

KAJIAN KINETIKA ADSORPSI Mg(II) PADA SILIKA GEL TERMODIFIKASI GUGUS SULFONAT

Choiril Azmiyawati

Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia FMIPA Universitas Diponegoro

ABSTRAK

Dalam penelitian ini telah dikaji pengaruh perlakuan silika gel dengan γ -glisidoksipropiltrimetoksisilan (γ -GPS) dan garam mononatrium asam 4-amino-5-hidroksi-2,7-naftalenadisulfonat ($C_{10}H_8NNaO_7S_2$) sebagai perlakuan awal, terhadap kinetika adsorpsi magnesium, Mg(II) dalam larutan. Perlakuan dikerjakan dengan mereaksikan silika gel dan γ -GPS membentuk senyawa Si-Ep yang berfungsi sebagai senyawa perantara dalam pembuatan silika gel termodifikasi gugus sulfonat. Si-Ep selanjutnya direaksikan dengan garam sulfonat sehingga diperoleh Si-SO₃H (silika sulfonat) yang berupa padatan. Padatan (adsorben) digunakan untuk mengadsorpsi Mg(II) dalam larutan dengan variasi waktu kontak. Jumlah logam yang teradsorpsi ditentukan dengan menganalisis larutan/filtrat menggunakan metoda spektroskopi serapan atom (AAS). Pengaruh perlakuan terhadap kinetika dievaluasi berdasarkan parameter kinetika, yaitu laju adsorpsi dengan model kinetika Langmuir Hinshelwood (LH). Kajian kinetika adsorpsi Mg(II) dengan model kinetika LH memberikan tetapan laju adsorpsi, $k = 3 \times 10^{-5}$ menit⁻¹. Berdasarkan nilai perubahan energi bebas Gibbs adsorpsi standar ($-\Delta G^\circ = 19,3886$ J/mol) menunjukkan bahwa adsorpsi berlangsung melalui interaksi fisik.

Kata kunci: silika sulfonat, adsorpsi, magnesium, Langmuir-Hinshelwood.

KINETIC STUDY ON ADSORPTION OF MAGNESIUM(II) TO SILICA GEL MODIFIED SULFONIC GROUP

ABSTRACT

In this research, the effect of silica gel pre-treatment with γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane (γ -GPS) and 4-amino-5-hydroxy-2,7-naphtalenadisulfonic acid monosodium salt on the kinetic of adsorption for Mg(II) in aqueous solution has been studied. The research has been carried out by mixing an amount of silica gel and γ -GPS produced Si-Ep that used as intermediat compound in made silica gel modified sulfonic group. The result then was interacted with sulfonic salt for produced silica sulfonic (Si-SO₃H). the result then was used as adsorbent. Adsorption was carried out by mixing an amount of adsorbent with Mg(II) solution in various contact times. Ion adsorbed was determined by analyzing filtrate using atomic absorption spectrophotometry. The effect of pre-treatment on adsorption kinetics was evaluated based on kinetic parameters, i.e. constant of adsorption rate by using Langmuir-Hinshelwood kinetics. Results of kinetics study approached using Langmuir-Hinshelwood kinetics showed that rate constant adsorption of Mg(II), $k = 3 \times 10^{-5}$ minutes⁻¹. Based on the Gibbs energy change ($-\Delta G^\circ = 19,3886$ J/mol) showed that adsorption involved physical interaction.

Keywords: Silica sulfonic, adsorption, magnesium, Langmuir-Hinshelwood.

PENDAHULUAN

Silika gel adalah suatu bentuk amorf dari silikon dioksida, yang diproduksi secara sintesis dalam bentuk butiran-butiran kecil yang keras. Struktur mikropori silika gel memberikan luas permukaan yang sangat tinggi (800 m² per gram). Struktur ini yang membuat silika gel

banyak digunakan sebagai desikan berkapasitas tinggi. Molekul air dapat melekat pada permukaan silika gel karena tekanan uap air lebih rendah daripada udara di sekitarnya. Ketika kesetimbangan tekanan tercapai, tidak terjadi adsorpsi lagi. Kelebihan dari silika gel sebagai desikan adalah adsorpsi uap air terjadi secara

fisik yaitu melalui pori-pori internalnya. Dalam hal ini tidak ada reaksi kimia, tidak oleh produk yang dihasilkan maupun efek sampingnya. Sehingga, penampilan silika gel ketika jenuh dengan uap air masih sama bentuknya dengan produk kering.

Selain sebagai desikan, silika gel banyak digunakan sebagai adsorben maupun padatan pendukung pada pembuatan adsorben. Hal ini tidak terlepas dari sifat silika gel yang memiliki sisi aktif pada permukaan, seperti adanya gugus silanol, siloksan, dan struktur mikropori yang memberikan luas permukaan yang besar. Silika gel yang memiliki gugus silanol bebas dan gugus siloksan diketahui mampu mengadsorpsi ion logam keras, seperti Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , dan Fe^{3+} (Jansen, 1992). Meskipun demikian, kemampuan gugus silanol mengikat ion logam relatif kecil, sehingga kurang efektif bila digunakan sebagai adsorben logam alkali dan alkali tanah. Oleh karena itu, untuk meningkatkan efektivitasnya silika gel perlu dimodifikasi. Misalnya dengan mengikatkan gugus sulfonat pada silika gel. Modifikasi sulfonat ini akan memperbanyak sisi aktif permukaan silika gel yang berupa gugus O-. Berdasarkan prinsip HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*) dari Pearson (1963), gugus O- merupakan basa keras. Oleh karena itu, adsorben ini lebih mampu mengikat logam yang bersifat sebagai asam-asam keras seperti Mg(II).

Kajian kinetika adsorpsi Mg(II) dilakukan untuk mengetahui tetapan laju reaksi dan besarnya perubahan energi bebas Gibbs berdasarkan metode kinetika Langmuir-Hinshelwood (LH).

METODE PENELITIAN

Kajian kinetika adsorpsi Mg(II) oleh silika sulfonat dilakukan melalui empat langkah kerja berikut.

1. Pencucian silika gel.

Silika gel berturut-turut dicuci dengan HNO_3 20%, larutan NaCl 0,5M, akuabides, aseton, dan dietil eter. Silika gel hasil pencucian kemudian dioven selama 4 jam pada temperature 150°C .

2. Pengikatan gugus epoksi pada silika gel.

Pengikatan gugus epoksi pada silika gel dilakukan dengan cara mereaksikan silika gel dengan γ -GPS dengan konsentrasi 10%. Campuran ini divakumkan pada tekanan 0 milibar sampai gelembung udara hilang. Selanjutnya campuran dipanaskan pada temperatur 90°C dengan penangas air selama 30 menit. Padatan yang diperoleh dicuci dengan akuabides, kemudian aseton, dan dikeringkan. Padatan yang dihasilkan ini disebut Si-Ep.

3. Pengikatan gugus sulfonat pada silika gel.

Pengikatan gugus sulfonat pada silika gel teraktivasi dilakukan dengan mencampurkan Si-Ep dengan garam mononatrium asam 4-amino-5-hidroksi-2,7-naftalenadisulfonat dalam larutan natrium bikarbonat. Reaksi dilangsungkan selama 20 jam. Padatan disaring dan berturut-turut dicuci dengan akuabides, aseton, dan dietil eter. Residu yang diperoleh disebut sebagai adsorben.

4. Kinetika Adsorpsi

Adsorben dicampur dengan larutan Mg(II), digojok menggunakan *shaker* dengan variasi

waktu, yaitu 5 menit, 10 menit, 20 menit, 30 menit, dan 60 menit. Campuran disaring dan filtrat yang diperoleh dianalisis dengan spektroskopi serapan atom.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Adsorpsi merupakan proses akumulasi sejumlah molekul (senyawa, ion, maupun atom) yang terjadi pada batas antara dua fasa. Dua fasa itu bisa antara fasa cair dengan fasa cair, fasa gas dengan fasa cair, fasa gas dengan fasa padat, atau fasa cair dengan fasa padat.

Data adsorpsi secara eksperimental dapat dijelaskan dengan isotherm Langmuir (Oscik, 1982). Menurut Shaw (1983) isotherm adsorpsi Langmuir hanya dapat diterapkan jika ada asumsi bahwa adsorpsi hanya berlangsung satu lapis (monolayer), adsorpsi terlokalisasi, dan panas adsorpsi tidak tergantung pada lapisan permukaan. Jika adsorpsi mengikuti isotherm adsorpsi Langmuir, maka akan mengikuti persamaan yang ditunjukkan oleh persamaan (1) berikut.

$$\frac{C_M}{m} = \frac{1}{bK} + \frac{C_M}{b} \quad (1)$$

Dengan:

- m (mol/g) = jumlah logam yang teradsorpsi untuk tiap adsorben,
- K = konstanta kesetimbangan adsorpsi,
- C_M = konsentrasi larutan di dalam adsorbat saat kesetimbangan, dan
- b = Kapasitas adsorpsi (mol/g).

Jika dibuat grafik C_M/m versus C_M dapat ditentukan harga b dan harga K .

Untuk reaksi permukaan unimolekular, menurut Langmuir-Hinshelwood berlaku persamaan (2) berikut (Jin, dkk., 1996).

$$\ln \frac{C_O}{C_M} + K = \frac{k_1 t}{(C_O - C_M)} \quad (2)$$

Dengan,

k_1 = konstanta laju adsorpsi order 1 (menit-1)

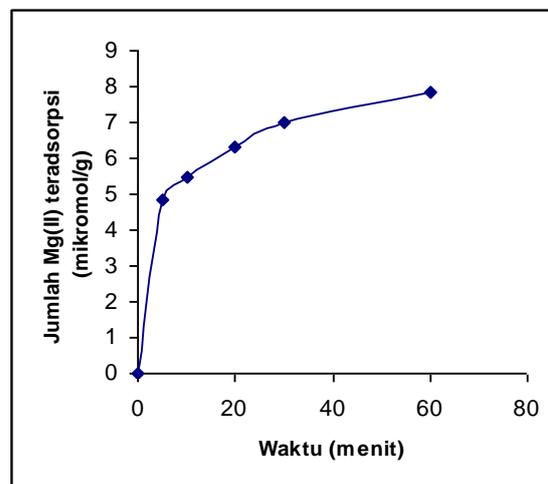
K = konstanta Langmuir

C_M = konsentrasi logam dalam larutan,

t = waktu (menit), dan

C_O = konsentrasi awal logam.

Kinetika adsorpsi dikaji dengan menentukan tetapan laju adsorpsi yang didasarkan pada data pengaruh waktu terhadap jumlah Mg(II) yang teradsorpsi oleh silika sulfonat. Kurva hubungan antara jumlah Mg(II) yang teradsorpsi pada berbagai waktu kontak disajikan dalam Gambar 1.



Gambar 1. Kurva pengaruh waktu terhadap jumlah Mg(II) yang teradsorpsi oleh silika sulfonat.

Dari Gambar 1. terlihat bahwa pada 5 menit pertama, reaksi adsorpsi berlangsung sangat cepat dan pada menit berikutnya kecepatan reaksi adsorpsi cenderung lebih lambat daripada yang pertama. Pada $t = 60$ menit, reaksi adsorpsi dianggap konstan. Artinya, diperkirakan setelah $t = 60$ menit ini terjadi reaksi kesetimbangan antara reaksi adsorpsi dan reaksi desorpsi. Dari

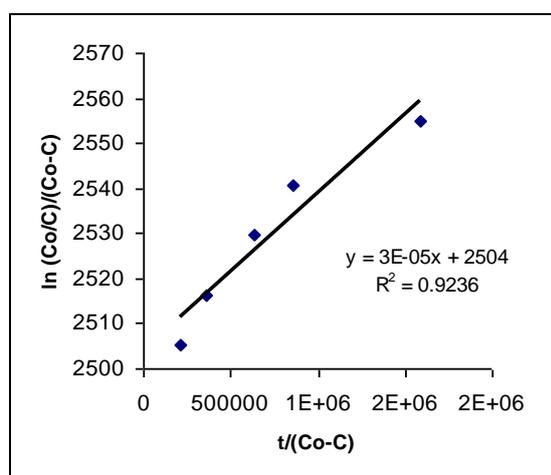
asumsi ini dapat ditentukan berapa konsentrasi Mg(II) pada saat kesetimbangan.

Tetapan laju adsorpsi ditentukan menggunakan persamaan (2), yaitu persamaan LH dengan C_0 adalah konsentrasi awal logam dan C_a adalah konsentrasi logam pada saat kesetimbangan. Dari hasil penelitian diperoleh data seperti disajikan dalam Tabel 1 berikut.

Tabel 1. Pengaruh waktu terhadap adsorpsi Mg(II).

t (menit)	C_0 ($10^{-4}M$)	C_{kst} ($10^{-4}M$)	C_{ads} ($10^{-6}mol/g$)
5	4,1132	3,87	4,824
10	4,1132	3,84	5,493
20	4,1132	3,80	6,328
30	4,1132	3,76	6,997
60	4,1132	3,72	7,833

Dari data yang diperoleh pada Tabel 1 dapat dibuat kurva hubungan antara $\ln\left(\frac{C_0}{C_0 - C}\right)$ versus $\frac{t}{(C_0 - C)}$ sehingga diperoleh Gambar 2 berikut.



Gambar 2. Kurva untuk menentukan konstanta laju reaksi.

Berdasarkan Gambar 2 diperoleh konstanta laju adsorpsi Mg(II) pada silika sulfonat sebesar 3×10^{-5} menit⁻¹, dan intersep (K) sebesar $2,504 \times 10^3$.

Energi yang terlibat dalam proses adsorpsi tidak dapat ditentukan secara langsung melalui eksperimen (Stumm dan Morgan, 1996). Energi bebas standar adsorpsi dinyatakan dengan persamaan (3).

$$\Delta G = Ze\phi + \Phi \quad (3)$$

Diketahui, $Ze\phi$ adalah energi elektrostatis, Φ adalah energi ikatan kimia, dan ΔG adalah perubahan energi bebas Gibbs.

Energi kimia berasal dari energi yang dilepaskan saat gugus fungsional yang berperan sebagai situs aktif berikatan secara kimia dengan ion logam yang teradsorpsi. Energi elektrostatis merupakan energi yang dibebaskan oleh interaksi elektrostatis logam dengan adsorben dan merupakan sumbangan adsorpsi fisika. Pada kenyataannya, adsorpsi kimia selalu berlangsung bersama-sama dalam suatu sistem.

Jika reaksi adsorpsi dipandang sebagai reaksi kesetimbangan maka pada keadaan kesetimbangan ΔG berharga nol sehingga energi adsorpsi dirumuskan dalam persamaan (4).

$$E = -\Delta G^\circ = RT \ln K \quad (4)$$

Diketahui E adalah energi adsorpsi, ΔG° adalah perubahan energi bebas Gibbs standar, R adalah tetapan gas umum ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), dan T adalah temperatur (K). Dengan memasukkan harga K pada persamaan (4) dapat ditentukan nilai perubahan energi bebas Gibbs untuk adsorpsi Mg(II) pada silika sulfonat, yaitu sebesar $19,3886 \text{ Jmol}^{-1}$.

Pada umumnya adsorpsi diklasifikasikan dalam dua kategori, yaitu adsorpsi fisika (*physisorption*) dan adsorpsi kimia (*chemisorption*). Menurut Adamson (1990), adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia dibedakan berdasarkan energi adsorpsi, reversibilitas, dan ketebalan lapisan

adsorben. Adsorpsi kimia terjadi bila besarnya energi adsorpsi lebih dari 20,9 kJ/mol. Dari hasil penelitian ini diperoleh bahwa energi yang terjadi pada pengikatan Mg(II) pada silika sulfonat sebesar 19,3886 J/mol, berarti ikatan yang terbentuk merupakan ikatan fisika atau jenis adsorpsi fisika (*physisorption*).

KESIMPULAN

Dari pembahasan di atas dapat disimpulkan bahwa kajian kinetika adsorpsi Mg(II) pada silika sulfonat memberikan tetapan laju reaksi sebesar 3×10^{-5} per menit. Dari nilai perubahan energi bebas Gibbs adsorpsi standar yaitu sebesar 19,3886 J/mol menunjukkan bahwa adsorpsi berlangsung melalui interaksi fisik.

DAFTAR PUSTAKA

- Adamson, A.W., 1990, *Physical Chemistry of Surface*, Fifth edition, John Wiley & sons, Inc., New York.
- Jansen, K., 1992, *Zeolit Crystal Growth and The Structure on an Atomic Scale*, Disertasi, Den Haag.
- Jin, X., G.W.Bailey, Y.S.Yu, and A.T. Lynch, 1996, *Kinetics of Single and Multiple Ion Sorption Processes on Humic Substances*, Soil Sciences, 161 (8), 509-519.
- Oscik, J., 1982, *Adsorption*, John Wiley & Sons, New York.
- Pearson, R.G., 1963, *Hard and Soft Acids and Bases*, **J. Am. Chem. Soc.**, Vol. 85. No. 22, 3533-3539.
- Shaw, P.J., 1983, *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth & Co, Ltd., New York.
- Stumm, W., and Morgan, J.J., 1996, *Aquatic Chemistry*, John Wiley and Sons, New York.