

ADSORPSI KADMIUM(II) PADA BAHAN HIBRIDA TIOL-SILIKA DARI ABU SEKAM PADI

Sriyanti, Choiril Azmiyawati dan Taslimah

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Diponegoro, Semarang

ABSTRAK

Bahan hibrida tiol-silika telah dibuat dengan mengimobilisasikan 3-merkaptopropiltrimetoksisilan ke dalam silika melalui metode sol-gel. 3-Merkaptopropil-trimetoksisilan ditambahkan ke dalam larutan natrium silikat, kemudian diasamkan dengan HCl 6M hingga pH: 7. Larutan natrium silikat dihasilkan dari ekstraksi abu sekam padi dengan larutan natrium hidroksida mendidih. Model isoterm adsorpsi Langmuir digunakan untuk memperkirakan kapasitas dan energi adsorpsi kadmium(II). Dilakukan pula adsorpsi pada berbagai pH untuk mendapatkan kondisi yang sesuai untuk adsorpsi selektif ion logam yang dipelajari.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa Cd(II) teradsorpsi lebih tinggi pada bahan hibrida tiol-silika (SG-MPTS) dibandingkan pada silika gel tanpa gugus tiol dengan kapasitas adsorpsi berturut-turut (b : 0,0208 mol/g) dan (b = 0,0156 mol/g). Dari energi adsorpsi yang terlibat (25, 545 kJ/mol dan 27,422 kJ/mol), adsorpsi Cd(II) pada kedua adsorben dapat dikategorikan sebagai adsorpsi kimia. Untuk kedua adsorben, adsorpsi Cd(II) paling efektif pada $3 < \text{pH} < 8$.

Kata kunci: adsorpsi, Cd(II), silika gel, hibrida tiol-silika

ADSORPTION OF CADMIUM(II) ON THIOL-SILICA HYBRID FROM RICE HULL ASH

ABSTRACT

Thiol-silica hybrid have been prepared by immobilization of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane in silica through sol-gel method. Preparation of silica gel modified by thiol group was carried out by adding 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and hydrochloride acid solution to the sodium silicate solution resulted from extraction of rice hull ash with boiled sodium hydroxide solution. Adsorption isotherm model proposed by Langmuir was utilized in estimating adsorption capacity and the energy involved in the metal ion adsorption. In this work, a series of adsorption experiment was performed at many different pH values, in order to obtain an appropriate condition for selective adsorption of the metal ion investigated.

The result showed that the cadmium(II) was adsorbed higher on silica modified by thiol (SG-MPTS) than on silica unmodified with adsorption capacity (b : 0.0208 mol/g and b = 0.0156 mol/g) respectively. Adsorption Cd(II) on both adsorbents were involved chemically interaction with energy adsorption 25.545 kJ/mol on SG-MPTS and 27.422 kJ/mol on silica gel. For both adsorbents, Cd(II) was adsorbed effectively on $3 < \text{pH} < 8$.

Key words: adsorption, Cd(II), silica gel, thiol-silica hybrid

PENDAHULUAN

Adsorpsi secara umum didefinisikan sebagai akumulasi sejumlah molekul, ion atau atom yang terjadi pada batas antara dua fasa (Alberty, 1987). Fenomena permukaan ini terjadi karena gaya-gaya yang tidak seimbang pada batas antara dua fasa yang menyebabkan perubahan konsentrasi molekul, ion atau atom pada antar fasa tersebut. Proses ini dapat terjadi sebagai proses fisika yang melibatkan gaya van der Waals dan ikatan hidrogen yang selanjutnya dikenal sebagai adsorpsi fisik (fisisorpsi),

maupun proses yang melibatkan pembentukan senyawa kimia yang dikenal dengan adsorpsi kimia (kimisorpsi) (Oscik, 1982).

Saat ini telah banyak ditemukan bahan baru yang mempunyai kegunaan sebagai adsorben, di samping untuk berbagai keperluan lain. Untuk bahan jenis anorganik, misalnya, telah banyak disintesis senyawa oksida logam dengan karakteristik tertentu seperti zeolit mesopori, lempung terpillar, silika gel, dan lain-lain yang dapat digunakan selain sebagai adsorben juga untuk katalis, penukar ion, dan lain-lain.

Penggunaan bahan-bahan anorganik seperti di atas relatif lebih menguntungkan dibanding bahan organik karena kestabilan yang tinggi terhadap mekanik, temperatur dan pada berbagai kondisi keasaman. Di antara bahan anorganik di atas, silika gel merupakan bahan yang banyak digunakan. Bahan tersebut memiliki kelebihan dalam hal kestabilan kimia terhadap sifat asam atau basa, jika dibandingkan dengan bahan lain seperti zeolit. Silika gel dapat disintesis melalui proses sol-gel dengan melakukan kondensasi larutan natrium silikat dalam suasana asam.

Ion logam kadmium(II) merupakan ion logam berat yang berpotensi sebagai polutan bagi lingkungan perairan sehingga perlu diupayakan untuk menurunkan/mengurangi kadarnya. Menurut Pearson (Shriver, 1990), ion Cd(II) adalah asam lunak sehingga lebih suka berinteraksi dengan basa lunak. Adsorpsi dengan berbagai padatan baik alam maupun sintetik merupakan metode sederhana yang sering digunakan. Silika gel merupakan padatan anorganik yang banyak digunakan karena mempunyai kestabilan termal dan mekanik yang cukup tinggi dan relatif tidak mengembang dalam pelarut organik; akan tetapi gugus fungsional yang dimiliki (silanol –Si-OH dan siloksan Si-O-Si) tidak cukup efektif untuk berinteraksi dengan ion logam Cd(II). Untuk meningkatkan efektivitas dan selektivitasnya perlu ditambahkan senyawa dengan gugus aktif yang bersifat basa lunak yaitu –SH (tiol) melalui teknik enkapsulasi sol-gel. Pada proses sol-gel penambahan bahan aktif dilakukan pada saat pembentukan padatan maka digunakan 3-merkaptopropil-trimetoksisilan, yang selain mempunyai gugus aktif –SH juga mempunyai gugus alkoksisilan yang mendukung proses enkapsulasi.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat yang digunakan

Bahan yang digunakan terdiri dari: sekam padi yang diambil dari daerah Klaten, Jawa Tengah, Natrium hidroksida Pelet, Asam Klorida,

Kadmium klorida monohidrat dari Merck dan 3-merkaptopropiltrimetoksisilan dari Sigma.

Peralatan utama yang digunakan adalah: lumpang porselen, ayakan 200 mesh, furnace, oven, spektrofotometer Shimadzu FTIR-8201 PC (lab. Kimia Organik FMIPA UGM) dan Spektrofotometer serapan atom model Hitachi Z-8000 (Lab. Kimia Analitik FMIPA UNDIP).

Pembuatan larutan natrium silikat

Larutan natrium silikat dibuat dari abu sekam padi yang diambil dari daerah Klaten, Jawa Tengah. Mula-mula sekam padi dikeringkan di bawah matahari dan dibersihkan dari kotoran-kotoran pengikut seperti daun-daun padi, pasir dan kerikil. Selanjutnya dipanaskan di atas kompor hingga membentuk arang yang berwarna hitam. Arang dimasukkan ke dalam cawan porselen untuk selanjutnya dipanaskan dalam tungku pemanas (*furnace*) selama 6 jam dengan temperatur 600°C. Abu yang dihasilkan digerus kemudian diayak hingga lolos ayakan 200 mesh.

Selanjutnya dilakukan ekstraksi silika menggunakan larutan NaOH mendidih (Kalapathy, 2000) dengan cara sebagai berikut: Dibuat larutan NaOH 1 N dari NaOH pelet yang ada. Enampuluh mililiter larutan NaOH 1 N ditambahkan ke dalam abu sekam, kemudian dididihkan sambil diaduk. Setelah dingin disaring, dan residu ditambah lagi dengan 60 mL larutan NaOH 1N dan kembali dididihkan. Setelah dingin, disaring dan filtratnya disatukan dengan filtrat pertama sebagai larutan natrium silikat dan disimpan dalam botol plastik.

Pembuatan silika gel dan bahan hibrida tiol-silika

Larutan natrium silikat yang berasal dari 10 g abu sekam ditambah dengan HCl 6 N bertetes-tetes, sambil diaduk hingga terbentuk gel berwarna putih. Untuk pembuatan hibrida tiol-silika, sebelum penambahan HCl, ditambahkan terlebih dahulu 1,2 mL 3-merkaptopropil-trimetoksisilan. Gel yang terbentuk ditambah aquades, kemudian dipanaskan 80°C selama 18

jam. Setelah dingin dicuci dengan air hingga air bekas pencucinya bersifat netral. Padatan yang terbentuk dikeringkan 80°C selama 9 jam, selanjutnya digerus dan diayak hingga lolos ayakan 200 mesh. Padatan ini yang selanjutnya dikarakterisasi menggunakan Spektroskopi FTIR dan digunakan untuk mengadsorpsi kadmium(II) dalam medium air.

Kajian adsorpsi Cd(II) pada hibrida tiol-silika (SG-MPTS)

I. Pengaruh konsentrasi awal ion logam

Sebanyak 10 mL larutan ion logam Cd(II) dengan variasi konsentrasi: 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400 dan 500 mg/L, masing-masing diinteraksikan dengan 100 mg adsorben SG dan SG-MPTS selama 30 menit kemudian disaring. Konsentrasi ion logam yang tersisa dalam larutan ditentukan dengan AAS, dan jumlah ion logam yang teradsorpsi dihitung dari selisih jumlah logam sebelum dan sesudah adsorpsi.

II. Pengaruh pH adsorbat terhadap adsorpsi

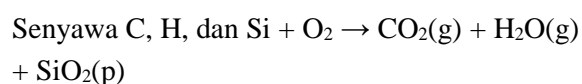
Untuk mengetahui pengaruh pH larutan terhadap adsorpsi, maka dibuat suatu seri larutan Cd(II) dengan pH: 1-9, masing-masing 100 mg/L. Sepuluh mililiter larutan logam pada masing-masing pH diinteraksikan dengan 100 mg adsorben SG-MPTS dan SG selama 30 menit dengan pengocokan kemudian disaring. Konsentrasi ion logam yang tersisa dalam larutan ditentukan dengan AAS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

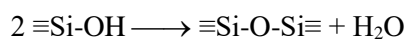
Adsorben silika gel dan bahan hibrida tiol-silika

Menurut Kalapathy dkk. (2000), abu sekam padi mempunyai kandungan silika yang cukup tinggi (>60%), sehingga cukup potensial untuk digunakan sebagai sumber silika pada sintesis bahan berbasis silika seperti silika gel.

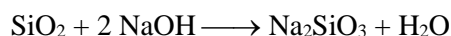
Pada pengabuan sekam padi kemungkinan terjadi reaksi berikut (Nuryono, dkk., 2004):



Dimungkinkan juga terjadi kondensasi gugus silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) seperti penjelasan Iler (1979):



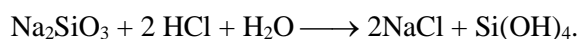
Pada ekstraksi silika dari abu sekam hingga terbentuk larutan natrium silikat mengikuti reaksi sebagai berikut (Scott, 1993):



Larutan natrium silikat yang dihasilkan berupa cairan tidak berwarna yang agak kental yang selanjutnya digunakan sebagai prekursor pembuatan silika gel dan silika gel-MPTS.

Larutan natrium silikat hasil dari metode di atas, selanjutnya ditambah dengan asam klorida 6 N bertetes-tetes sambil diaduk hingga terbentuk gel. Sebelum penambahan asam, larutan natrium silikat ada dalam keadaan basa dengan dengan pH sekitar 12; sedangkan terbentuknya gel terjadi mulai pH 9 dan dihentikan pada pH 7. Setelah pH 7, penambahan asam terlihat tidak begitu berpengaruh pada pembentukan gel, bahkan ada kecenderungan bahwa gel yang terbentuk akan larut kembali. Selanjutnya gel yang terbentuk dipanaskan 80°C selama 18 jam; dilanjutkan pencucian dengan aquades berulang-ulang hingga pHnya mendekati netral. Silika gel yang terbentuk dikeringkan dengan pemanasan 80°C selama 9 jam.

Reaksi antara asam klorida dengan natrium silikat akan menghasilkan asam silikat (Scott, 1993):



Asam silikat bebas akan membentuk dimer, trimer dan selanjutnya sampai terbentuk polimer asam silikat. Agregat polimer akan bergabung membentuk bola polimer yang disebut *primary silica particle*. *Primary silica particle* pada ukuran tertentu akan mengalami kondensasi membentuk fasa padatan yang disebut alkogel. Alkogel yang didiamkan akan mengalami sinerisis dan pelepasan NaCl sehingga dihasilkan gel kaku yang disebut hidrogel. Setelah dicuci dan dikeringkan seperti proses di

adsorbat hanya teradsorpsi pada situs aktif dan tidak terjadi interaksi antar adsorbat, sehingga yang terbentuk adalah lapisan adsorpsi monomolekuler di mana jumlah molekul yang teradsorpsi tidak akan melebihi jumlah situs aktif. Model ini dapat dinyatakan dalam persamaan:

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

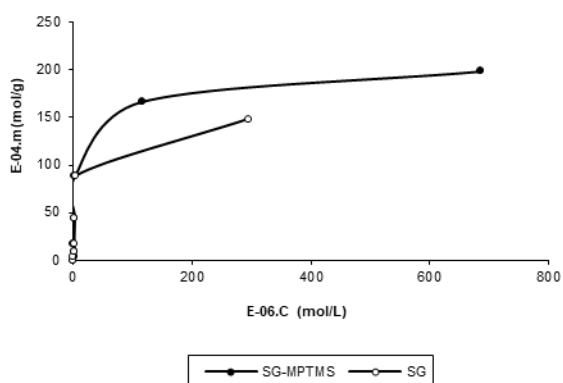
di mana b adalah kapasitas adsorpsi dan K adalah tetapan adsorpsi. Bentuk linear dari persamaan ini adalah:

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

sehingga kapasitas adsorpsi dapat diperoleh dari harga intersep dan slope kurva linear 1/m vs. 1/C atau C/m vs. C. Energi total adsorpsi selanjutnya dapat diperkirakan dari harga tetapan adsorpsi K:

$$E = -R T \ln K$$

Gambar 2. menunjukkan kurva isoterm adsorpsi kadmium(II) pada adsorben SG maupun SG-MPTS. Dari gambar 2. di atas dapat diamati bahwa kurva isoterm adsorpsi Cd(II) pada adsorben silika gel berada di bawah adsorben silika gel-MPTS. Hal tersebut menunjukkan bahwa kemampuan adsorben SG-MPTS dalam mengadsorpsi Cd(II) lebih tinggi dibandingkan dengan kemampuan adsorben SG. Nilai kapasitas adsorpsi yang diolah dari kurva regresi linear C/M vesus C, membuktikan hal tersebut. Tabel 1 menampilkan nilai kapasitas dan energi adsorpsi dari kedua adsorben.



Gambar 2. Kurva Isoterm adsorpsi Cd(II) pada adsorben silika gel dan silikagel-MPTS

Tabel 1. Kapasitas adsorpsi dan energi adsorpsi Cd(II) pada adsorben SG-MPTS dan SG.

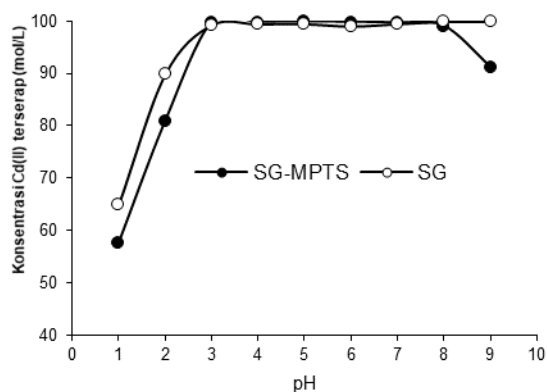
Adsorben	Kapasitas Adsorpsi, b mol/g	Tetapan Kesetimbangan adsorpsi, K	Energi Adsorpsi (kJ/mol)
SG-MPTS	0,0208	30.048,077	25,545
SG	0,0156	64.102,564	27,422

Mengacu pada pemikiran Adamson (1990), bahwa adsorpsi kimia melibatkan energi adsorpsi minimal 20,92 kJ/mol, maka dapat disimpulkan bahwa adsorpsi Cd(II) baik pada SG-MPTS maupun pada SG melibatkan interaksi kimia. Mendukung penjelasan sebelumnya, kemungkinan Cd(II) teradsorpsi pada SG-MPTS melalui interaksi asam lunak-basa lunak aturan HSAB Pearson, sedangkan pada adsorben SG kemungkinan melibatkan jembatan hidrogen karena Cd(II) ada dalam bentuk hidrat $[Cd(H_2O)_n]^{2+}$. Kemungkinan lain, karena permukaan SG didominasi oleh gugus -OH dari silanol, tidak menutup kemungkinan adanya pertukaran kation antara H^+ dengan Cd^{2+} .

b. Pengaruh pH

Untuk mengetahui besarnya pengaruh pH larutan terhadap kemampuan adsorpsi oleh suatu adsorben, dilakukan adsorpsi dengan konsentrasi ion logam tetap pada berbagai variasi pH. Untuk adsorpsi ion Cd(II) dilakukan pada range pH: 1-9. Jika melihat harga konstanta hasil kali kelarutan (K_{sp}) $Cd(OH)_2$ yang sebesar $5,9 \times 10^{-15}$, maka dengan konsentrasi Cd(II) sebesar 100 mg/L maka Cd(II) akan mengendap sebagai $Cd(OH)_2$ pada pH: 8,411. Fakta di lapangan menunjukkan pada pH: 9 sudah mulai timbul endapan putih, sehingga variasi pH dihentikan pada pH: 9.

Besarnya adsorpsi Cd(II) baik untuk adsorben SG-MPTS maupun dengan SG pada berbagai nilai pH ditampilkan pada gambar 3.



Gambar 3. Adsorpsi Cd(II) pada berbagai pH

Dari gambar 3. terlihat bahwa pada pH: 3-8, adsorpsi Cd(II) pada kedua adsorben mempunyai pola yang sama. Besarnya adsorpsi pada pH: 9, sulit dibedakan dengan pengendapan hidroksidanya. Pada pH: 1-2, adsorpsi Cd(II) pada silika gel lebih tinggi dibanding adsorpsi Cd(II) pada SG-MPTS. Pada pH rendah, kemungkinan gugus aktif $-SH$ maupun $-OH$ dalam keadaan terprotonasi (ada kompetisi dengan H^+), sehingga menurunkan adsorpsi. Sementara, jika dugaan bahwa adsorpsi Cd(II) pada gugus aktif $-OH$ benar melalui jembatan hidrogen maupun pertukaran kation, maka fakta di atas bahwa adsorpsi Cd(II) pada SG dalam pH: 1-2, lebih tinggi dibanding adsorpsi pada SG-MPTS mendukung perkiraan di atas.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Natrium silikat sebagai prekursor pada pembuatan silika gel (SG) dan bahan hibrida tiol-silika (SG-MPTS) dapat dibuat dari abu sekam padi.
2. Imobilisasi gugus $-SH$ (tiol) pada silika gel dapat dilakukan melalui proses enkapsulasi sol-gel, yaitu penambahan gugus aktif dilakukan bersamaan dengan pembentukan padatan melalui fasa sol-gel.
3. Adsorpsi Cd(II) pada adsorben SG-MPTS memberikan kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi ($b = 0,0208$ mol/g) dibandingkan pada silika gel ($b = 0,0156$ mol/g).

4. Dari kisaran energi yang terlibat dalam adsorpsi (25-28 kJ/mol), adsorpsi Cd(II) baik pada adsorben SG-MPTS maupun Silika gel dapat dikategorikan sebagai adsorpsi kimia.

5. Baik SG-MPTS maupun Silika gel efektif menadsorpsi Cd(II) pada kisaran $3 < pH < 8$.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Dirjen Dikti melalui Program Penelitian Dosen Muda yang telah membantu dalam pendanaan penelitian dan kepada Bapak Drs. Gunawan, M.Si yang telah membantu pada pengukuran menggunakan AAS.

DAFTAR PUSTAKA

- Alberty, R.A., and F. Daniel, 1987, *Physical Chemistry*, 5th ed., SI Version, John Wiley & Sons, Inc., Belmont, California.
- Oscik, J., 1982, *Adsorption*, Ellis Horwood Limited, Chichester
- Shriver, D.F., Atkins, P.W. dan Langford, C.H., 1990, *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford
- Kalpathy, U., A. Proctor and J. Shultz, 2000, A Simple Method For Production of Pure Silica From Rice Hull Ash, *Biores. Tech.* 73, 257-262
- Nuryono, 2004, Effect of NaOH Concentration On Destruction of rice Husk Ash With Wet Technique, *Proceeding Seminar Nasional Hasil Penelitian MIPA 2004, FMIPA Undip*, Semarang
- Iler, R.K., 1979, *Silica Gels and Powder*, dalam Iler, R.K. (Ed), *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York
- Scott, R.P.W., 1993, *Silika Gel and Bonded Phases: Their Production, Properties and Use in LC*, John Wiley & Sons, Toronto
- Cestari, A.R., E.F.S. Vieira, J.A. Simoni, C. Airoldi, 2000, Thermochemical Investigation on the Adsorption of Some Divalent Cations on Modified Silicas Obtained from Sol-gel Process, *Thermochimica Acta*, 348, 25-31
- Silverstein, R. M., G. C. Bassler and T. C. Morrill, 1991, *Spectrometric Identification*

of Organic Compound, 5th ed, John Wiley & Sons, Inc., New York

Hamdan, H., 1992, "Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization and Modification," Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur

Sastrohamidjojo, H., 1992, Spektroskopi Inframerah, Liberty, Yogyakarta

William, D. H. and I. Fleming, 1989, Spectroscopy Methods in Organic Chemistry, edisi keempat, McGraw-Hill Publishing Company Ltd., London

Adamson, A.W., 1990, Physical Chemistry of Surfaces, edisi kelima, John Wiley & Son, Toronto