

ADSORPSI Zn(II) DAN Cd(II) PADA HIBRID AMINO-SILIKA DARI ABU SEKAM PADI

Nuryono*, L Dewi, MR Kurniasari, Narsito

Jurusan Kimia, FMIPA, UGM, Yogyakarta

ABSTRAK

Dalam penelitian ini telah dikaji adsorpsi Zn(II) dan Cd(II) dalam larutan oleh adsorben hibrid amino-silika (HAS) yang disintesis dari abu sekam padi (ASP) melalui proses sol-gel. Pertama, dibuat larutan natrium silikat (Na_2SiO_3) dari ASP. Sekam diabukan pada suhu $700\text{ }^\circ\text{C}$ selama 4 jam. Abu sekam kemudian dilebur dengan NaOH pada suhu $500\text{ }^\circ\text{C}$ selama 30 menit. Hasil peleburan dilarutkan dalam akuades sehingga diperoleh larutan Na_2SiO_3 . Setelah itu, HAS dibuat dengan menambahkan (3-aminopropil)trimetoksilsilane dan larutan asam sitrat 1 M ke dalam larutan tersebut sampai pH-nya 7. Gel yang didapat dicirikan dengan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR) dan difraktometri sinar-X (XRD). Adsorpsi Zn(II) dan Cd(II) dilakukan dalam sistem lompok (*batch*) selama satu jam dengan meragamkan konsentrasi ion logam dan juga waktu kontak pada konsentrasi ion logam yang tetap. Ion logam yang teradsorpsi dihitung berdasarkan konsentrasi ion logam dalam larutan setelah adsorpsi, yang ditentukan dengan spektrofotometri serapan atom (AAS). Data yang diperoleh digunakan untuk mengevaluasi kinetika dan termodinamika adsorpsi. Hasil FTIR menunjukkan bahwa HAS telah berhasil disintesis, ditandai dengan munculnya serapan khas dari gugus fungsi siloksana ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$), silanol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), dan rantai alifatik ($-\text{CH}_2-$). Sementara data XRD menunjukkan struktur amorf dari HAS dan silika gel (SG). Kajian termodinamika adsorpsi menunjukkan bahwa kapasitas adsorpsi HAS terhadap Zn(II) maupun Cd(II) lebih besar (berturut-turut 526.3 dan $135.1\text{ }\mu\text{mol/g}$) daripada SG (277.8 dan $117.6\text{ }\mu\text{mol/g}$). Energi yang menyertai adsorpsi Zn(II) pada HAS dan SG berkisar 16 kJ mol^{-1} sedangkan untuk Cd(II) berkisar 18 kJ mol^{-1} , yang menunjukkan fisisorpsi. Tetapan laju adsorpsi Zn(II) dan Cd(II) pada HAS lebih besar dibandingkan dengan pada SG. Adsorpsi ion logam pada HAS berlangsung melalui dua tahap (cepat dan lambat) dengan tetapan laju adsorpsi Zn(II) lebih besar daripada Cd(II).

Kata kunci: abu sekam padi, sol-gel, silika, adsorpsi, ion logam.

ABSTRACT

In this research, adsorption of Zn(II) and Cd(II) in aqueous solution by amino-silica hybrid (ASH) adsorbent prepared from rice hull ash (RHA) through sol-gel process had been studied. First, the sodium silicate (Na_2SiO_3) solution was prepared from RHA. The hull was ashed at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 hours. The ash was then melted with NaOH at $500\text{ }^\circ\text{C}$ for 30 minutes. The product was dissolved in distilled water to get Na_2SiO_3 solution. Afterwards, the synthesis of ASH was carried out by adding (3-aminopropyl)trimethoxysilane and 1 M citric acid solution into the solution until pH 7. The gel was characterized with Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffractometry (XRD). The adsorption of Zn(II) and Cd(II) was conducted in a batch system for one hour by varying the concentration of metal ion and the contact time at constant ion concentration as well. The adsorbed metal ion was calculated from the concentration of metal ion in solution after adsorption, analyzed by atomic absorption spectrophotometry (AAS). The adsorption data were used to evaluate the kinetics and thermodynamics of adsorption. The FTIR results showed that ASH had been successfully synthesized, indicated by the appearance of characteristic absorbance of siloxane ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$), silanol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$),

* Alamat korespondensi:

nuryono_mipa@ugm.ac.id; (0274)545188

and aliphatic chain ($-\text{CH}_2-$) functional groups. The XRD data showed amorphous structure of both ASH and silica gel (SG). Study on adsorption thermodynamics showed that adsorption capacity of ASH toward Zn(II) and Cd(II) were higher (526.3 and 135.1 $\mu\text{mol/g}$, respectively) than SG (277.8 and 117.6 $\mu\text{mol/g}$). Energy involved in adsorption of Zn(II) on ASH and SG was approximately 16 kJ mol^{-1} and of Cd(II) was 18 kJ mol^{-1} , indicating physisorption. The adsorption rate constants of Zn(II) and Cd(II) on ASH were higher compared with adsorption on SG. The adsorption of metal ion on ASH went through two steps (fast and slow) with the rate constant of Zn(II) was higher than of Cd(II).

Keywords: rice hull ash, sol-gel, silica, adsorption, metal ion.

PENDAHULUAN

Dewasa ini modifikasi permukaan silika gel (SG) banyak dilakukan untuk meningkatkan kinerja bahan anorganik itu sesuai dengan keperluannya. Berdasarkan jenis senyawa yang digunakan, modifikasi ini dapat dibedakan menjadi 2 jenis, yaitu fungsionalisasi organik dengan pemodifikasi berupa gugus organik dan fungsionalisasi anorganik yang gugus pemodifikasinya dapat berupa senyawa organologam atau oksida logam (Jal *et al.* 2004). Modifikasi SG dapat dilakukan melalui interaksi fisis dan kimiawi.

Modifikasi secara fisis suatu senyawa pada SG dapat dilakukan melalui impregnasi. Terrada *et al.* (1983) telah melakukan impregnasi pada padatan pendukung SG, karbon aktif dan politrifluorokloro etilena menggunakan bahan-bahan impregnan 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiazola, 2-merkaptobenzotiazola, dan 2-merkaptobenzimidazola untuk adsorpsi Cu(II) dalam medium air. Dilaporkan bahwa adsorpsi hanya efektif pada pH tertentu untuk tiap jenis ligan. Kelemahan modifikasi secara fisis antara lain interaksi yang terjadi relatif lemah atau mudah lepas sehingga tidak dapat digunakan berulang-ulang.

Modifikasi SG secara kimiawi dapat dilakukan dengan 2 teknik, yaitu imobilisasi pereaksi silan dan melalui proses sol-gel. Teknik konvensional dilakukan dengan mengembangkan reaksi antara gugus silanol dan pereaksi silan yang berfungsi sebagai prazat untuk imobilisasi molekul organik. Pada umumnya, pereaksi silan bereaksi dengan gugus silanol permukaan dalam satu langkah sehingga memungkinkan pengikatan gugus fungsional ujung yang diinginkan pada permukaan (Jal *et al.* 2004). Fahmiati *et al.* (2004) telah memodifikasi permukaan SG secara impregnasi taklangsung menggunakan bahan penghubung γ -glisidoksipropiltrimetoksilana untuk adsorpsi ion logam Cd(II), Ni(II), dan Mg(II). Laju adsorpsi ion logam didapat meningkat dengan urutan Cd(II)>Mg(II)>Ni(II), dan dengan aplikasi isoterm Langmuir diperoleh tetapan kesetimbangan adsorpsi (K) untuk ion logam Cd(II), Ni(II), dan Mg(II) berturut-turut 9.28×10^2 , 14.56×10^2 , dan 1.79×10^2 . Kelemahan modifikasi melalui imobilisasi ini adalah rendahnya efektivitas pengikatan senyawa pada permukaan SG.

Proses sol-gel telah banyak dikembangkan terutama untuk pembuatan hibrid, yaitu kombinasi oksida anorganik (terutama silika) dengan alkoksilsilana. Penggunaan proses sol-gel untuk mensintesis beberapa bahan hibrid anorganik-organik telah banyak dilaporkan, di antaranya oleh Airoldi & Arakaki (2001). Mereka menggunakan tetraetoksilsilana (TEOS) sebagai bahan dasar yang dicampur dengan senyawa organik aktif 2-(2-(3-(trimetoksilsilil)propilamino)etiltio)etanatiol. Hibrid silika yang dihasilkan digunakan untuk mengadsorpsi logam divalen. Dalam penelitian lainnya, Cestari *et al.* (2000) telah melakukan imobilisasi etilenadiamina pada permukaan SG melalui proses sol-gel dan digunakan sebagai adsorben ion Cu(II), Hg(II) dan Co(II). Nuryono *et al.* (2005) juga melaporkan pembuatan hibrid merkaptosilika melalui proses sol-gel dengan prazat natrium silikat (Na_2SiO_3) yang dihasilkan dari pengolahan abu sekam padi (ASP). Hasilnya menunjukkan bahwa modifikasi merkaptosilika mampu meningkatkan kemampuan adsorpsi terhadap Zn(II) dan Cd(II).

Dalam makalah ini dilaporkan modifikasi SG dengan gugus aminopropil melalui proses sol-gel menggunakan prazat Na_2SiO_3 hasil pengolahan abu sekam. Produk yang diperoleh digunakan sebagai

adsorben Zn(II) dan Cd(II) dalam larutan. Beberapa parameter termodinamika dan kinetika adsorpsi juga dihitung dan dievaluasi.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Contoh sekam padi yang digunakan sebagai sumber silika berasal dari tempat penggilingan gabah di daerah Wates, Kulon Progo, Yogyakarta. Bahan kimia berupa larutan H_2SO_4 5%, Na_2EDTA 0.01 M digunakan untuk mencuci ASP. Untuk pembuatan adsorben digunakan padatan $NaOH$ (Merck), asam sitrat, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, (Merck), dan (3-aminopropil)trimetoksisilana, APTS, (Aldrich). Larutan logam diperoleh dengan melarutkan $ZnCl_2$ dan $CdCl_2$ (Merck) dalam akuades sesuai keperluan.

Peralatan yang digunakan meliputi alat penyiapan larutan Na_2SiO_3 dari ASP, yaitu tungku pemanas (Charbolite), pompa vakum (Buchi Vac^R V-500"), dan ayakan ukuran 200 mesh (Fisher). Untuk pencirian adsorben digunakan spektrofotometer inframerah transformasi-Fourier (FTIR) (Shimadzu FTIR-8201PC) dan difraktometer sinar-X (XRD) (Shimadzu PW3 710), sedangkan untuk proses adsorpsi digunakan sentrifus (Centrifig 228) dan spektrofotometer serapan atom (AAS) (Hitachi Z-8000) untuk analisis logam.

Pembuatan Larutan Na_2SiO_3 dari ASP

Sekam padi dibersihkan dari tanah, kerikil, dan kotoran lainnya, dicuci dengan air dan dibilas dengan akuades, lalu dikeringkan dalam oven. Sekam padi bersih dan kering dibakar dengan nyala api sehingga diperoleh arang sekam yang berwarna hitam. Arang ini kemudian diabukan pada suhu 700 °C selama 4 jam dalam tungku. Abu sekam berwarna putih yang diperoleh kemudian digerus dan diayak dengan ayakan 200 mesh. Selanjutnya, sebanyak 5 g dicuci dengan 10 ml H_2SO_4 5%, dinetralkan dengan akuades, dicuci lagi dengan 20 ml Na_2EDTA 0.05 M, dan dinetralkan kembali dengan akuades. Abu sekam hasil pencucian tersebut kemudian dikeringkan dalam oven, dimasukkan dalam krus porselen, ditambah 8 g $NaOH$, dan dilebur pada 500 °C selama 30 menit. Setelah dingin ditambahkan 50 ml akuades dan dibiarkan semalam sebelum disaring dengan kertas saring. Filtrat yang merupakan larutan Na_2SiO_3 ditampung dalam gelas plastik. Kadar Si dalam larutan ditentukan dengan AAS.

Pembuatan dan Pencirian Adsorben Hibrid Amino-silika (HAS)

Sebanyak 20 ml larutan Na_2SiO_3 hasil peleburan ASP dimasukkan ke dalam gelas plastik dan ditambahkan 2 ml APTS sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Selanjutnya ditambahkan asam sitrat 1 M tetes demi tetes sampai terbentuk gel dan diteruskan hingga pH 7. Gel lalu didiamkan semalam, disaring dan dicuci dengan akuades hingga netral (diperiksa dengan indikator universal), sebelum dikeringkan dalam oven vakum pada suhu 70 °C. Setelah kering, HAS digerus dan diayak dengan ayakan 200 mesh. Pembentukan gel dengan cara yang sama tanpa penambahan APTS dilakukan untuk mendapatkan silika gel (SG). HAS dan SG dicirikan dengan FTIR dan XRD.

Adsorpsi Zn(II) dan Cd(II)

Sebanyak 100 mg HAS ditempatkan dalam wadah plastik. Adsorpsi dilakukan dalam sistem lompok (*batch*) dengan cara menambahkan 50 ml larutan $ZnCl_2$ dengan ragam konsentrasi 10, 20, 40, 80, 150, 200, 300 mg/l lalu diaduk selama 1 jam. Selanjutnya larutan disentrifus dengan kecepatan

2000 rpm untuk memisahkan supernatan dari adsorben. Setiap supernatan dianalisis dengan AAS untuk menentukan konsentrasi Zn(II) yang teradsorpsi. Hal yang sama dilakukan untuk logam Cd(II). Adsorpsi yang sama juga dilakukan dengan SG sebagai adsorben.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Silika Gel (SG) dan HAS

Pelarutan Na_2SiO_3 dalam akuades menghasilkan sistem hidrosol Na_2SiO_3 . Pada sistem ini, terdapat anion silikat ($\equiv\text{Si}-\text{O}^-$) sebagai gugus reaktif, dengan ion natrium sebagai penyeimbang muatan. Pembentukan gel dari larutan silikat tersebut dilakukan dengan menurunkan pH larutan melalui penambahan asam, dalam penelitian ini digunakan asam sitrat 1 M. Penambahan asam sitrat 1 M pada 20 ml larutan Na_2SiO_3 dilakukan tetes demi tetes sampai pH 7. Gel yang terbentuk didiamkan semalam agar pembentukan gel sempurna kemudian dicuci dengan akuades untuk menghilangkan garam sisanya sebelum dikeringkan pada suhu 120 °C selama satu jam. Gel kering yang diperoleh disebut xerogel. Xerogel yang berwarna putih ini kemudian digerus dan diayak dengan ayakan 200 mesh untuk menghomogenkan ukurannya.

Pembuatan HAS dilakukan dengan menambahkan senyawa organik aktif APTS pada larutan Na_2SiO_3 sebelum ditambah asam sitrat untuk pembentukan gel. Hasil pembuatan SG dan HAS dengan tiga kali pengulangan ($n = 3$) ditampilkan dalam Tabel 1. Bobot HAS yang dihasilkan lebih banyak daripada SG. Hal ini disebabkan penambahan APTS mengakibatkan penggantian gugus silanol oleh merkaptopropilsilana yang bobot molekulnya lebih besar.

Tabel 1 Bobot SG dan HAS yang dihasilkan

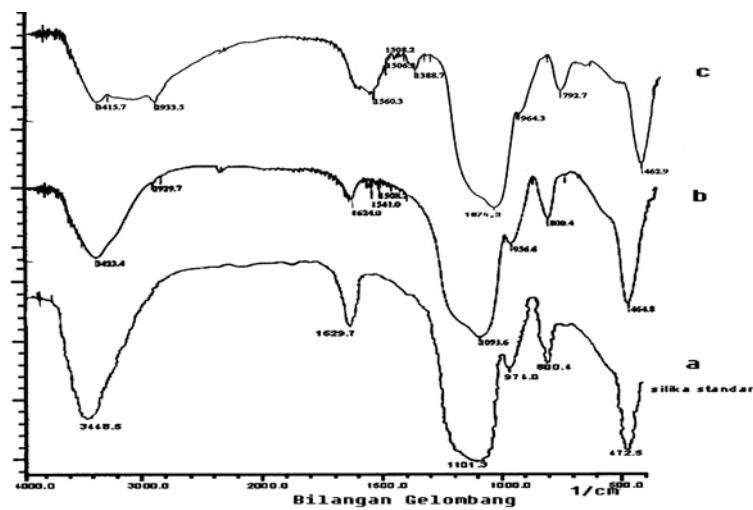
Nama Produk	Bobot (g)		
	ASP yang digunakan	APTS yang ditambahkan	Produk yang dihasilkan
SG	2.00	-	1.85 ± 0.05
HAS	2.00	2.054	2.70 ± 0.07

Karakteristik SG dan HAS

Spektrum FTIR

Spektrum FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsi yang terdapat pada SG dan HAS (Gambar 1). Gambar 1 (a) merupakan spektrum IR dari SG produksi Merck (Kieselgel 60 tipe G) yang digunakan sebagai pembanding. Pita serapan pada bilangan gelombang 472.5 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk gugus siloksana Si–O–Si. Vibrasi ulur simetris Si–O dari Si–O–Si ditunjukkan oleh pita serapan pada bilangan gelombang 800.4 cm^{-1} . Pita serapan pada 974.0 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur Si–O dari Si–OH. Pita serapan yang kuat pada bilangan gelombang 1101.3 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur asimetris Si–O dari Si–O–Si, sedangkan pita lebar pada bilangan gelombang 3448.5 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur gugus OH dari Si–OH. Adanya pita serapan pada 1629.7 cm^{-1} menunjukkan vibrasi dari molekul air yang terikat (William 1998).

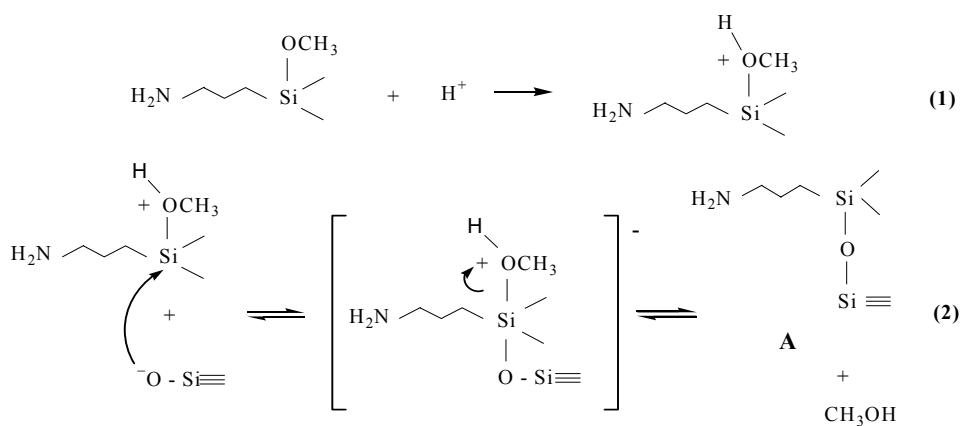
Gambar 1(b) merupakan spektrum IR dari SG hasil sintesis. Terlihat kemiripan dengan spektrum SG pembanding. Pita-pita serapan terdapat pada bilangan gelombang yang hampir sama. Dengan demikian, gugus fungsi yang terdapat pada SG ini adalah juga gugus siloksana dan silanol. Perbedaan terletak pada jumlah gugus yang ada. Gugus silanol lebih sedikit dibandingkan dengan pada Kieselgel 60, yang ditunjukkan oleh rendahnya intensitas serapan di sekitar 3400 cm^{-1} .



Gambar 1 Spektrum IR SG Kieselgel 60 tipe G, Merck (a); SG hasil sintesis dari ASP (b); dan HAS (c).

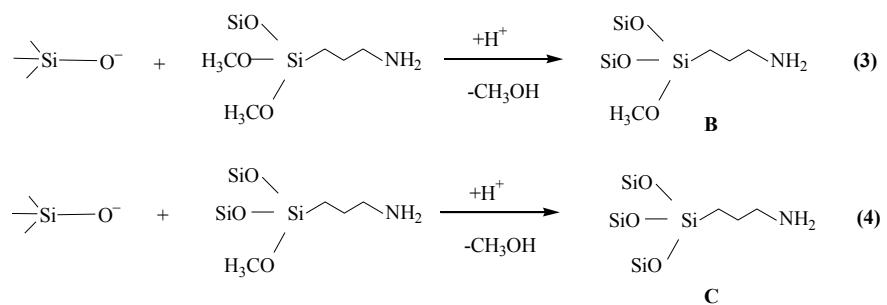
Pada Gambar 1(c) yang merupakan spektrum HAS terlihat adanya perubahan pola serapan. Pita serapan pada bilangan gelombang 3415.7 cm^{-1} mengalami penurunan intensitas serapan yang cukup besar dibandingkan dengan spektrum SG hasil sintesis, begitu juga dengan pita serapan pada bilangan gelombang 964.3 cm^{-1} . Penurunan intensitas serapan ini menunjukkan berkurangnya gugus silanol akibat terjadinya kondensasi dengan senyawa APTS pada proses transisi sol-gel. Munculnya pita serapan baru pada bilangan gelombang 2933.5 cm^{-1} yang merupakan serapan rantai alifatik akibat vibrasi ulur $-\text{CH}_2-$ juga menunjukkan bahwa HAS telah berhasil dibuat. Vibrasi ulur N-H ditunjukkan oleh serapan pada bilangan gelombang $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. Serapan gugus N-H ini mungkin bertumpang tindih dengan serapan gugus OH dari Si-OH pada bilangan gelombang 3415.7 cm^{-1} . Munculnya serapan baru tersebut didukung oleh terjadinya pergeseran serapan gugus siloksana ke bilangan gelombang yang lebih rendah, yaitu 462.9 , 792.7 , dan 1074.3 cm^{-1} , yang menunjukkan adanya perubahan lingkungan Si-O-Si akibat pembentukan HAS.

Perkiraaan mekanisme reaksi pembentukan HAS pada kondisi basa ditampilkan pada Gambar 2. Pada saat penambahan asam sitrat, terjadi proses pembentukan gel yang diduga diawali dengan protonasi atom oksigen pada gugus metoksi ($-\text{OCH}_3$) dalam senyawa APTS dan dilanjutkan dengan serangan anion silikat ($\equiv\text{Si}-\text{O}^-$) terhadap atom Si dalam senyawa APTS melalui mekanisme reaksi $\text{S}_{\text{N}}2$. Protonasi atom oksigen dari gugus metoksi yang terikat pada atom Si menyebabkan atom Si semakin terpolarisasi positif sehingga lebih mudah diserang oleh spesies yang bermuatan negatif, yaitu anion silikat, membentuk ikatan siloksan ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$) dengan melepas metanol.



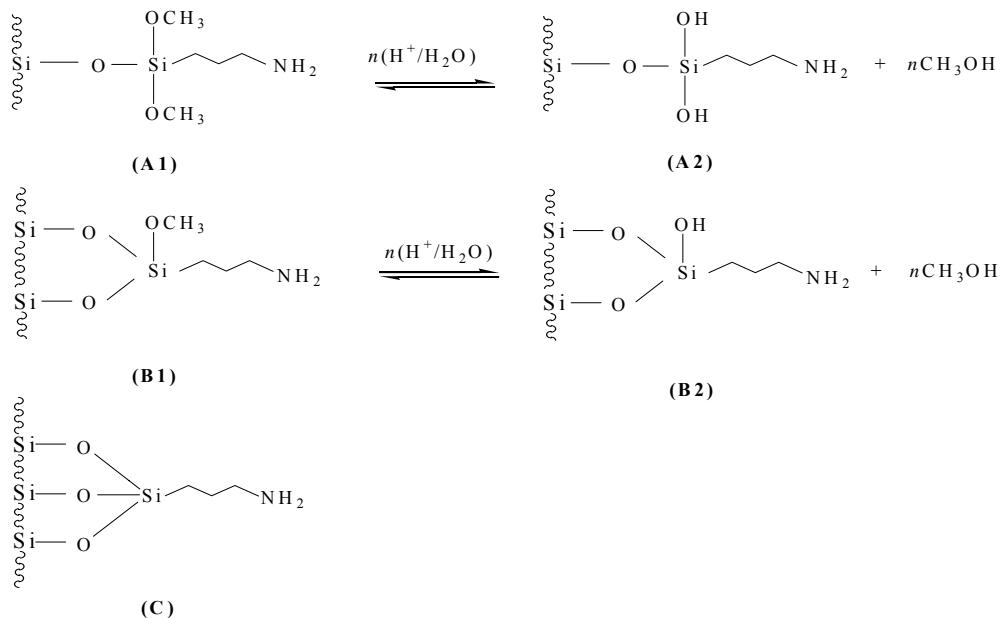
Gambar 2 Model mekanisme reaksi pembentukan dimer siloksana pada pembuatan HAS.

Reaksi tersebut masih dapat berlanjut karena masih terdapat 2 gugus metoksi yang dapat terkondensasi dengan anion silikat yang lain. Secara sederhana, reaksi dalam tahapan proses sol-gel selanjutnya ditampilkan dalam Gambar 3.



Gambar 3 Model reaksi pembentukan HAS.

Reaksi kondensasi yang disertai pelepasan metanol tersebut tidak selalu berlanjut sampai menghasilkan C, tetapi dapat terhenti hanya pada persamaan (2) menghasilkan A, atau pada persamaan (3) menghasilkan B. Karena itu setelah HAS terbentuk, berbagai variasi permukaan seperti yang dimodelkan pada Gambar 4 mungkin terjadi.



Gambar 4 Berbagai model ikatan di permukaan HAS.

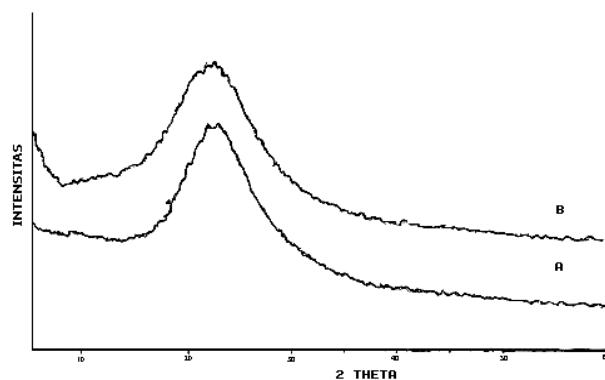
Dari Gambar 4 tersebut terlihat bahwa A₁ dan B₁ masih dapat mengalami reaksi hidrolisis menghasilkan hibrid masing-masing A₂ dan B₂. Pada hibrid A₂, transisi sol-gel yang terjadi melibatkan kondensasi satu gugus $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$ dan gugus metoksi menghasilkan dua gugus silanol dan satu gugus amino sehingga menambah jenis dan jumlah tapak aktif pada HAS relatif terhadap SG. Pada hibrid B₂, transisi sol-gel tidak memengaruhi jumlah tapak aktif yang ada, tetapi hanya meragamkan jenis tapak aktif tersebut, sedangkan pada hibrid C transisi sol-gel justru akan mengurangi jumlah tapak aktif yang ada.

Selain reaksi kondensasi tersebut, pada pembentukan gel hibrid ini juga terjadi kondensasi antara anion silikat dan gugus silanol yang terbentuk dari protonasi anion silikat karena penambahan

asam, menghasilkan ikatan siloksana yang membentuk jaringan kerangka gel. Masing-masing reaksi kondensasi terus berlangsung membentuk trimer, tetramer, oligomer dan akhirnya membentuk bola-bola polimer. Bola-bola polimer yang berasal dari reaksi kondensasi APTS dengan anion silikat maupun anion silikat dengan silanol akan saling bergabung melalui reaksi kondensasi lebih lanjut membentuk gel hibrid.

Difraksi Sinar-X

Metode XRD memberikan informasi mengenai struktur padatan yang dianalisis dalam bentuk pola difraksi yang sesuai dengan tingkat kristalinitasnya. Hasil pencirian SG dan HAS menggunakan metode ini ditampilkan dalam Gambar 5.



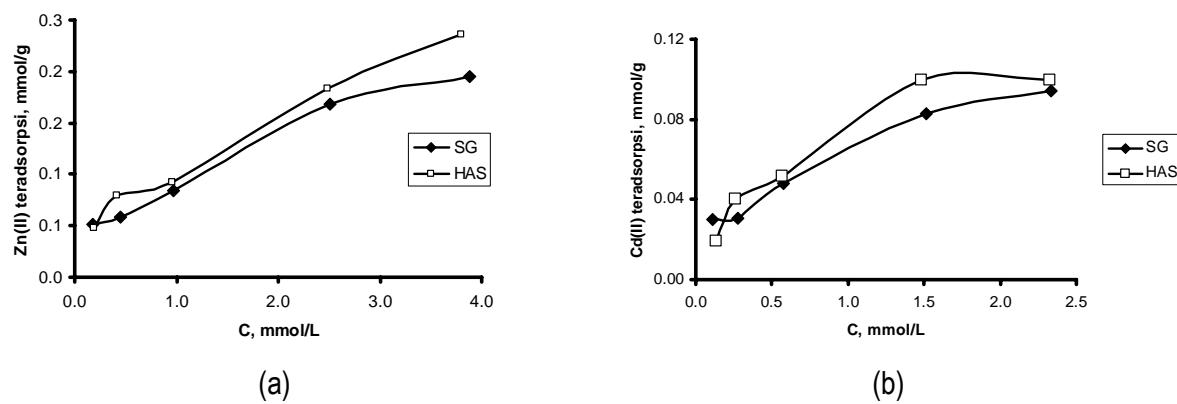
Gambar 5 Difraktogram sinar-X SG (A) dan HAS (B).

Terlihat bahwa SG dan HAS memiliki pola difraksi dengan puncak melebar dan dengan intensitas maksimum di sekitar $2\theta = 21^\circ$ untuk SG dan 22° untuk HAS. Menurut Kalaphaty (2000), puncak melebar di sekitar $2\theta = 22^\circ$ menunjukkan struktur amorf dari silika. Jadi, modifikasi SG dengan gugus aminopropil tidak memengaruhi kristalinitas.

Adsorpsi Zn(II) dan Cd(II)

Termodinamika adsorpsi

Termodinamika adsorpsi dipelajari dengan membuat sederet konsentrasi awal ion logam Zn(II) dan Cd(II) yang masing-masing diinteraksikan dengan adsorben selama 60 menit pada suhu kamar. Pola isoterm adsorpsi ditunjukkan dengan membuat kurva jumlah ion logam yang teradsorpsi per gram adsorben terhadap konsentrasi ion logam pada kesetimbangan (Gambar 6).



Gambar 6 Kurva isoterm adsorpsi Zn(II) (a) dan Cd(II) (b) pada adsorben SG (◆) dan HAS (□).

Model isoterm adsorpsi Langmuir mengasumsikan bahwa permukaan adsorben mempunyai sejumlah tertentu tapak adsorpsi yang sebanding dengan luas permukaan adsorben. Setiap tapak adsorben hanya dapat mengadsorpsi satu molekul adsorbat sehingga terbentuk lapisan adsorpsi monomolekular. Apabila tapak aktif adsorpsi belum jenuh dengan molekul adsorbat, maka kenaikan konsentrasi adsorbat selalu disertai dengan naiknya jumlah ion logam yang teradsorpsi. Sebaliknya, bila tapak aktif adsorpsi sudah jenuh oleh molekul adsorbat, maka kenaikan konsentrasi adsorbat relatif tidak meningkatkan jumlah logam yang teradsorpsi (Oscik 1982).

Gambar 6 memperlihatkan bahwa adsorpsi Zn(II) dan Cd(II) cenderung mengikuti pola isoterm Langmuir. Pada konsentrasi rendah kenaikan konsentrasi kesetimbangan Zn(II) dan Cd(II) diikuti dengan kenaikan jumlah ion yang teradsorpsi, tetapi pada konsentrasi kesetimbangan yang tinggi, jumlah ion yang teradsorpsi cenderung konstan. Oleh karena itu, untuk penentuan nilai kapasitas adsorpsi dan tetapan kesetimbangan adsorpsi digunakan persamaan isoterm Langmuir:

$$\frac{C}{m} = \frac{1}{bK} + \frac{1}{b}C$$

dengan C ialah konsentrasi kesetimbangan, m ialah jumlah zat yang teradsorpsi per g adsorben, b ialah kapasitas adsorpsi, dan K ialah tetapan kesetimbangan. Jika data yang diperoleh dari penelitian memenuhi persamaan tersebut, maka plot C/m terhadap C akan menghasilkan garis lurus dengan kemiringan $1/b$ dan intersep $1/bK$. Dari grafik C/m versus C dapat ditentukan parameter-parameter isoterm adsorpsi Langmuir. Energi total adsorpsi per mol dapat dihitung dari persamaan berikut:

$$E_{\text{ads}} = -\Delta G_{\text{ads}}^0 = RT \ln K$$

K ialah tetapan kesetimbangan adsorpsi yang diperoleh dari persamaan Langmuir, dan energi total adsorpsi ekuivalen dengan perubahan energi bebas Gibbs standar adsorpsi, ΔG_{ads}^0 .

Data hasil perhitungan menunjukkan kesesuaian dengan persamaan Langmuir: diperoleh garis lurus untuk grafik C/m versus C . Parameter-parameter isoterm adsorpsi Langmuir yang diperoleh ditampilkan dalam Tabel 2. Dari Tabel 2 terlihat bahwa kapasitas adsorpsi HAS terhadap kedua ion logam cenderung lebih besar daripada adsorben SG. Peningkatan kapasitas adsorpsi ini diduga disebabkan oleh bertambahnya jenis dan jumlah tapak aktif yang berperan dalam adsorpsi, setelah modifikasi. Selain terdapat gugus Si-OH dan Si-O-Si seperti pada SG, juga terdapat gugus aktif baru, yaitu gugus $-NH_2$.

Tabel 2 Parameter isoterm adsorpsi Langmuir

Adsorben	Ion logam	Parameter isoterm adsorpsi Langmuir			
		b ($\mu\text{mol/g}$)	K (l/mol)	E_{ads} (kJ mol $^{-1}$)	R^2
SG	Zn(II)	257.95	722.43	16.42	0.9185
	Cd(II)	117.65	1582.16	18.37	0.9538
HAS	Zn(II)	310.17	673.01	16.23	0.9001
	Cd(II)	135.14	1349.92	17.98	0.9705

Berdasarkan hasil perhitungan, HAS mempunyai nilai tetapan kesetimbangan adsorpsi (K) dan energi adsorpsi, baik untuk Zn(II) maupun Cd(II), yang tidak berbeda secara signifikan dibandingkan dengan SG. Adanya gugus $-NH_2$ yang bersifat lebih basa daripada silanol dan siloksana pada HAS ternyata tidak meningkatkan kemampuan adsorpsinya. Hal ini menunjukkan bahwa sifat kebasaan adsorben bukanlah satu-satunya faktor dominan dalam proses adsorpsi.

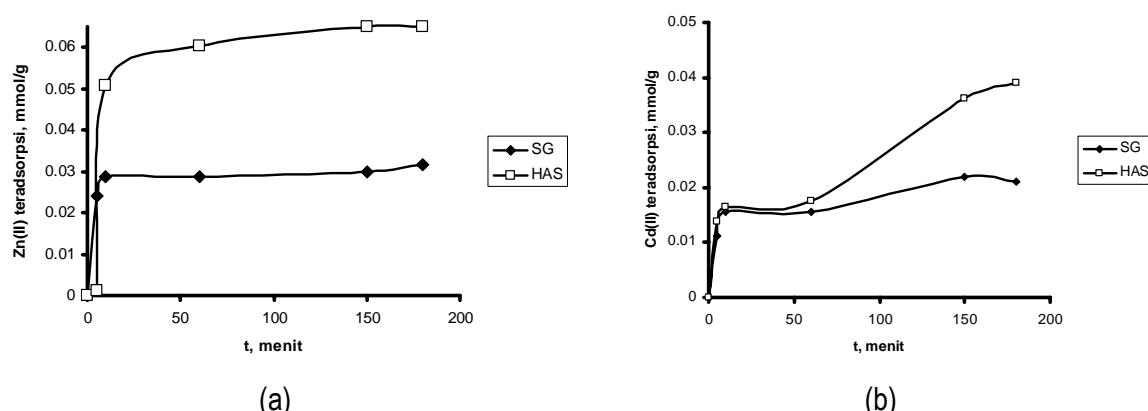
Nilai energi adsorpsi yang diperoleh masih tergolong rendah untuk adsorpsi kimia. Energi adsorpsi Zn(II) pada adsorben SG dan HAS berkisar 16 kJ mol $^{-1}$, sedangkan untuk logam Cd(II)

berkisar 18 kJ mol⁻¹. Rendahnya energi adsorpsi ini mengindikasikan bahwa interaksi adsorben dengan ion logam tidak berupa ikatan kimia langsung antara ion logam dan atom dari tapak aktif adsorben, tetapi diduga melalui jembatan molekul dan membentuk ikatan hidrogen. Penggantian gugus silanol oleh aminopropil dari SG ke HAS berakibat melemahnya ikatan hidrogen dan menurunkan energi adsorpsi.

Dari Tabel 2 juga diketahui bahwa kapasitas adsorpsi terhadap Zn(II) lebih tinggi daripada terhadap Cd(II), baik untuk SG maupun HAS. Hal tersebut dapat dijelaskan melalui pendekatan jejari hidrasi. Proses adsorpsi dilakukan dalam medium air. Kedua ion dapat membentuk kompleks dengan molekul air, yaitu kompleks akua oktaedral [M(H₂O)₆]²⁺. Menurut Martell & Hancock (1996), logam Zn(II) memiliki jejari kompleks lebih kecil (1.09 Å) jika dibandingkan dengan jejari Cd(II) (2.30 Å). Karena ukuran [Zn(H₂O)₆]²⁺ yang lebih kecil, jumlah Zn(II) yang tertampung di permukaan adsorben lebih banyak daripada [Cd(H₂O)₆]²⁺ yang berukuran lebih besar.

Kinetika Adsorpsi

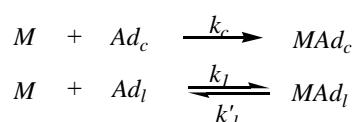
Kinetika adsorpsi Zn(II) dan Cd(II) pada adsorben SG dan HAS dipelajari berdasarkan proses adsorpsi ion logam dalam sistem lompok pada berbagai waktu kontak. Laju adsorpsi ion logam dikaji dari kurva hubungan antara jumlah ion logam yang teradsorpsi dan waktu adsorpsi (Gambar 7).



Gambar 7 Kurva hubungan antara jumlah ion logam teradsorpsi dan waktu interaksi: Zn(II) (a) dan Cd(II) (b) untuk adsorben SG (◆) dan HAS (□). Konsentrasi awal Zn(II) = 0.72 mmol/l dan Cd(II) = 0.42 mmol/l.

Nuryono *et al.* (2003) membedakan kinetika adsorpsi ion logam pada adsorben menjadi tiga jenis. Jenis yang pertama, adsorpsi berlangsung dalam satu tahap cepat kemudian mencapai kesetimbangan. Pada adsorpsi jenis ini, laju desorpsi relatif lambat dan dapat diabaikan. Jenis kedua, adsorpsi berlangsung lambat kemudian mencapai kesetimbangan. Pada adsorpsi ini laju desorpsi relatif cepat dan tidak dapat diabaikan. Dengan kata lain, adsorpsi berlangsung secara reversibel. Jenis ketiga, adsorpsi berlangsung dalam dua tahap, tahap cepat dan lambat, kemudian mencapai kesetimbangan.

Dari Gambar 7 terlihat bahwa adsorpsi Zn(II) dan Cd(II) pada SG maupun HAS termasuk jenis adsorpsi ketiga. Dengan mengasumsikan bahwa proses mengikuti orde pertama, adsorpsi dapat dinyatakan dengan persamaan reaksi



M adalah ion logam (adsorbat), Ad_c dan Ad_l adalah tapak aktif adsorben cepat dan lambat, Mad_c dan Mad_l merupakan adsorben yang telah mengadsorpsi logam M , berturut-turut untuk reaksi cepat dan lambat, k_c merupakan tetapan laju adsorpsi tahap cepat, sedangkan k_l merupakan tetapan laju adsorpsi tahap lambat. Dari kurva hubungan $\ln([M]_0/[M])$ terhadap t diperoleh kemiringan, yang merupakan harga tetapan laju adsorpsi tahap cepat (k_c). Setelah tahap cepat selesai, berlangsung proses lambat yang menentukan laju adsorpsi dan diasumsikan berlangsung secara reversibel. Dari kurva hubungan $\ln\{([M]_0 - [M]_e) / ([M] - [M]_e)\}$ terhadap t akan diperoleh kemiringan yang merupakan $k_1+k'_1$; k_1 dan k'_1 dapat dihitung. Tetapan kesetimbangan (K_1) diperoleh dari k_1/k'_1 .

Tabel 3 Parameter kinetika laju adsorpsi tahap lambat

Tetapan laju (menit ⁻¹)	SG		HAS	
	Zn(II)	Cd(II)	Zn(II)	Cd(II)
k_c	8.31×10^{-3}	7.66×10^{-3}	21×10^{-3}	8.12×10^{-3}
k_l	2.65×10^{-5}	1.22×10^{-9}	2.2×10^{-3}	2.0×10^{-3}
k'_l	3.06×10^{-3}	4.35×10^{-8}	46×10^{-3}	15×10^{-3}
K	8.67×10^{-3}	0.028	0.048	0.14

Proses adsorpsi Zn(II) dan Cd(II) pada SG maupun HAS terjadi melalui proses cepat yang diikuti oleh proses lambat. Dua tahapan adsorpsi ini diduga terjadi pada gugus yang berbeda. Pada SG tahap cepat terjadi antara ion-ion logam dan gugus silanol, karena gugus ini terletak lebih di luar sehingga lebih mudah terjangkau dan karena itu, akan bereaksi terlebih dahulu dengan ion-ion logam. Tahap lambat diduga terjadi antara ion-ion logam dan gugus siloksana, karena atom O pada gugus ini kurang mampu mendonorkan elektronnya dibandingkan dengan O pada silanol, dan letaknya juga cenderung agak ke dalam sehingga diperlukan waktu lebih lama bagi ion logam untuk mencapainya.

Pada HAS, tahap cepat diduga terjadi antara ion logam dan gugus $-\text{NH}_2$ sementara tahap lambat terjadi antara ion logam dan gugus silanol yang masih ada pada HAS dan juga gugus siloksana. Hal ini disebabkan atom N pada gugus $-\text{NH}_2$ dalam HAS bersifat lebih basa daripada atom O pada gugus $-\text{OH}$ silanol. Karena itu, gugus $-\text{NH}_2$ akan lebih siap mendonorkan pasangan elektronnya sehingga interaksinya dengan ion logam lebih efektif daripada gugus $-\text{OH}$, walaupun keduanya sama-sama terletak di permukaan. Sementara itu, gugus siloksana cenderung berperan pada proses adsorpsi tahap lambat, karena selain kurang efektif dalam mendonorkan elektron, keberadaannya relatif lebih di dalam sehingga ion logam memerlukan waktu lebih lama untuk mencapainya.

Pada tahap cepat laju adsorpsi Zn(II) dan Cd(II) lebih besar apabila digunakan adsorben HAS dibandingkan dengan SG. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut. Pada hibrid, gugus yang berperan dalam adsorpsi tahap cepat adalah gugus $-\text{NH}_2$ sedangkan pada SG, gugus $-\text{OH}$. Gugus $-\text{NH}_2$ lebih basa daripada gugus $-\text{OH}$, maka lebih efektif dalam mendonorkan pasangan elektronnya. Hal tersebut meningkatkan keefektifan HAS dalam mengadsorpsi Zn(II) dan Cd(II).

Pada tahap cepat, peningkatan laju adsorpsi untuk Cd(II) pada HAS tidak begitu nyata terlihat sebagaimana untuk Zn(II). Keberadaan gugus $-\text{NH}_2$ yang tidak begitu memengaruhi adsorpsi Cd(II), dikarenakan Cd(II) mempunyai ukuran yang besar dan polarisabilitas yang tinggi sedangkan $-\text{NH}_2$ mempunyai sifat yang tidak berbeda jauh dari OH, yaitu berukuran kecil dengan polarisabilitas yang rendah. Oleh karena itu, interaksinya dengan Cd(II) kurang begitu efektif.

Seperti pada tahap cepat, laju adsorpsi tahap lambat untuk Zn(II) dan Cd(II) juga relatif lebih besar apabila digunakan adsorben HAS. Gugus yang berperan pada tahap lambat untuk HAS adalah gugus $-\text{OH}$ pada silanol dan siloksana sedangkan pada SG hanya gugus siloksana. Jadi, pada HAS terdapat 2 tapak aktif yang siap berinteraksi dengan ion logam sehingga proses adsorpsi cenderung akan lebih cepat.

Dari Tabel 3 terlihat pula bahwa nilai tetapan laju adsorpsi pada SG maupun HAS untuk Zn(II) lebih tinggi daripada untuk Cd(II). Sebagaimana diuraikan di muka, ion logam Zn(II) dan Cd(II) akan

membentuk kompleks dengan molekul air menjadi $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ dan $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$. Karena ukuran Zn(II) yang lebih kecil, mobilitasnya dalam larutan akan lebih cepat daripada Cd(II) sehingga mempercepat pula interaksinya dengan gugus fungsi pada permukaan SG maupun HAS, dan dengan demikian akan meningkatkan laju adsorpsi.

SIMPULAN

Adsorben hibrid amino-silika telah berhasil dibuat melalui proses sol-gel dengan menggunakan prazat Na_2SiO_3 dari ASP. Hibridisasi dengan gugus amino mampu meningkatkan kapasitas dan laju adsorpsi terhadap Zn(II) dan Cd(II). Proses adsorpsi Zn(II) dan Cd(II) pada HAS diduga terjadi melalui ikatan hidrogen antara molekul air yang terhidrasi pada ion logam dengan atom O dan N pada gugus fungsi adsorben. Laju adsorpsi ion logam $Zn(II) > Cd(II)$ pada SG maupun HAS.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi atas bantuan dana untuk penelitian ini melalui Program Penelitian Fundamental tahun anggaran 2006.

DAFTAR PUSTAKA

- Airoldi C, Arakaki LNN. 2001. Immobilization of ethylene sulfide on silica surface through sol-gel process and some thermodynamic data of divalent cation interaction. *Polyhedron* 20:929-936.
- Arakaki LNN, Airoldi C. 2000. Ethylene imine in the synthetic routes of a new silylating agent: chelating ability of nitrogen and sulfur donor atoms after anchoring onto surface of silica gel. *Polyhedron* 19:367-373.
- Cestari AR, Viera EFS, Simoni JDA, Airoldi C. 2000. Thermochemical investigation on the adsorption of some divalent cations on modified silicas obtained from sol-gel process. *Thermochim Acta* 348:25-31
- Fahmiati, Nuryono, Narsito. 2006. Thermodynamics adsorption of Cd(II), Ni(II), and Mg(II) on 3-mercaptop-1,2,4-triazole immobilized silica gel. *Indo J Chem* 6:52-55.
- Jal PK, Patel S, Misra BK. 2004. Chemical modification of silica by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. *Talanta* 62:1005-1028.
- Kalapathy U, Proctor A, Shultz J. 2000. A simple method for production of pure silica from rice hull ash. *Biores Technol* 73:257-262.
- Martel AE, Hancock RD. 1996. *Metal Complexes in Aqueous Solution*. New York: Plenum Pr.
- Nuryono, Susanti VVH, Narsito. 2003. Kinetic study on adsorption of chromium(III) to diatomaceous earth pre-treated with sulfuric and hydrochloric acids. *Indo J Chem* 3:32-38.
- Nuryono, Suyanta, Narsito. 2005. Kinetics of Zn(II) and Cd(II) adsorption on mercaptopropyl-silica hybrid synthesized from rice husk ash. *The Second International Seminar on Environmental Chemistry and Toxicology (InSECT)*; Yogyakarta, 26-27 April 2005.
- Oscik J. 1982. *Adsorption*. England: Ellis Horwood.
- Terrada K, Matsumoto K, Kimura H. 1983. Sorption of copper(II) by some complexing agents loaded on various support. *Anal Chem Acta* 153:237-247.
- William T. 1998. *Structural Study of Xerogel*. Queensland: Department of Engineering, University of Queensland.