

# LAJU ADSORPSI ION Ni(II) DAN Zn(II) PADA HIBRIDA MERKAPTO-SILIKA TERCETAK ION DALAM LARUTAN

Sumartini Dwi Astuti\*, Buhani, dan Suharso

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Lampung,  
Bandar Lampung, Indonesia, 35145

\*E-mail: sumartini.dwiastuti@yahoo.com

## ABSTRAK

Laju adsorpsi ion Ni(II) dan Zn(II) pada adsorben hibrida merkapto-silika (HMS) dan HMS tercetak ion Ni(II) dan Zn(II) ((HMS-t-Ni(II)) dan HMS-t-Zn(II)) telah dilakukan dengan metoda batch. Adsorben tersebut disintesis dari senyawa aktif 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (3-MPTMS) dan prekursor tetraetilortosilikat (TEOS) melalui proses sol-gel. Identifikasi gugus fungsi adsorben ditentukan dengan spektrofotometer inframerah (IR). Model kinetika adsorpsi ion Ni(II) dan Zn(II) pada HMS, HMS-t-Ni(II), dan HMS-t-Zn(II) cenderung mengikuti kinetika pseudo orde 2. Laju adsorpsi ion Ni(II) terhadap HMS-t-Ni(II) cenderung lebih cepat dibanding dengan material HMS dengan harga konstanta laju ( $k_2$ ) masing-masing 1,491 dan 0,330 g mmol<sup>-1</sup> menit<sup>-1</sup>. Laju adsorpsi HMS-t-Zn(II) terhadap ion Zn(II) lebih lambat dibanding material HMS dengan harga  $k_2$  masing-masing 0,785 dan 4,420 g mmol<sup>-1</sup> menit<sup>-1</sup>.

**Kata Kunci:** pencetakan ion, hibrida merkapto-silika, logam berat, adsorpsi

## 1. PENDAHULUAN

Dewasa ini upaya penurunan konsentrasi logam berat di lingkungan akibat pencemaran sudah banyak dikembangkan. Beberapa metode yang telah dikembangkan untuk mengurangi kadar logam berat dari air buangan, misalnya pengendapan secara kimia, koagulasi, kompleksasi, ekstraksi pelarut, separasi dengan membran, pertukaran ion, dan adsorpsi. Dari berbagai teknik tersebut, adsorpsi sering digunakan karena prosesnya yang relatif sederhana dan biaya yang diperlukan relatif murah (Buhani *et al.*, 2009). Adsorpsi merupakan proses penyerapan yang memungkinkan pemindahan satu atau lebih spesies ion dari fase cair ke fase padat. Agar dapat digunakan secara komersial, adsorben harus mempunyai karakter antara lain efisiensi adsorpsi yang tinggi, tidak mudah rusak serta mempunyai selektivitas yang tinggi (Kaavesina, 2005).

Silika gel adalah bahan yang sering digunakan sebagai adsorben. Silika gel merupakan padatan pendukung yang ideal karena stabil pada kondisi asam dan memiliki karakteristik pertukaran massa yang tinggi, porositas, dan luas permukaan serta memiliki daya tahan tinggi terhadap panas. Selain itu silika gel memiliki situs aktif berupa gugus silanol ( $\equiv\text{SiOH}$ ) dan siloksan ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ )

(Sriyanti dkk., 2005). Selain kelebihan tersebut, silika gel memiliki kelemahan, antara lain rendahnya efektifitas adsorpsi silika terhadap ion logam yang disebabkan oleh rendahnya kemampuan oksigen (silanol dan siloksan) sebagai donor pasangan elektron, yang berakibat lemahnya ikatan ion logam pada permukaan silika (Buhani *et al.*, 2009)

Pada penelitian ini dilakukan modifikasi penambahan gugus aktif tertentu pada permukaan silika gel. Hal tersebut dilakukan untuk memperoleh adsorben yang memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi, tidak mudah rusak serta mempunyai selektivitas yang tinggi. Modifikasi silika dilakukan dengan menambahkan gugus fungsional organik yang mampu bertindak sebagai pengompleks logam-logam berat, seperti gugus merkapto. Kemudian dilanjutkan dengan proses pencetakan ion logam sebagai templat melalui teknik pencetakan ion. Teknik pencetakan ion merupakan teknik yang digunakan untuk membuat adsorben lebih selektif terhadap ion target, teknik ini diketahui dapat meningkatkan kapasitas dan selektivitas adsorpsi pada larutan melalui pencetakan dari polimer (Bae *et al.*, 1999; Buhani *et al.*, 2010; dan Nacano *et al.*, 2010). Pada penelitian ini telah dilakukan modifikasi silika dari prekursor TEOS dengan senyawa

3-MPTMS disertai proses pencetakan ion Ni(II) dan Zn(II). Uji adsorpsi material HMS tercetak ion tersebut dilakukan dengan metoda batch untuk menentukan laju adsorpsi ion Ni(II) dan Zn(II) sebagai ion target dalam proses adsorpsi.

## 2. METODE PENELITIAN

### 2.1 Bahan dan Alat

#### 2.1.1 Bahan

Bahan-bahan digunakan pada penelitian ini adalah TEOS, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O p.a merck, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O p.a merck, etanol p.a, etanol teknis, akuades, HCl, Na<sub>2</sub>EDTA, NH<sub>4</sub>OH, 3-MPTMS dan kertas saring *Whatman* No.42.

#### 2.1.2 Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini antara lain alat-alat gelas laboratorium, gelas plastik, neraca analitik, pengaduk magnet, termometer, oven, indikator pH universal, spektrofotometer IR (Prestige-21 Shimadzu) dan spektrofotometer serapan atom (SSA) (Perkin Elmer 3110).

### 2.2 Prosedur Kerja

#### 2.2.1 Sintesis HMS-t-Ni(II) dan HMS-t-Zn(II)

Larutan (a) yang terdiri dari 4 mL larutan Ni(II) atau Zn(II) 0,1 M masing-masing dilarutkan dalam etanol sebanyak 4 mL. Kemudian masing-masing dicampurkan dengan 2 mL 3-MPTMS. Setelah itu campuran larutan tersebut diaduk dengan pengaduk magnet selama 1 jam. Kemudian ditambahkan larutan (b), sebanyak 4 mL TEOS dicampurkan dengan 4 mL akuades yang dimasukkan ke dalam wadah plastik. Setelah tercampur keduanya, ditambahkan beberapa tetes HCl 0,1 M kedalam larutan hingga pH 2. Kemudian diaduk dengan pengaduk magnet selama 30 menit. Selanjutnya ditambahkan NH<sub>4</sub>OH 0,1 M sampai pH 5 dan diaduk kembali hingga terbentuk gel. Gel yang terbentuk didiamkan selama 24 jam. Setelah itu disaring dan dicuci dengan ± 25 mL etanol teknis. Untuk pelepasan ion logam dari matriks gel kering ditambahkan larutan Na<sub>2</sub>EDTA 0,1 M sebanyak 25 mL. Kemudian didiamkan selama 24 jam diikuti dengan penyaringan. Gel yang terbentuk tersebut dibilas dengan ± 25 mL HCl 0,5 M dan dinetralkan dengan

akuades sampai pH ≈ 7. Setelah itu, dikeringkan dengan oven pada suhu 60°C selama 6 jam. Sintesis HMS dilakukan dengan prosedur yang sama dengan HMS-t-Ni(II) dan HMS-t-Zn(II) tanpa penambahan logam Ni atau Zn (Buhani *et al.*, 2010).

#### 2.2.2 Karakterisasi

Material hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer IR untuk mengetahui gugus fungsinya dan kadar ion logam dianalisis dengan menggunakan SSA.

#### 2.2.3 Laju Adsorpsi

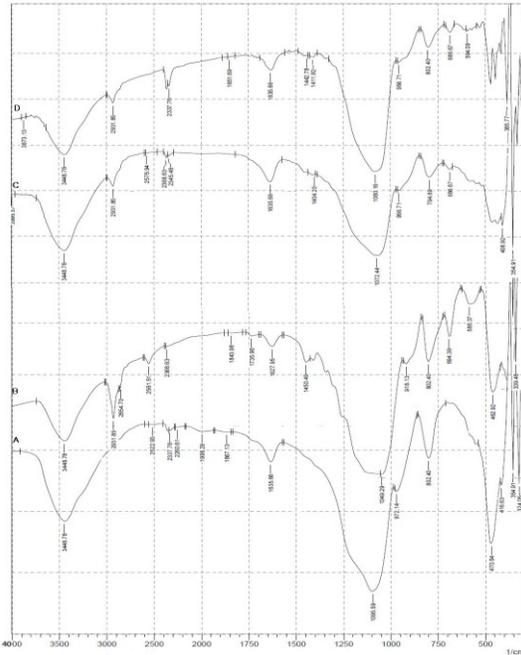
Sebanyak 100 mg adsorben diinteraksikan dengan 100 mg/L larutan Ni(II) dan Zn(II) dengan variasi waktu interaksi yaitu 5, 15, 30, 45, 60 dan 90 menit. Setelah itu masing-masing larutan diaduk dan dilanjutkan dengan sentrifugasi. Filtrat yang dihasilkan dianalisis dengan menggunakan SSA (Buhani *et al.*, 2010).

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

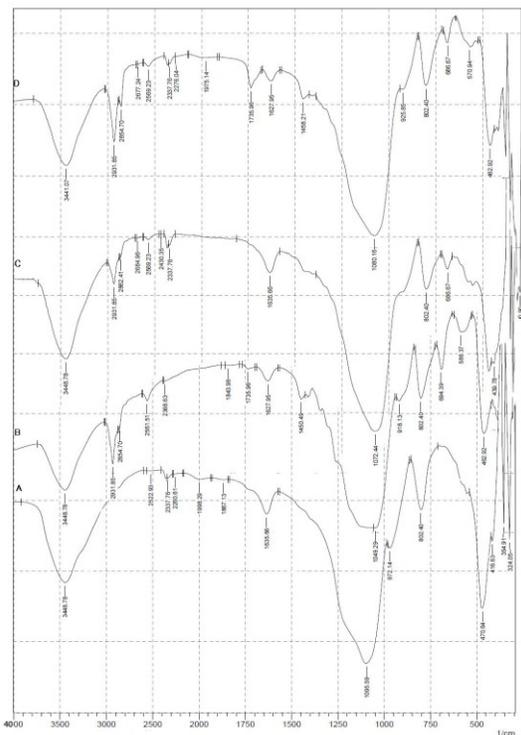
### 3.1 Sintesis dan Karakterisasi Adsorben

Sintesis material HMS, HMS-t-Ni(II), dan HMS-t-Zn(II) telah dilakukan dengan senyawa 3-MPTMS dan prekursor TEOS melalui proses sol-gel. Proses sol-gel ini melibatkan transisi sistem dari fasa cair sol ke fasa padat gel pada temperatur ruang. Hal ini dikarenakan pada temperatur ruang dimungkinkan untuk pembuatan hibrida organik-anorganik karena pada temperatur tinggi gugus organik akan bersifat labil dan akan terdekomposisi sehingga tidak dimungkinkan untuk reaksi lebih lanjut menghasilkan hibrida (Schubert and Husing, 2000).

Pada dasarnya pembuatan HMS menggunakan metode yang sama dengan pembuatan HMS-t-Ni(II) dan HMS-t-Zn(II). Perbedaannya pada pembuatan HMS-t-Ni(II) dan HMS-t-Zn(II) ditambahkan larutan ion Ni(II) atau Zn(II) sebagai templat (cetakan). Ion Ni(II) dan Zn(II) dilepaskan dengan larutan Na<sub>2</sub>EDTA untuk menghasilkan cetakan ion Ni(II) atau Zn(II). Identifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam HMS, HMS-t-Ni(II) dan HMS-t-Zn(II) dengan spektrofotometer IR disajikan pada Gambar 1 dan 2.



Gambar 1. Spektra IR a) silika b), HMS, c)HMS-Ni(II) dan d) HMS-t-Ni(II).



Gambar 2. Spektra IR a) silika b), HMS, c) HMS-Zi(II) dan d) HMS-t-Zn(II).

Pada material HMS-t-Ni(II) (Gambar 1) dan HMS-t-Zn(II) (Gambar 2) yang dibandingkan dengan HMS terdapat pita serapan pada 2561,85 cm⁻¹ yang dihasilkan oleh vibrasi ulur

gugus -SH (serapan karakteristik -SH: 2600-2450 cm⁻¹). Selain itu adanya serapan pada 2931,85 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur karakteristik dari gugus CH₂. Hal ini menunjukkan bahwa pada silika yang dimodifikasi telah terikat gugus CH₂ yang berasal dari 3-MPTMS. Pita serapan pada bilangan gelombang disekitar 3448,78 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur gugus -OH dari Si-OH dan pita serapan pada bilangan gelombang disekitar 918,13 cm⁻¹ merupakan vibrasi ulur Si-O dari Si-OH. Pita serapan yang kuat dan tajam di daerah 1049,29 cm⁻¹ merupakan pita serapan dari vibrasi ulur asimetri dari gugus Si-O pada gugus siloksan (Si-O-Si).

### 3.2 Laju Adsorpsi

Laju interaksi antara adsorben dan ion logam merupakan salah satu faktor yang berperan dalam menentukan kondisi optimum interaksi ion logam dari larutan dan keadaan kesetimbangannya terhadap adsorben (Buhani *et al.*, 2009). Penentuan laju kinetika adsorpsi dari material HMS, HMS-t-Ni(II) dan HMS-t-Zn(II) ditentukan berdasarkan persamaan pseudo orde satu (Persamaan 1) dan pseudo orde dua (persamaan 2) berikut:

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 t \dots\dots\dots(1)$$

dengan  $q_e$  adalah jumlah ion logam divalen yang teradsorpsi (mg/g) pada waktu keseimbangan,  $q_t$  adalah jumlah ion logam divalen yang teradsorpsi pada waktu  $t$  (menit),  $k_1$  adalah konstanta kecepatan adsorpsi (jam⁻¹).

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \dots\dots\dots(2)$$

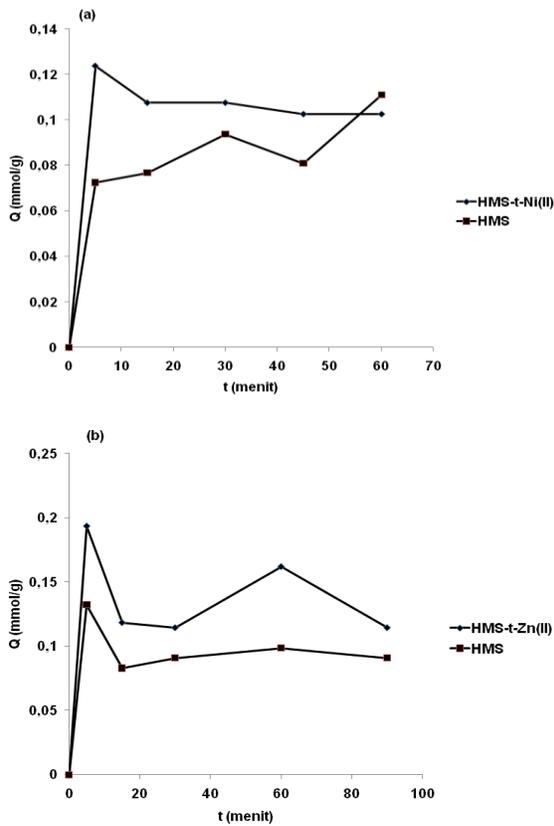
Dimana  $q_e$  adalah jumlah logam teradsorpsi pada keadaan kesetimbangan (mmol/g),  $q_t$  adalah jumlah logam teradsorpsi pada waktu  $t$  (mmol/g), dan  $k_2$  adalah konstanta laju pseudo orde dua (min⁻¹) (Liu *et al.*, 2004).

Kurva hubungan antara jumlah ion logam teradsorpsi dan waktu interaksi pada masing-masing adsorben ditunjukkan oleh Gambar 3.

Q (jumlah logam teradsorpsi)

$$Q = (C_0 - C_a) V/W$$

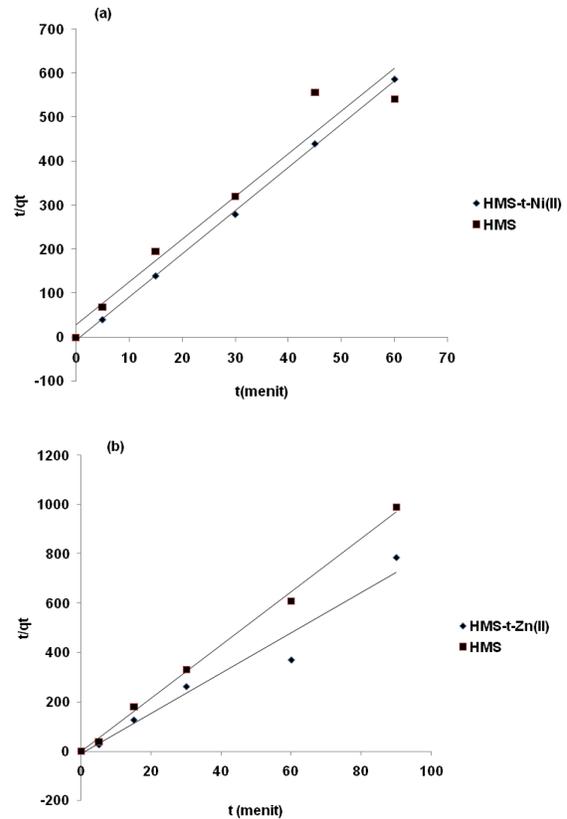
Waktu interaksi 0, 15, 30, 45, 60, dan 90 menit



Gambar 3. Pengaruh waktu interaksi adsorpsi: (a) ion Ni(II) terhadap HMS dan HMS-t-Ni(II) dan (b) ion Zn(II) terhadap HMS dan HMS-t-Zn(II).

Gambar di atas menunjukkan bahwa jumlah Ni(II) yang teradsorpsi meningkat dengan bertambahnya waktu interaksi baik terhadap adsorben HMS maupun HMS-t-Ni(II). Waktu interaksi HMS dan HMS-t-Ni(II) mencapai optimum pada waktu 30 menit dan mengalami penurunan pada saat penambahan waktu 15 menit. Sedangkan waktu interaksi ion Zn(II) mencapai optimum pada waktu 60 menit. Hal ini menunjukkan bahwa adsorpsi ion Ni(II) terhadap HMS dan HMS-t-Ni(II) relatif lebih cepat dibanding dengan adsorpsi ion Zn(II) terhadap HMS dan HMS-t-Zn(II).

Data yang terdapat pada Gambar 3 kemudian diplot menggunakan model kinetika pseudo orde 2 masing-masing untuk ion Ni pada HMS-t-Ni(II) dan ion Zn(II) pada HMS-t-Zn(II) (Gambar 4) dan parameter kinetika (Tabel 1).



Gambar 4. Analisis kinetika pseudo orde dua pada: (a)HMS dan HMS-t-Ni(II), (b) HMS dan HMS t-Zn(II).

Tabel 1. Parameter kinetika adsorpsi ion Ni(II) terhadap HMS dan HMS-t-Ni(II) dan ion Zn(II) terhadap HMS dan HMS-t-Zn(II).

Adsorben	Pseudo orde satu		Pseudo orde dua	
	$k_1(\text{menit}^{-1})$	$R^2$	$k_2(\text{gmmol}^{-1}\text{menit}^{-1})$	$R^2$
HMS	0,016	0,444	0,330	0,947
HMS-t-Ni(II)	0,012	0,202	1,491	0,999
HMS	0,006	0,110	4,420	0,996
HMS-t-Zn(II)	0,000	0,000	0,785	0,960

Berdasarkan parameter kinetika adsorpsi pada Tabel 2, dapat dilihat bahwa kinetika laju adsorpsi dari material HMS-t-Ni(II) dan HMS-t-Zn(II) lebih cenderung memenuhi persamaan pseudo orde dua. Hal ini dikarenakan nilai regresi ( $R^2$ ) pada material HMS-t-Ni(II) dan HMS-t-Zn(II) cenderung mendekati 0,999.

Data pada Tabel 1 menunjukkan bahwa nilai  $k_2$  untuk ion Ni(II) terhadap HMS-t-Ni(II) lebih besar dibanding dengan material HMS, ini menunjukkan bahwa laju adsorpsi ion Ni(II) pada HMS-t-Ni(II) lebih besar dibanding dengan HMS. Lebih lanjut pada Tabel 2 teramati bahwa laju adsorpsi ion Zn(II) terhadap HMS lebih besar dibanding dengan material HMS-t-Zn(II).

#### 4. SIMPULAN

Model kinetika adsorpsi ion Ni(II) dan Zn(II) pada adsorben HMS-t-Ni(II), HMS-t-Zn(II), dan HMS cenderung mengikuti kinetika pseudo orde dua. Laju adsorpsi material HMS-t-Ni(II) terhadap ion Ni(II) cenderung lebih cepat dibanding material HMS. Sebaliknya laju adsorpsi material HMS-t-Zn(II) terhadap ion Zn(II) lebih kecil dibanding material HMS.

#### PUSTAKA

- Bae, S.Y., Southard, G.L., and Murray, G.M. 1999. Molecularly Imprinted IonExchange Resin for Purification, Preconcentration and Determination of  $UO_2^{2+}$  by Spectrophotometry and Plasma Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. 397: 173.
- Buhani, Narsito, Nuryono, and Eko, S. K. 2009. Amino and Merkpto-Silika Hybrid for Cd (II) Adsorption in Aqueous Solution. *Indo. J. Chem.* 9 (2):170-176.
- Buhani, Suharso, and Sumadi. 2010. Adsorption Kinetics and Isotherm of Cd (II) Ion on *Nannocloropsis sp* Biomass Imprinted Ionik Polymer. *Desalination*. 259: 140-146.
- Kaavissena, Mujtahid. 2005. Kesetimbangan Adsorpsi Logam Berat (Pb) dengan Adsorben Chitin Secara Batch. *Ekuilibrum*. 4 (1): 36-44.
- Liu, Y., Chang, X., Wang, S., Guo, Y., Din, B. and Meng, S. 2004. Solid-phase extraction and preconcentration of cadmium(II) in aqueous solution with Cd(II)-imprinted resin (poly-Cd(II)-DAAB-VP) packed columns. *Analytica Chimica Acta* 519: 173-179.
- Nacano, L. R., Segatelli, M. G., and Tarley, C. R. T. 2010. Selective Sorbent Enrichment of Nickel Ions from Aqueous Solutions Using a Hierarchically Hybrid Organic-Inorganic Polymer Based on Double Imprinting Concept. *J. Braz. Chem. Soc.* Vol 21. No 3.
- Schubert, U. and Husing, N. 2000. *Synthesis of Inorganik Material*. Willey-VCH Verlag GmbH. D-69469 Wernbeim. Federal Republic of Germany.
- Sriyanti, Narsito, Nuryono dan Taslimah. 2005. Sintesis Silika Gel Terenkapsulasi Senyawa Organik Aktif dari Abu Sekam Padi untuk Adsorpsi Selektif Ion Logam Berat. *Prosiding Seminar Nasional Kimia X*. Yogyakarta.