

THERMODYNAMIC OF Mg(II), Cd(II), AND Ni(II) ADSORPTION ON SULFONIC MODIFIED SILICA GEL

Termodinamika Adsorpsi Mg(II), Cd(II) dan Ni(II) Pada Silika Gel Termodifikasi Sulfonat

Choiril Azmiyawati¹, Narsito², Nuryono^{2*}

¹ Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
University of Diponegoro, Semarang, Indonesia

² Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Gadjah Mada University, Yogyakarta, Indonesia

Received 17 February 2005; Accepted 24 february 2005

ABSTRACT

Silica gel modified with 4-amino-5-hydroxy-2,7-naphtalenedisulphonate (SG-SO₃⁻) has been applied for adsorption of Mg(II), Cd(II), and Ni(II) in aqueous medium. In addition, three thermodynamic parameters i.e. capacity, adsorption constant and energy of adsorption were calculated.

Adsorption was conducted in a batch system and metal ion remaining in the solution was determined by atomic adsorption spectrophotometry (AAS). The amount of adsorbed metal ions was calculated from the difference of metal ion concentration before and after interaction. Adsorption parameters i.e. capacity (n^s_2), constant (b), and energy (E) of adsorption were calculated using the equation of Langmuir isotherm.

Results showed that n^s_2 for Mg(II), Cd(II), and Ni(II) on the adsorbent were 4.67×10^{-4} , 1.19×10^{-4} , and $0.13 \times 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$, respectively. The values of b for Mg(II), Cd(II), and Ni(II) were 49.35×10^5 , 173.46×10^5 , and $181.12 \times 10^5 \text{ g}^{-1}$, respectively. Furthermore, it was found that E for all metal ion investigated was in the range of 26-30 kJ/mol, indicating the involvement of chemical adsorption.

Keywords: adsorption, selectivity, silica gel, modification.

PENDAHULUAN

Beberapa logam bersifat toksik dan berbahaya bagi kesehatan sekalipun pada konsentrasi rendah. Adsorpsi merupakan salah satu teknik yang digunakan untuk penghilangan logam tersebut. Tuntutan saat ini adalah bagaimana mendapatkan material adsorben murah, efektif dan dapat digunakan secara berulang (reusable). Beberapa hasil penelitian tentang penggunaan berbagai adsorben untuk ion logam berat telah dilaporkan. Maquleria dkk. [1] telah melaporkan hasil kajian adsorpsi Cu, Zn, Cd, Pb, dan Fe pada gelas dengan porositas terkontrol yang telah terimobilisasikan dengan cyanobacteria. Jin dkk. [2] melaporkan kajian kinetika adsorpsi ion logam berat (Cr, Pb, Cu, Ag, Cd, Co) pada senyawa humat. Tanah diatomit, salah satu sumber daya alam yang mempunyai kelimbahan tinggi di Indonesia, telah dicoba sebagai adsorben alternatif untuk beberapa ion logam berat. Nuryono dkk. [3] melaporkan kemampuan tanah diatomit dan efek perlakuan dengan pemanasan terhadap adsorpsi Cr(III) dan Cd(II) dalam larutan.

Selain beberapa adsorben di atas, silika gel juga merupakan salah satu bahan adsorben yang

banyak digunakan karena mempunyai beberapa kelebihan antara lain sangat iner, hidrofilik, dan biaya sintesis rendah. Di samping itu, bahan ini mempunyai kestabilan termal dan mekanik cukup tinggi, relatif tidak mengembang dalam pelarut organik jika dibandingkan dengan padatan polimer organik. Kelemahan penggunaan silika gel adalah rendahnya efektivitas dan selektivitas permukaan dalam berinteraksi dengan ion logam berat sehingga silika gel tidak mampu berfungsi sebagai adsorben yang efektif untuk ion logam berat. Hal ini terjadi karena situs aktif yang ada hanya berupa gugus okso (O-Si-O) atau hidoksi (-Si-OH) [4].

Secara umum dapat disimpulkan bahwa di samping porositas, keberadaan situs aktif sangat penting agar adsorben memiliki efektivitas dan selektivitas tinggi. Oleh karena itu, perlu dilakukan pengikatan (imobilisasi) gugus fungsional ke dalam padatan pendukung, sehingga padatan pendukung memiliki situs aktif. Silika gel yang telah terimobilisasi gugus fungsional telah banyak digunakan di berbagai bidang seperti kromatografi (pertukaran ion, pasangan ion, dan afinitas), biosensing, biokatalis, dan reaktor enzim [5].

* Corresponding author.
Email address : nuryono00000@yahoo.com

Modifikasi silika gel dengan senyawa organik melibatkan ikatan kimia untuk adsorpsi ion logam telah banyak diteliti. Ghoul dkk. [6] mengikatkan gugus polietilen dalam silikagel untuk adsorpsi logam Pb(II), Zn(II), Cd(II) dan Ni(II). Tokman dkk. [7] memodifikasi gugus amina dari 3-aminopropiltrimetoksisilan pada silikagel melalui reaksi dalam media metanol. Adsorben yang dihasilkan digunakan untuk bahan ekstraksi fasa padat ion Bi(II), Pb(II) dan Ni(II). Fahmiati dkk. [8] melaporkan sintesis adsorben silika gel yang termodifikasi dengan 3-merkaptio-1,2,4-triazol yang dilakukan melalui senyawa penghubung glisidoksi-propiltrimetoksi-silan dan berlangsung dalam media air. Hasil yang diperoleh kemudian digunakan untuk mengadsorpsi Mg(II), Cd(II) dan Ni(II).

Dalam tulisan ini dilaporkan penggunaan silika gel yang termodifikasi dengan 4-amino-5-hidroksi-2,7-naftalen-disulfonat untuk kajian termodinamika adsorpsi ion Mg(II), Ni(II) dan Cd(II). Termodinamika adsorpsi dievaluasi berdasarkan nilai beberapa parameter (kapasitas, tetapan adsorpsi, dan energi) yang ditentukan dengan model adsorpsi isothermal Langmuir.

METODE PENELITIAN

Bahan

Dalam penelitian ini digunakan silika gel termodifikasi sulfonat yang disintesis di laboratorium dengan mengacu pada prosedur yang digunakan oleh Fahmiati dkk. [8]. Sebagai sumber ion logam digunakan kadmium (II) klorida monohidrat ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), magnesium (II) klorida (MgCl_2), dan nikel (II) klorida heksahidrat ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) yang semuanya dibeli dari Merck tanpa mengalami pemurnian.

Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi sejumlah peralatan khusus seperti pengaduk magnetik (corning stirrer PC-353), pH meter (Hanna model HI 9214, Jepang), pengocok (Retsch), dan Spektrometer serapan atom (SSA) (Perkin Elmer model 3110).

Prosedur Kerja

Dalam penelitian ini proses adsorpsi dilakukan dengan sistem *batch*. Sebanyak 0,05 gram adsorben ditambah dengan 10 mL larutan Mg(II) dengan konsentrasi bervariasi, yaitu 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, dan 400 ppm. Campuran digojok dengan *shaker* selama 2 jam, kemudian dibiarkan selama 24 jam untuk mencapai kesetimbangan. Campuran disentrifus

dan filtrat dianalisis dengan SSA untuk menentukan Mg(II) yang tertinggal dalam larutan. Mg(II) yang teradsorpsi oleh adsorben dapat dihitung berdasarkan perbedaan jumlah mol mula-mula ion Mg(II) dikurangi jumlah mol ion Mg(II) dalam larutan setelah proses adsorpsi. Cara yang sama dilakukan untuk larutan ion logam Cd(II) dan Ni(II).

HASIL DAN PEMBAHASAN

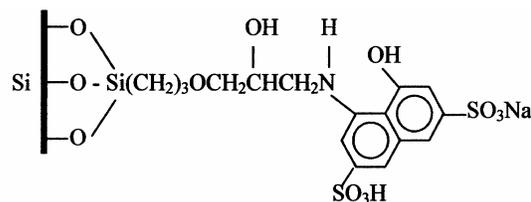
Berdasarkan reaksi yang dituliskan oleh Fahmiati [8], adsorben SG-SO₃H memiliki struktur kimia seperti disajikan dalam Gambar 1. Hasil adsorpsi ion logam dalam adsorben silika gel termodifikasi gugus sulfonat (SG-SO₃H) disajikan dalam kurva hubungan antara jumlah logam teradsorpsi dengan konsentrasi ion logam dalam keadaan setimbang (Gambar 2).

Jika mengacu pada pengelompokan jenis adsorpsi menurut Brunauer dalam Adamson [9], dari Gambar 2 terlihat bahwa adsorpsi ke tiga ion logam pada SG-SO₃⁻ termasuk tipe I (model Langmuir). Pada C₂ rendah nilai n^s₂ meningkat sampai mencapai keadaan di mana peningkatan C₂ tidak meningkatkan nilai n^s₂. Dengan kata lain, adsorben telah mencapai keadaan jenuh. Untuk kurva Cd(II) terlihat adsorpsi belum mencapai keadaan jenuh pada kondisi yang dikaji (konsentrasi awal 400 ppm). Karena adsorpsi merupakan proses stoikiometri maka dengan massa atom Cd yang besar mengakibatkan jumlah mol logam itu menjadi kecil dan adsorpsi belum mencapai jenuh. Walaupun demikian, sangat diyakini apabila konsentrasi Cd(II) ditingkatkan maka akan diperoleh pola kurva sesuai dengan model Langmuir.

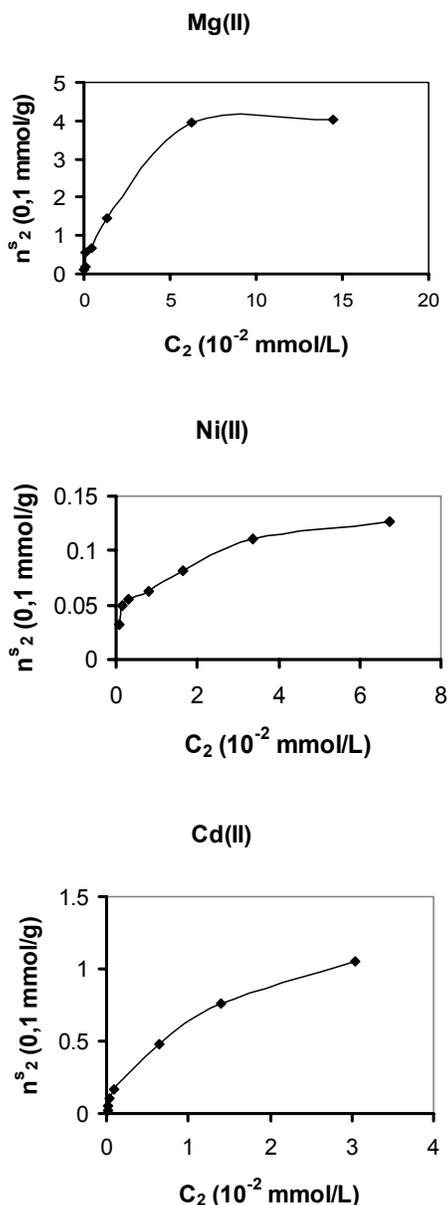
Proses adsorpsi dapat dinyatakan dengan model larutan dua dimensi yang menyatakan konsentrasi permukaan dengan fraksi mol, *N*, dan dapat dituliskan dengan persamaan sebagai berikut [9]:



di mana A, B-Ads, A-Ads, dan B masing-masing adalah adsorbat dalam larutan (*N*₂), solven yang teradsorpsi (*N*^s₁), adsorbat yang teradsorpsi (*N*^s₂), dan solven dalam larutan (*N*₁).



Gambar 1 Struktur kimia adsorben SG-SO₃H



Gambar 2 Kurva jumlah logam teradsorpsi, n^s_2 (mmol/g) lawan konsentrasi ion logam setelah mencapai kesetimbangan, C_2 (mmol/L)

Tetapan kesetimbangan untuk proses tersebut dapat dituliskan

$$K = \frac{N_2^s a_1}{N_1^s a_2} \tag{2}$$

dengan a_1 dan a_2 melambangkan aktivitas solven dan adsorbat dalam larutan dan aktivitas solven sedangkan adsorbat dalam lapisan adsorben (teradsorpsi) diberikan masing-masing oleh fraksi mol N_1^s dan N_2^s . Jika proses terbatas pada larutan encer maka a_1 menjadi konstan dan $b = K/a_1$, $N_1^s + N_2^s = 1$ sehingga Persamaan 2 menjadi

$$N_2^s = \frac{ba_2}{1+ba_2} \tag{3}$$

Mengingat $n^s_2 = N_2^s/n^s$, di mana n^s adalah jumlah mol situs adsorpsi per gram adsorben, Persamaan (2) dapat juga dituliskan

$$n^s_2 = \frac{n^s ba_2}{1+ba_2} \tag{4}$$

Dengan mengganti a_2 dengan C_2 pada konsentrasi rendah, n^s_2 akan sebanding dengan C_2 dengan slop $n^s b$. Pada kosentrasi cukup tinggi, n^s_2 mendekati nilai batas n^s . Jadi n^s merupakan ukuran kapasitas adsorben dan b intensitas adsorpsi yang sebanding dengan tetapan kesetimbangan K . Dua tetapan itu dapat ditentukan dengan mengubah Persamaan (3) menjadi

$$\frac{C_2}{n^s_2} = \frac{1}{n^s b} + \frac{C_2}{n^s} \tag{5}$$

Plot C_2/n^s_2 lawan C_2 memberikan garis lurus dengan slop $1/n^s$ dan intersep $1/n^s b$. Apabila dari data dalam Gambar 1 dibuat grafik diperoleh garis dengan persamaan $C_2/n^s_2 = 0,0434 + 2141,8C_2$; $C_2/n^s_2 = 0,0485 + 8412,8C_2$; dan $C_2/n^s_2 = 0,4178 + 75672C_2$, berturut-turut untuk Mg(II), Cd(II), dan Ni(II)). Dari persamaan garis lurus tersebut dapat ditentukan nilai n^s dan b dan disajikan dalam Tabel 1.

Apabila dalam larutan encer disamsumsikan $a_1 = 1$ maka $K = b$ dan besarnya energi yang dihasilkan/ dilepaskan apabila satu mol ion logam teradsorpsi dalam adsorben yang dinyatakan dengan penurunan energi bebas Gibbs standar, ΔG^0 , dapat dihitung menggunakan persamaan berikut ini.

$$E = - \Delta G^0 = RT \ln b \tag{6}$$

Tabel 1 Nilai beberapa parameter termodinamika adsorpsi ion logam Mg(II), Ni(II), dan Cd(II) pada SG-SO₃⁻

Ion Logam	r^2	n^s (10^4 mol/g)	b (10^3 g ⁻¹)	E (kJ/mol)
Mg(II)	0,9778	4,67	49,35	27,0
Cd(II)	0,9622	1,19	173,46	30,1
Ni(II)	0,9738	0,13	181,12	30,2

Diketahui bahwa R adalah tetapan gas umum ($8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) dan T merupakan temperatur (K). Hasil perhitungan diperoleh nilai beberapa besaran termodinamika sebagaimana tersaji pada Tabel 1.

Model adsorpsi Langmuir terjadi apabila adsorbat berinteraksi secara kimia dan membentuk lapisan tunggal (*monolayer*) dengan adsorben. Mengacu hal tersebut, dalam kasus adsorpsi yang dikaji ini dapat diprediksikan bahwa hanya terdapat satu jenis situs aktif dalam adsorben yang berperan utama, yaitu gugus sulfonat. Gugus ini dikenal sebagai basa lemah (mengikat H^+ secara lemah) atau termasuk ligan kelompok keras maka adsorpsi ion logam diduga terjadi melalui pertukaran ion.



di mana q^+ melambangkan kation lawan (*counter cation*) dari gugus sulfonat pada adsorben yang dapat berupa proton atau ion alkali, bergantung pada jenis bahan yang digunakan. Jadi untuk proses pertukaran ion, Persamaan (2) dapat dituliskan menjadi:

$$K = \frac{N_M^s (C_q)^2}{(N_q^s)^2 C_M} \quad (8)$$

Dari Persamaan (8) terlihat bahwa adsorpsi yang melibatkan mekanisme pertukaran ion, tetapan kesetimbangan bergantung pada konsentrasi kation lawan, C_q .

Jika dilihat dari Tabel 1, dapat dilihat bahwa kapasitas adsorpsi Mg(II) paling tinggi dibanding dua ion logam yang lain dan kapasitas untuk ion logam Cd(II) lebih tinggi daripada untuk Ni(II). Artinya, adsorben lebih mampu menampung Mg(II) lebih banyak daripada dua ion logam yang lain dan adsorben lebih mampu menampung ion Cd(II) lebih besar daripada Ni(II). Hal ini diduga disebabkan oleh faktor kekuatan kation dalam mempolarisasi anion/kutub negatif (*polarizing power*) yang dipengaruhi oleh ukuran dan keberadaan orbital d dalam ion logam. Mg(II) tidak menggunakan orbital d dalam berikatan dengan anion dan memiliki jejari ion 71 pm (untuk bilangan koordinasi 4) sedangkan Ni(II) memiliki orbital d yang dapat berperan dalam ikatan dan jejari 69 pm [10].

Kedua ion logam itu memiliki ukuran hampir sama tetapi keberadaan orbital d dalam Ni(II) mengakibatkan kekuatan mempolarisasi lebih besar. Dalam larutan Ni(II) lebih cenderung mempolarisasi molekul air membentuk kompleks akuo yang menjadikan spesies berukuran besar dan stabil. Hal ini berakibat jumlah ion Ni(II) yang

berinteraksi dengan adsorben menjadi lebih sedikit. Dengan kata lain, tidak semua kation lawan pada gugus $-\text{SO}_3^-$ tertukar semua sehingga kapasitas adsorben terhadap ion itu menjadi rendah. Sebaliknya untuk Mg(II) yang tidak melibatkan orbital d tidak mampu membentuk kompleks stabil dengan molekul air. Apabila berinteraksi dengan adsorben, Mg(II) dapat dengan mudah melepaskan molekul air terhidratnya dan ukuran spesies yang berinteraksi menjadi kecil dan mampu menukar kation lawan dalam jumlah banyak. Dengan kata lain, kapasitas adsorben terhadap ion Mg(II) menjadi tinggi.

Jika dibandingkan dengan Ni(II), Cd(II) juga memiliki orbital d tetapi jejari ion lebih besar (92 pm) sehingga kekuatan mempolarisasinya lebih rendah. Hal ini berakibat ikatan dengan molekul air terhidrat tidak sekuat pada Ni(II). Jadi, ketika berinteraksi dengan adsorben molekul air terhidrat mudah lepas, ukuran spesies ion lebih kecil dan jumlah yang tertampung dalam permukaan adsorben menjadi lebih banyak; kapasitas menjadi lebih tinggi.

Sebagaimana telah disebutkan di bagian depan, kedua tetapan b dan n^s_2 itu memiliki makna berbeda. Nilai b mengacu pada ukuran seberapa banyak kapasitas adsorben mengadsorpsi adsorbat, sedangkan nilai b sebanding dengan nilai K yang merupakan ukuran kekuatan interaksi adsorbat dengan adsorben. Dari Tabel 1 dapat ditunjukkan bahwa urutan nilai b pada proses adsorpsi untuk ketiga ion logam adalah Ni(II) > Cd(II) > Mg(II) dan kebalikan dengan urutan untuk nilai n^s_2 . Fenomena di atas nampaknya juga dapat diterangkan menggunakan faktor yang sama dengan yang digunakan untuk menjelaskan urutan nilai n^s_2 , yaitu kekuatan mempolarisasi. Mg(II) yang memiliki kekuatan mempolarisasi paling rendah akan bersifat sebagai asam keras dan cenderung membentuk ikatan ionik dengan basa keras seperti gugus $-\text{SO}_3^-$. Ikatan ionik dalam media polar seperti air akan mudah putus dan menjadi lemah. Hal ini ditunjukkan oleh nilai b atau energi, E , yang rendah. Fenomena sebaliknya terjadi pada Ni(II) yang memiliki kekuatan mempolarisasi paling tinggi.

Dari Tabel 1 terlihat bahwa energi adsorpsi berkisar antara 27,0 – 30,2 kJ/mol untuk ketiga ion logam yang diteliti. Data ini memperkuat dugaan bahwa adsorpsi berlangsung melalui mekanisme pertukaran kation (satu jenis kemisorpsi). Menurut Adamson [9], adsorpsi dimasukkan dalam kategori kemisorpsi apabila besarnya energi adsorpsi lebih dari 20,9 kJ/mol.

KESIMPULAN

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa urutan kapasitas adsorpsi ion logam pada silika gel yang termodifikasi gugus sulfonat adalah $Mg(II) > Cd(II) > Ni(II)$. Hal ini kebalikan dengan data tetapan adsorpsi yang memberikan urutan $Mg(II) < Cd(II) < Ni(II)$. Berdasarkan nilai energi adsorpsi dapat disimpulkan bahwa adsorpsi ion logam pada adsorben yang diteliti termasuk kategori kemisorpsi. Walaupun demikian, masih perlu adanya kajian untuk menentukan jenis interaksi yang terlibat dalam proses adsorpsi itu.

DAFTAR PUSTAKA

1. Maquleira A., Elmahadi H.A.M., dan R. Puchades, 1994, *Anal. Chem.*, 66, 3632-3638
2. Jin, X., G.W. Bailey, Y.S. Yu, dan A.T. Lynch, 1996, *Soil Science*, 161(8), 509-520
3. Nuryono, E.S. Kunarti, dan Narsito, 2000, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, III(2), 41 –51
4. Scott, R.P.W., 1993, *Silica Gel and Bonded Phases: Their Production, Properties and Use in LC*, John Wiley & Sons, Toronto
5. Price, P.M., Clark, J.H., and Macquarrie, D.J., 2000, *J. Chem. Dalton Trans.*, 101-110
6. Ghoul, M., Bacquet, M., dan Morcellet, M., 2003, *Water Research*, 37, 729-734
7. Tokman, N., Akman, S., dan Ozcan, M., 2003, *Talanta*, 59, 201-205
8. Fahmiati, Nuryono dan Narsito, 2004, *Alchemy*, 3(2) 22-28
9. Adamson, A. W., 1990, *Physical Chemistry of Surface*, Fifth edition, John Wiley & sons, Inc., New York, pp 609, 423-424
10. Huheey, J.E., Keiter, E.A., dan Keiter, R.L., 1990, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed., Harper Collins College Publishers, New York, pp. 114-117