on Natural Zeolite Dealumination on Indigo Carmine Adsorption Capability

Nanik Sulistyowati ^a, Sriyanti ^{a*}, Adi Darmawan ^a

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

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

Article Info

Keywords:
 zeolite;
 dealumination;
 H₂SO₄; HCl;
 adsorption; indigo
 carmine

Kata Kunci:
 zeolit; dealuminasi;
 H₂SO₄; HCl;
 adsorpsi; indigo
 carmine

Abstract

Modifying natural zeolite with dealumination using H₂SO₄ and HCl, and its application to adsorb indigo carmine has been performed. Dealumination was carried out by reacting a natural zeolite with a mixture of KMnO₄-H₂SO₄ and a mixture of KMnO₄-HCl then refluxed for 5 hours followed by washing with demineralized water until a neutral pH was obtained and dried for 12 hours at 80°C. Dealuminated zeolites were then characterized by XRD, FTIR and Si/Al ratio measurements. Dealuminated zeolite was then used to adsorb indigo carmine in a batch-shaker system for 30 min with concentration variation XRD diffraction shows that natural zeolite and dealuminated zeolite contain modernit minerals. Dealumination increased the Si/Al ratio from 0.935 to 2.075 and 7.912 which meant that dealumination was successful. The indigo carmine adsorption result showed that zeolite adsorption capacity II > zeolite I > natural zeolite. FTIR data showed that there was no change of zeolite structure before and after adsorption

Abstrak

Memodifikasi zeolit alam dengan dealuminasi menggunakan H₂SO₄ dan HCl, serta aplikasinya untuk mengadsorpsi indigo carmine telah dilakukan. Dealuminasi dilakukan dengan mereaksikan zeolit alam dengan campuran KMnO₄-H₂SO₄ dan campuran KMnO₄-HCl kemudian direfluks selama 5 jam dilanjutkan dengan pencucian dengan air demineralisasi hingga pH netral diperoleh dan dikeringkan selama 12 jam pada suhu 80°C. Dealuminated zeolite kemudian dikarakterisasi dengan XRD, FTIR dan pengukuran rasio Si/Al. Dealuminated zeolite kemudian digunakan untuk mengadsorpsi indigo carmine pada sistem batch-shaker selama 30 menit dengan variasi konsentrasi. Difraktogram XRD menunjukkan bahwa zeolit alam dan dealuminated zeolit mengandung mineral modernit. Dealuminasi meningkatkan rasio Si/Al dari 0,935 menjadi 2,075 dan 7,912 yang berarti bahwa dealuminasi berhasil dilakukan. Hasil adsorpsi indigo carmine menunjukkan bahwa kemampuan adsorpsi zeolit II > zeolit I > zeolit alam. Data FTIR menunjukkan bahwa tidak terjadi perubahan struktur zeolit sebelum dan setelah adsorpsi

1. Pendahuluan

Zeolit merupakan mineral aluminosilikat terhidrasi yang mengandung alkali/alkali tanah dalam kerangka 3 dimensi. Berdasar sifat fisika dan kimia zeolit yang unik, zeolit banyak dimanfaatkan sebagai penukar ion, adsorben, penyaring molekuler dan katalis [1]. Zeolit

juga dikenal sebagai adsorben dengan kapasitas dan selektivitas adsorpsi tinggi, yaitu dapat memisahkan molekul berdasarkan ukuran, konfigurasi dan kepolarannya. Zeolit alam mempunyai rasio Si/Al rendah, cenderung selektif terhadap senyawa polar [1]. Untuk meningkatkan daya adsorpsi dan daya tukar

ionnya terhadap ion maupun senyawa tertentu perlu adanya modifikasi. Beberapa teknik modifikasi antara lain dehidrasi, pertukaran ion, kalsinasi, dealuminasi dan proses hidrotermal [2].

Dealuminasi merupakan suatu metode modifikasi zeolit melalui pengurangan Al di permukaan dan dari kerangka zeolit. Zeolit terdealuminasi mempunyai rasio Si/Al tinggi (10-100) dan bersifat organofilik hidrofobik. Afinitas terhadap air berkurang dan cenderung mengadsorpsi senyawa organik non polar yang terlarut di dalam air tersebut [1].

Zeolit hasil modifikasi mempunyai rasio Si/Al yang tinggi sehingga mempunyai struktur pori yang terbuka akibatnya luas permukaannya meningkat. Rasio Si/Al yang tinggi ini menyebabkan zeolit terdealuminasi mampu mengadsorpsi senyawa organik non polar di antaranya pati dalam limbah tapioka [3].

Menurut Ermawati [4], dealuminasi zeolit alam Wonosari dengan HCl optimum pada konsentrasi 6 N. Filho *dkk.* [5] telah berhasil melakukan dealuminasi pada lempung dengan menambahkan campuran kalium permanganat dan asam sulfat serta campuran kalium permanganat, asam sulfat dan asam klorida pada lempung disertai pemanasan. Penambahan asam klorida setelah direfluks dengan campuran asam sulfat dan kalium permanganat menunjukkan penurunan kadar aluminium yang cukup tinggi dibandingkan dealuminasi dengan campuran asam sulfat dan kalium permanganat saja. Tetapi dealuminasi dengan campuran asam klorida dan kalium permanganat tidak dilakukan, sehingga perlu dilakukan pengkajian pengaruh penurunan kadar aluminium (dealuminasi) menggunakan campuran asam sulfat dan kalium permanganat serta campuran asam klorida dan kalium permanganat saja. Dengan kata lain perlu diketahui efektivitas HCl dan H_2SO_4 dalam proses dealuminasi dan aplikasinya sebagai adsorben indigo carmine.

Indigo carmine merupakan zat warna organik yang banyak digunakan sebagai pewarna jeans. Limbah cair indigo carmine dalam lingkungan sangat berbahaya bagi kesehatan manusia. Diharapkan zeolit hasil modifikasi mampu menyerap limbah indigo carmine.

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan meliputi seperangkat alat gelas indikator pH, satu set alat refluks, neraca analitik Mettler AT 200, shaker, XRD-6000 *X-Ray Diffractometer* Shimadzu, IR Shimadzu FTIR-8201PC, Spektroskopi Serapan atom (AAS) dan Spektrofotometer Uv-Vis. Bahan-bahan yang diperlukan meliputi zeolit alam Wonosari, H_2SO_4 p.a 6 M, HCl p.a 6 M, $KMnO_4$ p.a 0,5, M akuades dan Indigo Carmine

Dealuminasi zeolit dengan $KMnO_4$ dan H_2SO_4 atau HCl

Sebanyak 100 g zeolit direfluks ke dalam H_2SO_4 (untuk zeolit I) atau HCl (untuk zeolit II) 6 M dan $KMnO_4$ 0,5 M dengan perbandingan 100:100 mL selama 4 jam pada suhu 80°C sambil diaduk pelan. Zeolit hasil refluks

dicuci dengan akuades sampai air bekas pencuciannya netral, lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 12 jam.

Karakterisasi Zeolit

Adsorben zeolit alam dan zeolit terdealuminasi dikarakterisasi strukturnya dengan menggunakan XRD (*X-ray Diffraction*) dan Spektroskopi Inframerah, penentuan rasio Si/Al dengan Spektroskopi Serapan Atom (AAS), dan penentuan kemampuan adsorpsi dengan Spektroskopi UV-Vis.

Adsorpsi Indigo Carmine oleh Adsorben Zeolit Terdealuminasi

Sebanyak 1 g zeolit terdealuminasi dilarutkan dalam 20 mL larutan indigo carmine dengan variasi konsentrasi 10, 20, 30, 50, 100, 150, 200, dan 250 mg/L. Adsorpsi dilakukan dalam sistem *batch-shaker* selama 30 menit pada temperatur kamar. Larutan supernatan disaring dan diukur untuk uji kuantitatif dengan menggunakan spektroskopi UV-Vis.

3. Hasil dan Pembahasan

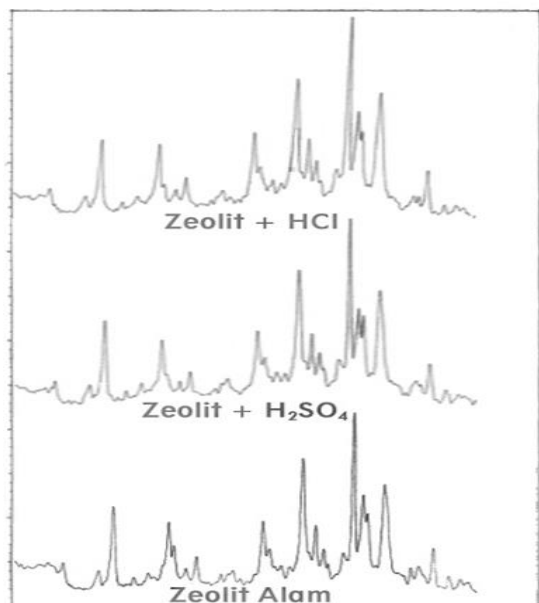
Pada penelitian ini telah dilakukan pengamatan untuk mengetahui kemampuan zeolit terdealuminasi untuk mengadsorpsi limbah cair indigo carmine. Tahapan penelitian meliputi proses dealuminasi dan adsorpsi.

Tahapan dealuminasi bertujuan untuk mengurangi kadar Al dari kerangka dan struktur zeolit. Proses dealuminasi yang dilakukan meliputi pemanasan pada 80°C dalam campuran $KMnO_4-H_2SO_4$ dan dalam campuran $KMnO_4-HCl$. Penggunaan $KMnO_4$ dalam medium asam berfungsi untuk membersihkan oksida-oksida logam yang terdapat dalam zeolit alam dengan cara mengoksidasinya. Selanjutnya proses pencucian setelah perendaman dengan asam bertujuan untuk menghilangkan ion Al^{3+} , kation-kation logam yang teroksidasi dan $KMnO_4$ sisa

Zeolit alam maupun zeolit terdealuminasi dikarakterisasi menggunakan XRD, SSA dan FTIR sedangkan untuk mengukur kemampuan adsorpsinya digunakan Spektrofotometer UV-Vis.

X-Ray Diffraction (XRD)

Analisis struktur zeolit dilakukan dengan menggunakan XRD-6000 *X-Ray Diffractometer* Shimadzu. Berdasarkan difraktogram hasil difraksi sinar x terhadap zeolit Wonosari, tidak terjadi perubahan struktur kristal penyusun pada sampel zeolit awal maupun zeolit terdealuminasi. Pada sampel zeolit alam dan zeolit terdealuminasi terdapat kandungan mordernit. Gambar 1 menunjukkan spektra XRD zeolit alam dan zeolit terdealuminasi, nampak nilai 2θ sebesar 25,58; 22,17; 27,66° dan harga d sebesar 3,48; 4,00; 3,22 Å. Spektra ini menunjukkan karakteristik puncak-puncak dari mordernit yang mirip dengan ASTM (*American Society for Testing and Materials*).



Gambar 1 Spektrogram zeolit alam dan zeolit modifikasi

Setelah membandingkan ketiga difraktogram dari zeolit alam dan zeolit terdealuminasi, ternyata ketiganya mempunyai difraktogram dengan harga 2θ ($^\circ$) dan harga d (Å) yang hampir sama, tetapi terdapat perbedaan intensitas. Hal ini berarti bahwa proses dealuminasi tidak merubah struktur kerangka zeolit hanya mengurangi kristalinitas dari zeolit.

Dari difraktogram terlihat adanya penurunan intensitas zeolit terdealuminasi, hal ini terjadi karena zeolit mengalami dekrystalisasi sebagai akibat dari proses dealuminasi. Proses dealuminasi menyebabkan sejumlah atom Al keluar dari kerangka tetrahedral zeolit sehingga zeolit mengalami dekrystalisasi pada satuan sel. Dekrystalisasi akan mengakibatkan meningkatnya struktur kristal yang tidak homogen (lebih amorf) sehingga kristalinitasnya berkurang. Tabel 1 menunjukkan harga d mordenit zeolit alam dan zeolit terdealuminasi yang diperbandingkan dengan ASTM.

Tabel 1 Harga d mordenit dari zeolit alam, zeolit I, zeolit II dan ASTM

Mordenit		Zeolit alam		Zeolit I		Zeolit II	
$d(\text{Å})$	I (%)	$d(\text{Å})$	I (%)	$d(\text{Å})$	I (%)	$d(\text{Å})$	I (%)
9,100	90	9,131	47	9,15	39	9,132	47
6,610	90	6,622	35	6,630	34	6,617	32
4,530	80	4,539	36	4,541	36	4,537	34
3,480	100	3,483	100	3,484	100	3,481	100
3,390	90	3,399	47	3,399	46	3,400	43

Berdasarkan harga d di atas dapat disimpulkan bahwa kristalinitas zeolit I lebih besar dari zeolit II. Kristalinitas zeolit I yang tinggi mempunyai arti bahwa susunan kristal dari zeolit I lebih teratur dan homogen, karena Al yang hilang dari permukaan dan kerangka zeolit lebih sedikit. Sedangkan kristalinitas pada zeolit

II lebih rendah karena Al yang hilang selama proses dealuminasi lebih banyak, sehingga zeolit II mempunyai struktur yang lebih amorf dibandingkan zeolit I. Hal ini diperkuat dengan data rasio Si/Al zeolit I yang lebih kecil daripada zeolit II, artinya lebih banyak Al yang hilang pada zeolit II daripada zeolit I.

Rasio Si/Al

Berdasarkan analisis data SSA (Spektroskopi Serapan Atom) diperoleh bahwa proses dealuminasi mampu meningkatkan rasio Si/Al dari 0,935 menjadi 2,075 untuk zeolit I dan 7,912 untuk zeolit II, yang ditunjukkan pada tabel 2. Meningkatnya rasio Si/Al zeolit mengindikasikan bahwa proses dealuminasi dengan asam telah berhasil dilakukan.

Tabel 2. Rasio Si/Al.

Jenis Zeolit	Rasio Si/Al
Zeolit alam	0,935
Zeolit I	2,075
Zeolit II	7,912

Peningkatan rasio Si/Al disebabkan karena melarutnya sebagian aluminium di permukaan dan kerangka zeolit pada proses dealuminasi. Nilai energi ikatan Al–O adalah 116 kkal/mol dan energi ikatan Si–O adalah 184 kkal/mol [6], yang berarti bahwa ikatan Al–O lebih lemah dibandingkan ikatan Si–O, sehingga ikatan Al–O lebih mudah putus setelah bereaksi dengan asam.

Faktor lain yang menyebabkan meningkatnya nilai rasio Si/Al adalah sifat Al yang lebih elektropositif dibandingkan Si (elektronegativitas Al adalah 1,5 sedangkan elektronegativitas Si adalah 1,8). Besarnya elektronegativitas mengindikasikan kemampuan suatu atom dalam bersaing mendapatkan elektron dengan atom lain yang berikatan. Semakin besar nilai elektronegativitasnya maka ikatan yang terbentuk akan semakin kuat [7]. Sehingga Al cenderung lebih mudah berikatan ketika ion Cl^- atau SO_4^{2-} menyerang Al yang bermuatan positif. Sementara Si yang cenderung netral lebih sulit untuk diserang oleh anion.

Besarnya rasio Si/Al juga dipengaruhi oleh kekuatan asamnya. Kekuatan asam HCl lebih besar dari H_2SO_4 , hal ini dapat dilihat dari tetapan disosiasinya ($K_a \text{ HCl} = 10^7$ sedangkan $K_a \text{ H}_2\text{SO}_4 = 10^2$). Semakin besar harga K_a maka semakin mudah untuk terdisosiasi, sehingga kemampuan Cl^- untuk berikatan dengan Al^{3+} lebih besar dari SO_4^{2-} . Menurut Perry dan Green [6] energi ikatan Al–Cl adalah 119 kkal/mol sedangkan energi ikatan Al– SO_4 adalah 79 kkal/mol, ini berarti bahwa ikatan yang terbentuk antara Al–Cl lebih kuat dibandingkan dengan ikatan antara Al– SO_4 .

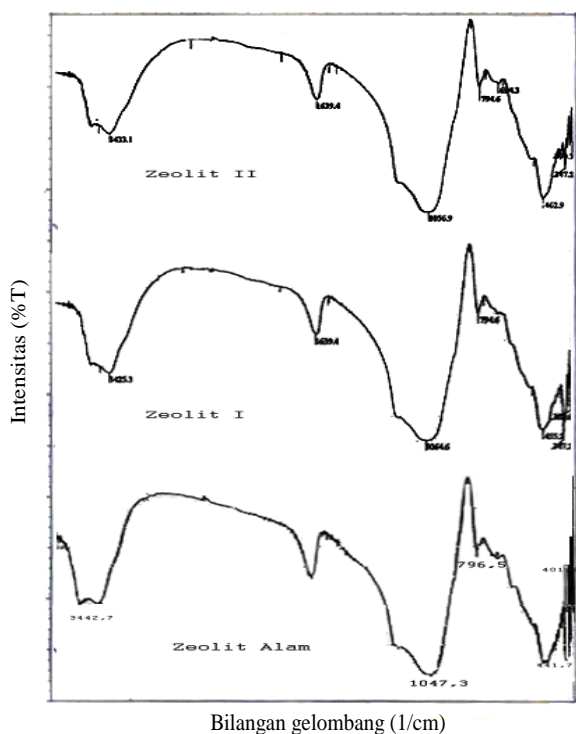
H_2SO_4 merupakan asam berbasah dua, hal ini berarti bahwa H_2SO_4 mengalami dua kali disosiasi dan dua harga pK_a . Harga K_1 selalu lebih besar dari K_2 , artinya bahwa tingkat disosiasi yang pertama selalu lebih sempurna daripada yang kedua, sehingga jumlah ion SO_4^{2-} yang disumbangkan untuk berikatan dengan Al

juga berkurang. Akibatnya Al yang berkurang dari proses dealuminasi hanya sedikit.

Menurut prinsip HSAB, asam keras cenderung untuk berikatan dengan basa keras dan asam lunak cenderung berikatan dengan basa lunak [8]. Al^{3+} merupakan asam keras karena mempunyai ukuran atom yang kecil dan muatan ion yang besar, sehingga jika bergabung dengan anion kecil muatan tinggi (basa keras) bentuk padatan yang dihasilkan mempunyai energi kisi yang tinggi. Sehingga Al^{3+} lebih senang untuk berikatan dengan ion Cl^- dibandingkan dengan ion SO_4^{2-} dikarenakan ukurannya yang kecil.

Analisis spektra IR zeolit

Menurut Hamdan [9], zeolit mempunyai vibrasi rentang asimetrik pada daerah $1250-900\text{ cm}^{-1}$, yang merupakan asosiasi dari rentangan O-Al-O dan O-Si-O. Daerah rentangan simetrik muncul pada $680-850\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan rentangan simetrik dari O-Si-O atau O-Al-O, di mana vibrasi eksternal muncul pada daerah $700-780\text{ cm}^{-1}$ dengan serapan cukup lemah. Hal ini diperkuat dengan serapan pada bilangan gelombang $420-500\text{ cm}^{-1}$, yang menunjukkan adanya vibrasi tekuk dari Si-O atau Al-O.

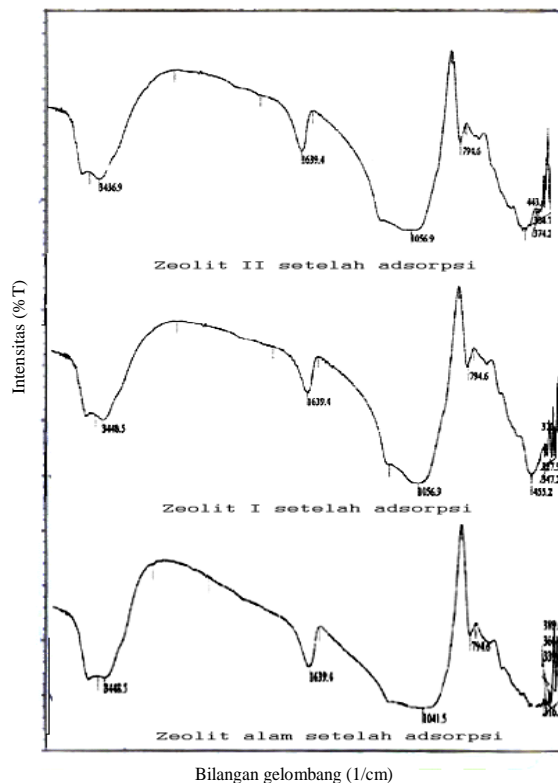


Gambar 2 Spektra FTIR dari zeolit alam dan zeolit terdealuminasi

Gambar 2 menunjukkan spektra dari zeolit alam dan zeolit terdealuminasi. Pada spektra zeolit alam terlihat adanya gugus O-Si-O dan O-Al-O, serapan kuat pada bilangan gelombang $1047,3\text{ cm}^{-1}$ yang diperkuat oleh serapan pada $796,5\text{ cm}^{-1}$. Rentangan asimetrik O-Si-O yang diperkuat oleh serapan vibrasi tekuk dari Si-O dan Al-O pada $401,2\text{ cm}^{-1}$ dan $441,7\text{ cm}^{-1}$. Serapan-serapan di atas 1300 cm^{-1} bukan merupakan serapan karakteristik dari zeolit. Serapan pada $1637,5\text{ cm}^{-1}$ kemungkinan merupakan vibrasi rentangan C=O

dan serapan pada $3442,7\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi rentangan OH.

Pada zeolit I terlihat adanya pergeseran bilangan gelombang untuk vibrasi O-Si-O dan O-Al-O dari $1047,3\text{ cm}^{-1}$ menjadi $1064,6\text{ cm}^{-1}$, hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi dealuminasi. Menurut Cejka *dkk.* [10], dealuminasi pada mordernit secara spektroskopis dapat diamati pada daerah bilangan gelombang $300-1300\text{ cm}^{-1}$ berupa pergeseran puncak spektra yang berkaitan dengan vibrasi Al-O dari 1055 cm^{-1} untuk mordernit alam menjadi 1095 cm^{-1} setelah pemanasan dalam $9,4\text{ M HCl}$ selama 18 jam.

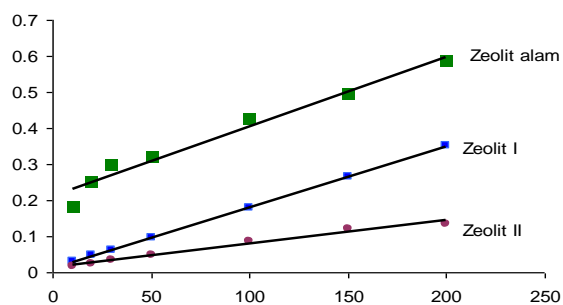


Gambar 3 Spektra FTIR dari zeolit alam dan zeolit terdealuminasi setelah adsorpsi

Pada Gambar 3 spektra inframerah dari zeolit alam dan zeolit terdealuminasi setelah adsorpsi tidak mengalami perubahan pada pola spektranya. Puncak-puncak yang merupakan karakteristik dari zeolit alam dan zeolit terdealuminasi masih muncul kuat pada spektra ini. Sehingga dapat disimpulkan bahwa adsorpsi antara zeolit dengan indigo carmine merupakan adsorpsi fisik, karena struktur zeolit setelah adsorpsi tidak mengalami perubahan. Ini berarti bahwa indigo carmine tidak berikatan dengan zeolit.

Adsorpsi Indigo Carmine

Zeolit dengan rasio Si/Al tinggi memperlihatkan kecenderungan sifat yang hidrofobik. Hal ini ditunjukkan dengan adanya peningkatan kemampuan adsorpsi indigo carmine oleh zeolit terdealuminasi yang diperlihatkan pada Gambar 4.



Gambar 4 Absorbansi indigo carmine oleh zeolit

Dari gambar 4 terlihat bahwa absorbansi zeolit II terhadap indigo carmine dengan variasi konsentrasi indigo carmine pada panjang gelombang 610 nm lebih rendah dari zeolit I, hal ini berarti bahwa zeolit II lebih banyak menyerap indigo carmine. Sehingga dapat disimpulkan bahwa zeolit II mempunyai kemampuan sebagai adsorben yang lebih baik daripada zeolit I.

Faktor yang mempengaruhi kemampuan adsorpsi zeolit adalah polaritas yang rendah dari zeolit terdealuminasi, yang ditunjukkan dengan meningkatnya rasio Si/Al. Faktor lain yang juga berpengaruh adalah adanya gugus-gugus aktif (OH^-) di permukaan zeolit yang teraktifkan karena proses dealuminasi.

Proses adsorpsi antara zeolit dengan indigo carmine merupakan adsorpsi fisik. Hal ini didukung oleh spektra IR zeolit bahwa setelah adsorpsi zeolit tidak mengalami perubahan struktur, yang berarti indigo carmine tidak berikatan dengan zeolit. Adsorpsi fisik terjadi karena adanya interaksi gaya molekuler yang bersifat reversibel, sehingga semua adsorbat dapat dilepas kembali dengan menurunkan tekanan. Jadi dapat disimpulkan bahwa interaksi antara indigo carmine dengan zeolit adalah dengan cara menempel atau masuk kedalam pori zeolit.

4. Kesimpulan

Proses dealuminasi zeolit alam menggunakan campuran HCl-KMnO_4 dan $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ telah berhasil dilakukan. Proses dealuminasi memberikan peningkatan rasio Si/Al, tetapi tidak merubah struktur kristal zeolit. Campuran HCl-KMnO_4 memberikan rasio Si/Al yang lebih tinggi daripada campuran $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$. Zeolit hasil dealuminasi menggunakan campuran HCl-KMnO_4 lebih bersifat hidrofobik dan merupakan adsorben indigo carmine yang lebih baik dari zeolit alam dan zeolit hasil dealuminasi menggunakan campuran $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$.

5. Daftar Pustaka

- [1] Mursi Sutarti, Minta Rachmawati, Zeolit: Tinjauan Literatur, Pusat Dokumentasi dan Informasi Ilmiah, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Jakarta, 1994.
- [2] Fernando Ramôa Ribeiro, Zeolites: Science and Technology, Springer Netherlands, Netherlands, 1984.

- [3] Arnelli Arnelli, Thonang Arthono, Modifikasi Zeolit Alam untuk Adsorben, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 5, 1, (2002) 8-11 <http://dx.doi.org/10.14710/jksa.5.1.8-11>
- [4] Y. Ermawati, Pengaruh konsentrasi HCl dan NH_4NO_3 terhadap Dealuminasi Zeolit Alam Wonosari, Jurusan Kimia, Universitas Diponegoro, Semarang
- [5] Newton L. Dias Filho, Yoshitaka Gushikem, Wagner L. Polito, 2-Mercaptobenzothiazole clay as matrix for sorption and preconcentration of some heavy metals from aqueous solution, *Analytica Chimica Acta*, 306, 1, (1995) 167-172 [http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00673-A](http://dx.doi.org/10.1016/0003-2670(94)00673-A)
- [6] Robert H Perry, Don W Green, Perry's chemical engineers' handbook, McGraw-Hill Professional, 1999.
- [7] Ralph H Petrucci, Kimia Dasar Prinsip dan Terapan Modern, Penerbit Erlangga, Jakarta, 1985.
- [8] Frank Albert Cotton, Geoffrey Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, John Wiley & Sons, Incorporated, 1988.
- [9] Halimatun Hamdan, Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification, Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur, 1992.
- [10] Jiri Cejka, Herman van Bekkum, A. Corma, F. Schueth, Introduction to Zeolite Molecular Sieves, Elsevier Science, 2007.