

A KINETIC STUDY OF ALUMINIUM(III) AND CHROMIUM(III) ADSORPTION BY SILICA GEL *Chaetoceros calcitrans* BIOMASS IMMOBILIZED ON SILICA GEL

*Kinetika Adsorpsi Ion Logam Aluminium(iii) dan Kromium(iii) oleh Biomassa
chaetoceros calcitrans yang Terimobilisasi pada Silika Gel*

INDAH RAYA

Chemistry Dept. Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Hasanuddin Univ. Ujung Pandang
NARSITO, BAMBANG RUSDIARSO

Chemistry Dept. Fac. of Mathematics and Natural Sciences, GMU Yogyakarta

ABSTRACT

The kinetics of aluminium(III) and chromium(III) adsorption in an adsorbent prepared by immobilization of *Chaetoceros calcitrans* biomass on silica gel has been investigated. The functional groups which were probable involved in the adsorption processes also identified.

Experimentally, the adsorption was conducted by column and batch method. In this work atomic adsorption spectrophotometric techniques was applied indirectly to determine the of the metal ion adsorbed, and infra red spectroscopic technique was used for the identification of functional groups present in the adsorbent. The study included two parts of experiment, i.e. 1) the determination of rate of adsorption and 2) the determination of capacity and energy of adsorption.

Results showed that the Al(III) and Cr(III) adsorption data fit quite well with non linear kinetics model proposed by Langmuir-Hinshelwood giving a first order rate constant, (k_1) of $8.65 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for Al(III) and $9.92 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ for Cr(III) when the immobilized biomass used as the adsorbent in agreement with the activation energy calculation giving values of 1.184 kcal/mole for Al(III) and 1.877 kcal/mole for Cr (III). It was concluded that the adsorption of Al(III) and Cr(III) on *Chaetoceros calcitrans* immobilized and free *Chaetoceros calcitrans* adsorbents, may be classified as chemical adsorption, involving enthalpy of adsorption in the range of 6-17 kcal/mole. And the infra red spectroscopic data indicated that the functional groups i.e.: carboxylate (-COO⁻), hydroxyl (-OH) silanol (Si-OH), siloxil (Si-O-Si) and amine (NH₂) are present in free *Chaetoceros calcitrans* biomass and silanol (Si-OH), siloxil (Si-O-Si), hydroxyl (-OH) and C-H methylene (-CH₂) are present in immobilized biomass *Chaetoceros calcitrans*, while only siloxil (Si-O-Si) and silanol (Si-OH) in silica gel.

Key words: Immobilized, Chemical adsorption, functional groups.

PENDAHULUAN

Seiring dengan kemajuan teknologi, pembangunan dalam bidang industri semakin meningkat pula. Pada awalnya pembangunan di bidang industri bertujuan memberikan kemudahan bagi manusia melalui produknya. Peningkatan di bidang industri dibarengi pula dengan peningkatan penggunaan logam berat. Logam berat banyak digunakan dalam industri karena memiliki sifat antara lain dapat mengatarkan listrik dan panas dan dapat membentuk logam paduan (*alloy*) dengan logam lain. Beberapa diantara logam-logam berat (logam esensial berfungsi membantu proses fisiologis makhluk hidup [3]. Kenyataannya logam berat tidak hanya memberikan manfaat, namun juga telah banyak menimbulkan pencemaran dengan resiko yang sangat mengkhawatirkan bagi makhluk hidup.

Mengingat faktor resiko yang ditimbulkan oleh pencemaran logam berat, maka pengambilan ion-ion logam dari lingkungan baik yang bersifat toksik maupun yang mempunyai nilai ekonomi tinggi, penting untuk segera dilakukan. Beberapa metode telah dilakukan untuk pengambilan logam dari lingkungan perairan, misalnya yang umum digunakan, pengendapan logam berat sebagai hidroksida logam. Namun logam-logam seperti: Hg, Cd dan Pb tidak dapat mengendap dengan sempurna. Kekurangan ini dapat diatasi dengan menggunakan teknik elektrodeposisi, akan tetapi teknik yang mutakhir ini menjadi mahal karena membutuhkan peralatan relatif mahal dan sistem monitoring yang terus menerus [6]. Dalam dasawarsa ini pemanfaatan biomassa untuk pengambilan logam dari lingkungan telah banyak dilakukan. Penelitian difokuskan untuk mengidentifikasi spesies mikroba yang

dapat digunakan untuk menyerap logam dari lingkungan perairan.

Kemampuan beberapa spesies alga mengikat logam dari larutan telah banyak dipelajari, dan terbukti bahwa alga sangat efektif mengikat ion logam [10]. Pengikatan ion logam pada biomassa alga tidak bergantung pada aktivitas metabolik, namun pengikatan berlangsung pada permukaan sel. Pasa lapisan permukaan sel alga terdapat situs-situs yang bermuatan berlawanan dengan logam, sehingga interaksinya merupakan interaksi pasif [5]. Jika demikian, maka proses pengikatan logam oleh alga berlangsung sangat cepat [9]. Penggunaan alga mempunyai kelemahan karena mudah terdegradasi oleh mikrobia lain dan mempunyai ukuran sangat kecil sehingga sukar dikemas pada kolom adsorpsi. Untuk mengatasi kelemahan-kelemahan tersebut, dilakukan immobilisasi terhadap alga pada matriks silika gel. Pada penelitian ini dilakukan immobilisasi terhadap biomassa alga *Chaetoceros calcitrans* pada matriks silika gel. Alga hasil immobilisasi tersebut digunakan untuk menyerap ion-ion logam Cr(III) dan Al(III) dari larutannya.

EKSPERIMEN

Kultur alga *Chaetoceros calcitrans*

Spesies alga *Chaetoceros calcitrans* diisolasi dari alam, yang diperoleh dari Balai Budidaya Air Payau (BBAP) Jepara, dikulturkan dalam skala laboratorium selama kurang lebih 8 hari. Hasil kultur disentrifuge untuk memperoleh biomassa. Biomassa yang diperoleh di-*resuspended* dalam larutan 0,12 M HCl, diagitasi selama kurang lebih 20 menit, dan disentrifuge untuk memisahkannya dengan larutan HCl. Prosedur ini diulangi sebanyak dua kali, kemudian dilanjutkan dengan pencucian dengan akuabides. Terakhir disentrifuge dan dikeringkan dengan *freeze dryer* selama kurang lebih 24 jam, untuk memperoleh biomassa kering yang siap digunakan [2].

Immobilisasi alga *Chaetoceros calcitrans* pada silika gel

Alga *Chaetoceros calcitrans* kering sebanyak 160 mg dicampur dengan 2 gram silika gel E'Merck (mesh 60-100), campuran tersebut setelah homogen dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 2 jam. Selanjutnya dibasahi dengan air kira-kira 2-5 ml, dan dikeringkan dalam oven pada suhu

yang sama. Perlakuan *wetting* (pembasahan) ini dilakukan sebanyak dua kali, dengan tujuan untuk memaksimalkan kontak antara permukaan silika gel dan alga, dengan demikian efisiensi immobilisasi akan bertambah [2]. Briket silika-alga dipecah-pecahkan menggunakan spatula tanduk dan diayak, sehingga diperoleh partikel seperti keadaan semula.

Proses adsorpsi

Proses adsorpsi dilakukan dengan dua metode, yakni: metode *kolom* dan metode *batch*. Metode kolom digunakan untuk adsorben silika gel dan *Chaetoceros calcitrans* terimmobilisasi dan metode *batch* khusus untuk adsorben *Chaetoceros calcitrans* tanpa immobilisasi.

Setiap wadah (kolom dengan diameter 8 mm dan tabung) terlebih dahulu dibilas dengan HCl 0,12 M. Kolom *dipacking* dengan adsorben 0,5 gr, selanjutnya kolom dialiri 100 ml larutan ion logam Cr(III). Effluen dianalisis dengan spektrometer serapan atom (AAS). Hal yang sama dilakukan terhadap ion logam Al(III). Untuk sistem *batch*, wadah yang telah berisi adsorben ditambahkan larutan ion logam Cr(III) dengan memvariasi variabel sesuai dengan parameter yang dikaji, selanjutnya dikocok dan disentrifuge untuk memisahkan filtrat dan endapan. Filtrat dianalisis dengan AAS. Parameter yang dikaji meliputi pengaruh a) waktu b) konsentrasi dan c) suhu.

Identifikasi gugus fungsional adsorben

Untuk menentukan/mengklarifikasi gugus fungsional ketiga adsorben; *Chaetoceros c.*, silika gel dan *Chaetoceros c.* terimmobilisasi, dilakukan analisis dengan spektroskopi infra merah.

Sebanyak ± 1 mg sampel masing-masing adsorben dibuat pelet menggunakan KBr kering sebanyak ± 300 mg, hasil pelet masing-masing adsorben selanjutnya dianalisis menggunakan spektroskopi infra merah (Shimadzu model FTIR-8201P).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kinetika adsorpsi

Gambar 1(a) dan 1(b) menyajikan hasil percobaan tentang pengaruh waktu terhadap adsorpsi Cr(III) dan Al(III) pada adsorben *Chaetoceros c.* terimmobilisasi dan silika gel

dengan metode kolom yang menggunakan persamaan,

$$F = V/t \quad (1)$$

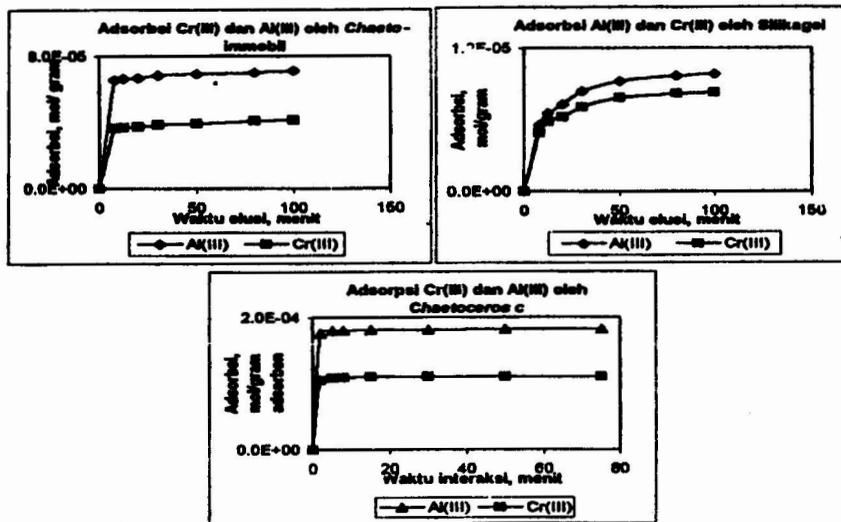
dimana F=flow (laju alir, ml/menit), V=volume (ml) dan taktu (menit). Gambar 1(c) menyajikan hasil percobaan pengaruh waktu terhadap adsorpsi Al(III) dan Cr(III) dengan menggunakan metode batch.

Gambar 1 memperlihatkan bahwa adsorpsi Al(III) dan Cr(III) pada adsorben *Chaetoceros c.* immobilisasi dan silika gel mencapai kesetimbangan setelah 80 menit, sedangkan adsorpsi Cr(III) dan Al(III) pada adsorben *Chaetoceros c.* mencapai kesetimbangan setelah 15 menit.

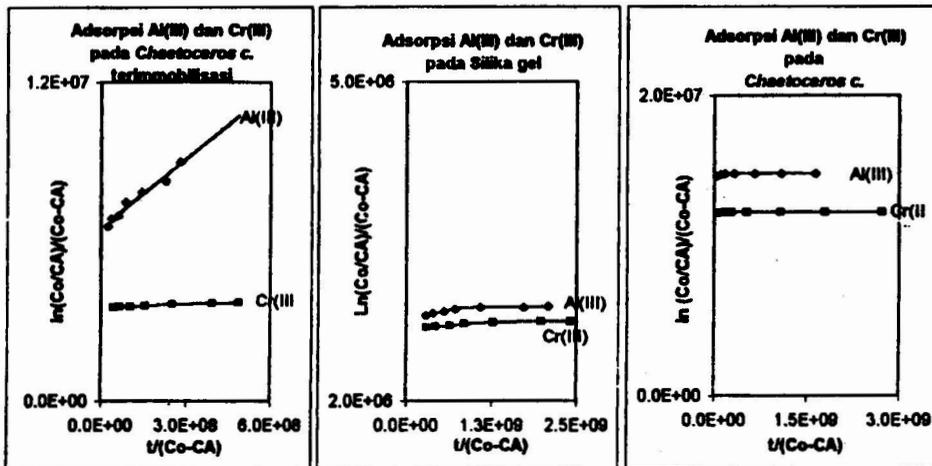
Menggunakan persamaan kinetika Langmuir-Hinshelwood (LH) [4] yakni,

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_A}\right) + K = \frac{k_1 t}{C_0 - C_A} \quad (2)$$

maka K dan k_1 dapat diperoleh dengan mendenakan $[\ln(C_0/C_A)]/(C_0-C_A)$ terhadap $t/(C_0-C_A)$ yang diilustrasikan pada Gambar 2 dan hasilnya dirangkum pada Tabel 1. K dan k_1 berturut-turut merupakan konstanta kesetimbangan dan konstanta laju untuk adsorpsi ion-ion logam (Cr(III) dan Al(III) oleh biomassa *Chaetoceros c.* terimmobilisasi pada silika gel sebagai pembanding.



Gambar 1. Plot pengaruh waktu interaksi terhadap adsorpsi Al (III) dan Cr (III).



Gambar 2. Plot Langmuir-Hinshelwood ion logam Al (III) dan Cr (III).

Tabel 1. Harga parameter Langmuir-Hinshelwood ion logam Al(III) dan Cr(III)

Adsorben	Ion logam	Parameter Langmuir-Hinshelwood	
		Konstanta kesetimbangan (K)	Konstanta laju (k ₁), menit
<i>Chaetoceros c.</i> terimmobilisasi	Al(III)	6,52.10 ⁶	895.10 ⁻⁵
	Cr(III)	3,25.10 ⁶	99,2.10 ⁻⁵
Silika gel	Al(III)	2,81.10 ⁶	4,16.10 ⁻⁵
	Cr(III)	2,70.10 ⁶	2,59.10 ⁻⁵
<i>Chaetoceros c.</i>	Al(III)	14,7.10 ⁶	6,93.10 ⁻⁵
	Cr(III)	12,2.10 ⁶	2,36.10 ⁻⁵

Nilai K dan k₁ dalam Tabel 1 yang positif menandakan bahwa adsorpsi Cr(III) dan Al(III) pada ketiga adsorben terjadi dan cukup berarti [7], selain itu data tersebut menunjukkan pula bahwa untuk ketiga adsorben yang dipelajari, adsorpsi Al(III) berlangsung lebih cepat daripada adsorpsi Cr(III). Menurut konsep HSAB dari Pearson (dalam [1], 1993), ion logam Cr(III) maupun Al(III) digolongkan dalam asam keras (*hard acid*), sehingga keduanya dibedakan lagi berdasarkan jejari ionnya. Menurut Klopman Cr(III) dan Al(III) mempunyai ukuran masing-masing 1,45 Å⁰ dan 1,33 Å⁰ (Klopman dalam [7]), dengan demikian Al(III) mempunyai kekuatan sifat asam lebih tinggi daripada Cr(III). Jika mekanisme adsorpsi dominan melalui cara pembentukan kompleks, maka dapat diduga peluang Al(III) untuk teradsorpsi lebih besar dibandingkan dengan Cr(III), karena lebih besarnya gaya tarik inti Al(III) daripada Cr(III) terhadap ligan (situs aktif biomassa ataupun silika gel). Kenyataan tersebut bersesuaian dengan besarnya energi aktivasi masing-masing logam, sebagaimana tertera pada Tabel 2, berikut ini.

Tabel 2. Harga energi aktivasi (Ea) untuk ion logam Al(III) dan Cr(III)

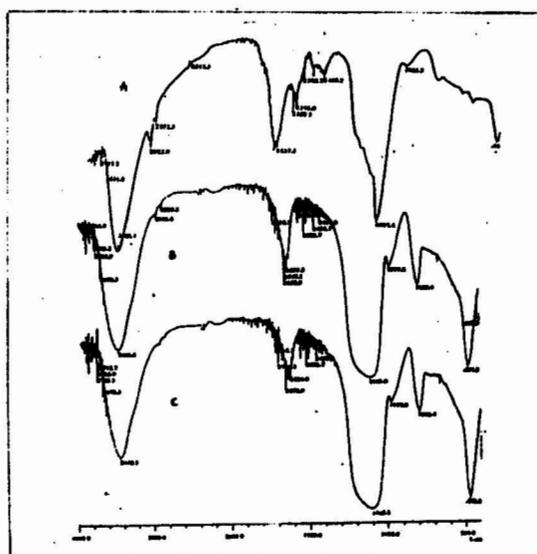
Adsorben	Energi aktivasi (Ea), kj/mol	
	Al(III)	Cr(III)
<i>Chaetoceros c.</i> terimmobilisasi	1,184	1,877
Silika gel	2,489	2,804
<i>Chaetoceros c.</i>	0,289	0,389

Dari hasil perhitungan diperoleh energi aktivasi (Ea) dengan urutan sebagai berikut: Ea *Chaetoceros c.* > Ea *Chaetoceros c. immobil* > Ea silika gel. Hal ini dapat dipahami karena konsentrasi alga pada adsorben biomassa *Chaetoceros c.* lebih besar sehingga diharapkan mempunyai konsentrasi situs-situs aktif yang lebih banyak

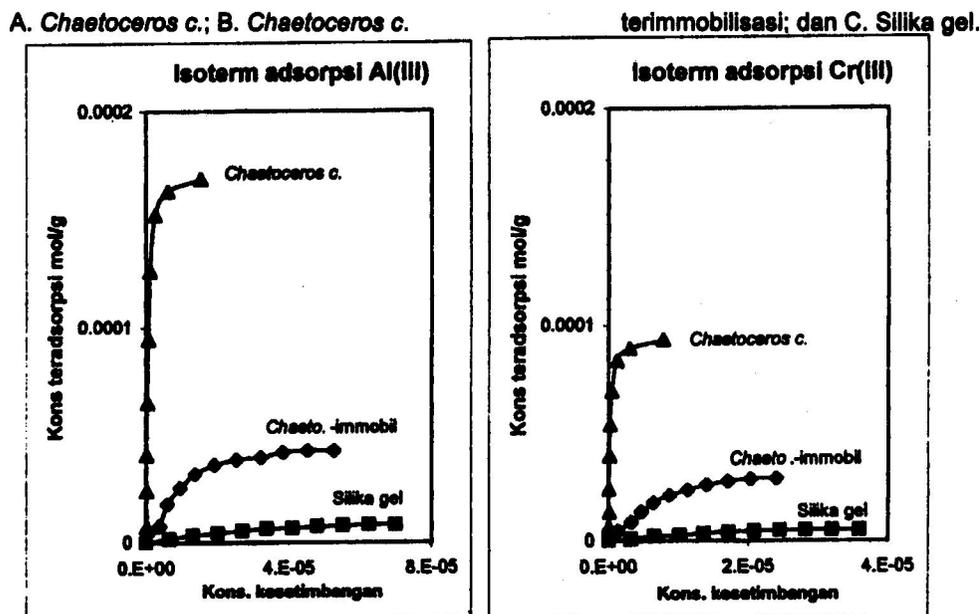
pula daripada dua adsorben lainnya. Hal ini dapat menyebabkan interaksi kimia yang terjadi menjadi lebih banyak, akibatnya energi yang dibutuhkan secara signifikan menjadi lebih kecil. Ini berarti adsorpsi pada *Chaetoceros c.* lebih cepat dibandingkan dengan *Chaetoceros c. immobil* maupun silika gel. Jika Ea Al(III) diperbandingkan dengan Ea Cr(III) nampak bahwa Ea Al(III) < Ea Cr(III) untuk ketiga adsorben yang dipelajari, hasil ini menunjukkan adsorpsi Al(III) lebih cepat dibandingkan dengan Cr(III). Fakta tersebut bersesuaian dengan hasil yang diperoleh pada kajian pengaruh waktu interaksi.

Identifikasi gugus fungsional adsorben dengan spektroskopi infra merah (IR)

Identifikasi gugus fungsional yang terdapat pada ketiga adsorben yang dipelajari penting untuk memperkirakan interaksinya dengan ion-ion logam Cr(III) dan Al(III). Berdasarkan hasil identifikasi gugus fungsional ketiga adsorben yang disajikan pada Gambar 3, diduga bahwa biomassa *Chaetoceros c.* memiliki gugus fungsional: 1) Gugus hidroksil (-OH) dari polisakarida, silanol (Si-OH) dan dari karboksilat (-COOH), 2) gugus C=O (-CONH-) yang berasal dari protein, 3) gugus C=O karboksil pada -COOH, 4) gugus siloksil (Si-O) dari silika, dan 5) gugus -NH. Demikian pula pada *Chaetoceros c. terimmobilisasi* memiliki gugus yang sama dengan *Chaetoceros c.* kecuali gugus -NH yang tidak nampak lagi. Sedangkan silika gel hanya memiliki gugus: 1) silanol (-Si-OH) dan 2) siloksan (-Si-O-Si-).



Gambar 3. Spektra infra merah:



Gambar 4. Isoterm adsorpsi Al (III) dan Cr (III)

Jika ketiga adsorben yang dipelajari diperbandingkan daya serapnya terhadap Al(III) maupun Cr(III), maka tertinggi dan tercepat pada adsorben *Chaetoceros c.* daripada *Chaetoceros c.* terimmobilisasi dan silika gel. Hal ini dapat dipahami karena konsentrasi biomassa alga pada adsorben *Chaetoceros c.* lebih besar dibandingkan *Chaetoceros c.* terimmobilisasi maupun silika gel, dengan demikian adsorben *Chaetoceros c.* diharapkan mempunyai konsentrasi situs-situs aktif yang juga lebih banyak untuk dapat melakukan interaksi secara kimia.

Berdasarkan hasil identifikasi gugus fungsional yang menunjukkan keberadaan gugus-gugus yang potensial untuk melakukan interaksi kimia, maka sangat beralasan untuk menduga terjadinya adsorpsi kimia pada proses adsorpsi ion logam Cr(III) dan Al(III) oleh ketiga adsorben yang dipelajari.

Isoterm adsorpsi

Berdasarkan kajian isoterm adsorpsi yang disajikan pada Gambar 4, nampak bahwa isoterm adsorpsi, baik Al(III) maupun Cr(III) oleh ketiga adsorben secara keseluruhan mengikuti kecenderungan isoterm adsorpsi Langmuir.

Pengaruh immobilisasi terhadap kemampuan adsorpsi biomassa, secara kuantitatif dapat ditentukan berdasarkan kajian kapasitas adsorpsi yang dihitung berdasarkan mol per gram biomassa *Chaetoceros c.* Hasil perhitungan dapat dilihat pada Tabel 3. Harga r yang mendekati 1 di

samping menunjukkan kesesuaian penggunaan isoterm Langmuir, juga menunjukkan adsorpsi berlangsung secara lapis tunggal. Hal ini berarti adsorpsi yang berlangsung adalah adsorpsi kimia [8]

Tabel 3. Harga parameter Langmuir yang dihitung berdasarkan mol per gram biomassa

Adsorben	Ion logam	Parameter Langmuir		r
		K	n_m	
<i>Chaetoceros c.</i> terimmobilisasi	Al(III)	$7,215 \cdot 10^8$	$10,3 \cdot 10^{-7}$	0,963
	Cr(III)	$24,42 \cdot 10^8$	$7,47 \cdot 10^{-7}$	0,986
<i>Chaetoceros c.</i>	Al(III)	$8,016 \cdot 10^8$	$1,92 \cdot 10^{-7}$	0,972
	Cr(III)	$33,8 \cdot 10^8$	$0,389 \cdot 10^{-7}$	0,995

Dari hasil perhitungan yang tertera pada Tabel 4, terlihat bahwa kapasitas adsorpsi (n_m) biomassa hasil immobilisasi dibandingkan biomassa tanpa immobilisasi, meningkat sekitar 5,38 kali untuk Al(III) dan 19,15 kali untuk Cr(III).

Energi adsorpsi

Dalam menentukan jenis adsorpsi yang terjadi, energi-energi adsorpsi (ΔG), (ΔH) merupakan parameter yang juga dapat dijadikan tolok ukur. Jika penentuan jenis adsorpsi didasarkan pada perubahan entalpi (ΔH) yang terjadi, maka dengan menggunakan persamaan (3) berikut ini:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

harga ΔH dapat diperoleh dari slop pengaruh $\ln K$ terhadap $1/T$, hasilnya disajikan dalam Tabel 3. Menurut Adamson (1990) jika $-(\Delta H) > 10$ kJ/mol, maka dapat digolongkan sebagai adsorpsi kimia dan jika $-(\Delta H) < 10$ kJ/mol merupakan adsorpsi fisika.

Tabel 4. Harga entalpi (ΔH) untuk ion logam Al(III) dan Cr(III)

Adsorben	Entalpi ($-\Delta H$), kJ/mol	
	Al(III)	Cr(III)
<i>Chaetoceros c.</i> terimmobilisasi	78,057	73,69
Silika gel	22,101	19,194
<i>Chaetoceros c.</i>	82,892	78,284

Jadi berdasarkan entalpi yang tercantum pada Tabel 4, maka adsorpsi ion logam Al(III) dan Cr(III) pada adsorben *Chaetoceros c.* dan *Chaetoceros c.* terimmobilisasi dapat digolongkan sebagai adsorpsi kimia, sedangkan adsorpsi pada adsorben silika gel tidak termasuk adsorpsi kimia, baik untuk ion Al(III) maupun Cr(III).

KESIMPULAN

Dari hasil dan pembahasan dirangkum kesimpulan beserta saran yang diajukan demi pengembangan penelitian ini selanjutnya.

1. berdasarkan kajian pengaruh waktu, konsentrasi dan energi adsorpsi, dapat dinyatakan bahwa adsorpsi ion logam Cr(III) dan Al(III) oleh *Chaetoceros c.* terimmobilisasi pada silika gel adalah adsorpsi kimia.
2. gugus fungsional yang terdapat pada biomassa alga *Chaetoceros c.* adalah -OH, -C=O, -NH, -COOH, Si-OH dan Si-O-Si, dan gugus -OH, -C=O, -COOH, -Si-OH dan Si-O-Si pada biomassa hasil immobilisasi, sementara hanya -Si-OH dan Si-O-Si pada silika gel.
3. proses immobilisasi biomassa pada silika gel mengakibatkan peningkatan kapasitas adsorpsi biomassa *Chaetoceros c.* sebesar 5,38 kali untuk ion logam Al(III) dan 7,68 kali pada ion logam Cr(III). Dengan demikian dapat dinyatakan

biomassa *Chaetoceros c.* terimmobilisasi pada silika gel cukup potensial sebagai adsorben untuk pengambilan logam toksik pada umumnya, logam Al(III) dan Cr(III).

DAFTAR PUSTAKA

1. Bowser, J.R., 1993, *Inorganic Chemistry*, Brooks/Cole Publishing Company, div. Of Wadsworth, Inc., Belmont, California.
2. Mahan, C.A., and Helcombe, J.A., 1992, Immobilization of Algae Cells on Silica Gel and Their Characterization for Trace Metal Preconcentration, *Anal. Chem.*, 64: 1933-1939.
3. Darmono., 1995, *Logam dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup*, UI-Press, Jakarta.
4. Gasser, R.P.H., 1985, *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metals*, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford.
5. Hughes, M.N., and Poole, R.K., 1989, *Metals and Microorganisms*, Chapman and Hall, London.
6. Harris, P.O., and Ramelow, G.J., 1990, Binding of Metal Ions by Particulate Biomass Derived from *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus quadricauda*, *Environ. Sci. Tech.*, 24: 220-228.
7. Jin, X., Bailey, G., Yu, S.Y., and Lynch, A.T., 1996, Kinetics of Single and Multiple Metal Ion Sorption Processes on Humic Substances, *Soil Science*, Vol 161, 8: 509-519.
8. Oscik, J., 1982, *Adsorption*, Ellis Horwood Limited, England.
9. Ramelow, G.J., Liu, L., Himel, D., Flarick, D., Zhao, Y., and Tong, C., 1993, The Analysis of Dissolved Metals in Natural Waters after Preconcentration on Biosorbents of Immobilized Lichen and Seaweed Biomass in Silica, *International J. Anal. Chem.*, 33: 219-232.
10. Tong, C., Ramelow, U.S., and Ramelow, G.J., 1994, Evaluation of Polymeric Supports for Immobilizing Biomass To Prepare Sorbent Material for Metals, *Intern. J. Environ. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. 58: 175-191.