



## PROSIDING

### SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA III

"Teori dan Aplikasi Sains dalam Isu Globalisasi Lingkungan, Profesionalisasi Pembelajaran dan Kewirausahaan"



Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS

Surakarta, 7 Mei 2011

MAKALAH PENDAMPING

KIMIA ANORGANIK  
(Kode : D-05)

ISBN : 978-979-1533-85-0

## SINTESIS MCM-41 DAN NH<sub>2</sub>-MCM-41 SEBAGAI ADSORBEN Hg(II) DALAM MEDIUM AIR

**Sutardi**<sup>1,\*</sup>, **Sri Juari Santosa**<sup>2</sup>, dan **Suyanta**<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Madrasah Aliyah Negeri (MAN) Model Singkawang, Kalimantan Barat, Indonesia

<sup>2</sup> Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia

\* Keperluan korespondensi, email : [sutardicool@yahoo.com](mailto:sutardicool@yahoo.com)

### Abstrak

Telah dilakukan sintesis MCM-41 dan NH<sub>2</sub>-MCM-41 sebagai adsorben Hg(II) dalam medium air. Sintesis MCM-41 dilakukan melalui proses hidrotermal campuran Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> dan setiltrimetilammonium bromida (CTAB) dengan pengaturan pH = 10 menggunakan larutan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M. Sintesis NH<sub>2</sub>-MCM-41 dilakukan dengan merefluks campuran MCM-41 dan (3-aminopropil)-trimetoksisilan (APTMS) dalam toluena pada temperatur 60 °C selama 12 jam. Padatan MCM-41 dan NH<sub>2</sub>-MCM-41 hasil sintesis digunakan untuk mengadsorpsi ion Hg(II) dalam medium air pada berbagai variasi pH, waktu kontak, dan konsentrasi Hg(II). Hasil analisis FTIR menunjukkan adanya gugus Si-OH dan Si-O-Si pada struktur MCM-41 dan NH<sub>2</sub>-MCM-41. Keberadaan gugus fungsional aminopropil yang teramati pada spektra NH<sub>2</sub>-MCM-41 menunjukkan proses penjangkaran telah berhasil dilakukan. Pola difraktogram sinar-X dan hasil foto TEM untuk MCM-41 dan NH<sub>2</sub>-MCM-41 menunjukkan struktur pori heksagonal yang seragam. Hasil analisis fisisorpsi gas N<sub>2</sub> dengan metode BET menunjukkan bahwa setelah proses penjangkaran, ukuran luas permukaan, diameter pori, dan volume total pori mengecil. Hasil kajian adsorpsi Hg(II) oleh padatan MCM-41 dan NH<sub>2</sub>-MCM-41 menunjukkan bahwa adsorpsi maksimal terjadi pada pH = 4. Kajian kinetika menunjukkan adsorpsi Hg(II) oleh MCM-41 mengikuti kinetika orde satu dengan harga k<sub>1</sub> 1,73 x 10<sup>-3</sup> menit<sup>-1</sup> dan oleh NH<sub>2</sub>-MCM-41 mengikuti kinetika adsorpsi orde dua dengan harga k<sub>2</sub> sebesar 3,97 x 10<sup>-5</sup> (g/mol.menit). Padatan NH<sub>2</sub>-MCM-41 memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar, yakni 63,29 mg/g (3,16 x 10<sup>-4</sup> mol/g) dibandingkan MCM-41 yang hanya 14,21 mg/g (7,09 x 10<sup>-5</sup> mol/g), artinya modifikasi MCM-41 menjadi NH<sub>2</sub>-MCM-41 terbukti mampu meningkatkan kapasitas adsorpsi terhadap Hg(II).

**Kata kunci:** MCM-41, NH<sub>2</sub>-MCM-41, kinetika, kapasitas, adsorpsi Hg(II).

### PENDAHULUAN

Banyaknya kandungan emas di berbagai wilayah Indonesia membuka peluang bagi masyarakat untuk membuka pertambangan emas. Penambangan oleh rakyat ini mampu meningkatkan kesejahteraan para penambang, tetapi di sisi lain terjadi pencemaran merkuri yang cukup parah. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa penggunaan merkuri dalam pertambangan emas di hulu dan sepanjang aliran sungai-sungai di beberapa wilayah Indonesia telah menyebabkan air dan sedimen serta mahluk

hidup pada sungai tersebut terkontaminasi merkuri [1].

Kehadiran merkuri di perairan dapat menyebabkan kerugian pada manusia karena sifatnya yang beracun, mudah larut dan dapat terikat dalam jaringan tubuh organisme air [2]. Sebagai contoh, kasus toksisitas merkuri yang terjadi pascaperang dunia ke-2 di Jepang yang disebut *Minamata Disease*. Berdasarkan penelitian ditemukan bahwa penduduk di sekitar kawasan tersebut mengkonsumsi ikan yang berasal dari laut sekitar teluk Minamata yang mengandung merkuri yang berasal dari buangan

sisia industri plastik. Mereka mengalami gejala keanehan mental dan cacat saraf, terutama pada anak-anak [3].

Berbagai upaya telah ditempuh untuk menurunkan konsentrasi logam beracun di lingkungan, salah satunya dengan metode adsorpsi [4]. Beberapa adsorben telah diteliti untuk mengadsorp Hg(II) dari dalam larutan [5, 6, 7, 8], namun ternyata memiliki kapasitas adsorpsi yang belum memuaskan sehingga masih perlu dilakukan penelitian untuk mengkaji kemungkinan adsorben lain guna mengadsorp Hg(II) dari dalam larutan tersebut. MCM-41 sebagai material berpori merupakan salah satu bahan adsorben yang banyak diteliti karena memiliki luas permukaan dan ukuran pori yang cukup besar serta bentuk pori yang jelas [9]. Guna meningkatkan kapasitas adsorpsinya, gugus fungsi pada MCM-41 dapat dimodifikasi dengan menambahkan gugus fungsional lain seperti aminopropil, aminoetil, dan propionamidapospinat [10, 11]. Beberapa peneliti telah mengaplikasikan MCM-41 termodifikasi tersebut untuk mengadsorp berbagai kation logam termasuk Hg(II), namun dalam penelitian tersebut belum ada kajian mengenai konstanta laju (k) dan stabilitas (K) adsorpsi sebagai salah satu faktor yang terkait dengan kelayakan bahan tersebut sebagai adsorben.

Berdasarkan pada permasalahan tersebut, maka dalam penelitian ini disintesis MCM-41 dan NH<sub>2</sub>-MCM-41, kemudian digunakan sebagai adsorben bagi Hg(II) dalam larutan. Kelayakan MCM-41 dan NH<sub>2</sub>-MCM-41 sebagai adsorben Hg(II) dalam medium air, dikaji melalui tinjauan kinetika dan keseimbangan adsorpsi.

## PROSEDUR PERCOBAAN

### a. Bahan-bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang digunakan antara lain setiltrimetilamonium bromida (CTAB) buatan

E.merck, larutan natrium silikat 25,5–28,5% SiO<sub>2</sub> buatan E.merck, toluene buatan E.merck, (3-aminopropil)-trimetoksisilan (APTMS) buatan E.merck, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% buatan E.merck, HgCl<sub>2</sub> buatan BHD Limited Pool England, metanol, larutan bufer pH 4,00 dan pH 7,00, akuades dan akuabides buatan Laboratorium Biokimia PAU UGM.

### b. Alat yang digunakan

Penelitian ini menggunakan beberapa jenis peralatan untuk kerja laboratorium, diantaranya seperangkat alat gelas, satu set alat refluks, lumpang porselen, penyaring Buchner, pengaduk magnet, *hot plate*, *water bath*, *shaker*, *oven*, timbangan digital model GR-200, *furnace* model FB 131OM-33, dan *autoclave* (dibuat dari *stainless steel* dengan diameter luar 7 cm, diameter dalam 5 cm, tebal dinding 1 cm, dan tinggi tabung 12 cm. Tempat sampel dibuat dari teflon dengan diameter luar 5 cm, diameter dalam 4 cm, tebal dinding 0,5 cm, dan tinggi tabung 10 cm). Instrumen yang digunakan untuk karakterisasi material antara lain difraktometer sinar-X Shimadzu model XRD 6000, Spektrofotometer inframerah Shimadzu model FTIR 8201 PC, *Gas Sorption Analyzer* (GSA) NOVA 1200e Mikroskop elektron transmisi (*Transmission Electron Microscope*, TEM) jenis JEOL JEM-1400 dan *Mercury Analyzer* model Lab Analyzer LA-254.

### c. Cara kerja

#### Sintesis MCM-41 dan NH<sub>2</sub>-MCM-41

Sintesis MCM-41 dilakukan dengan membuat campuran yang mengandung 7,52 gram Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, 2,28 gram CTAB, dan 19 mL akuades. Campuran tersebut diatur pada pH 10 dengan penambahan larutan asam sulfat 1 M. Kemudian campuran diaduk dengan konstan selama 2 jam pada temperatur kamar. Selanjutnya campuran dipindahkan ke *autoclave* dan dipanaskan dalam

oven pada temperatur 150°C selama 36 jam. Padatan hasil sintesis disaring, dicuci dengan air bebas ion dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 80°C selama 24 jam. Tahap terakhir yakni penghilangan surfaktan CTAB dengan metode kalsinasi pada temperatur 550°C selama 6 jam.

Sintesis MCM-41 dilakukan dengan membuat campuran 1 gram MCM-41 yang telah dikalsinasi dengan 2 mL APTMS, kemudian direfluks dalam 100 mL toluene pada temperature 60°C selama 12 jam. Padatan yang terbentuk disaring, dicuci berturut-turut menggunakan toluene dan etanol, kemudian padatan dikeringkan dalam oven pada temperature 50°C selama 2 jam.

Karakterisasi produk hasil sintesis dilakukan dengan metode spektrofotometri inframerah (FTIR), difraksi sinar-X (XRD), mikroskop elektron transmisi (TEM) dan fisisorpsi isothermal gas N<sub>2</sub>.

### Pengaruh pH medium

Disiapkan sederet larutan 50 mL Hg(II) 50 ppm dengan variasi pH 1, 2, 3, 4, 5, dan 6 dengan cara menambahkan larutan HCl atau NaOH 1 M. Pada masing-masing larutan tersebut ditambahkan 0,05 gram MCM-41 berukuran 400 mesh kemudian di-shaker selama 3 jam pada temperatur kamar. Larutan selanjutnya disaring dengan kertas whatman 0,42 µm. Konsentrasi Hg(II) sebelum adsorpsi dan yang tersisa dalam filtrat ditentukan dengan Mercury Analyzer. Prosedur yang sama dilakukan untuk adsorpsi Hg(II) menggunakan NH<sub>2</sub>-MCM-41.

### Kinetika adsorpsi

Disiapkan larutan Hg(II) dengan konsentrasi 50 ppm pada pH tertentu di mana terjadi adsorpsi maksimal. Beberapa erlenmeyer ke dalamnya dimasukkan 50 mL larutan Hg(II) tersebut, ditambahkan 0,05 gram padatan MCM-41 hasil sintesis berukuran 400 mesh kemudian di-shaker terus menerus. Pada waktu yang telah

ditetapkan, sampel diambil dari salah satu erlenmeyer dan segera disaring dengan kertas saring whatman 0,42 µm. Konsentrasi Hg(II) sebelum adsorpsi dan yang tersisa dalam filtrat ditentukan dengan Mercury Analyzer. Prosedur yang sama dilakukan untuk adsorpsi Hg(II) menggunakan NH<sub>2</sub>-MCM-41.

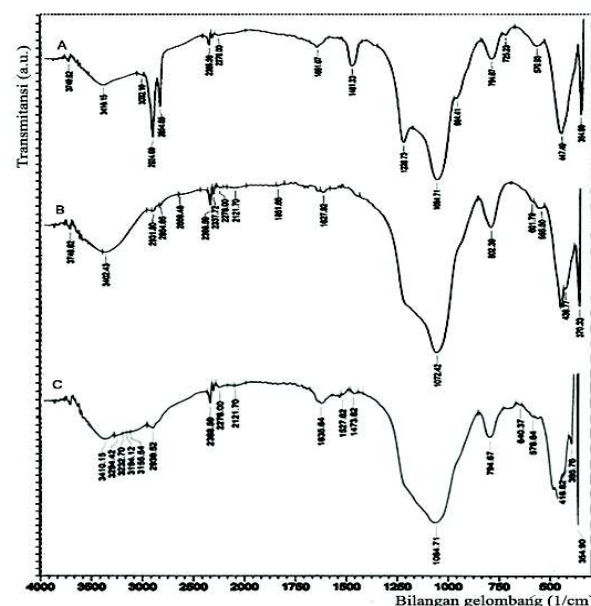
### Termodinamika adsorpsi

Disiapkan sederet larutan 50 mL Hg(II) pada pH optimum, dengan variasi konsentrasi 10, 20, 30, 40, dan 50 ppm. Pada masing-masing larutan tersebut ditambahkan 0,05 gram MCM-41 dan selanjutnya diaduk selama 24 jam dalam water bath pada temperatur 25°C. Selanjutnya disaring dengan kertas whatman 0,42 µm. Konsentrasi Hg(II) sebelum adsorpsi dan yang tersisa dalam filtrat diukur dengan Mercury Analyzer. Prosedur yang sama dilakukan untuk adsorpsi Hg(II) menggunakan NH<sub>2</sub>-MCM-41. Konsentrasi Hg(II) yang teradsorb pada MCM-41 dihitung berdasarkan perbedaan antara konsentrasi awal dengan konsentrasi sisa dalam larutan.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### a. Karakterisasi material

Gambar 1 menunjukkan hasil spektra inframerah dari material hasil sintesis.



**Gambar 1. Spektra IR MCM-41 prakalsinasi (A), MCM-41 setelah kalsinasi (B), dan NH<sub>2</sub>-MCM-41 (C)**

Pada spektra (A) yang merupakan spektra inframerah MCM-41 sebelum kalsinasi menunjukkan adanya gugus-gugus fungsional surfaktan CTAB, yakni serapan pada bilangan gelombang 3032,10 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya rotasi bebas gugus metil (-CH<sub>3</sub>), serapan pada 2924,09 cm<sup>-1</sup> dan 2854,65 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi ulur asimetris dan simetris gugus (-CH<sub>2</sub>-), serta serapan pada daerah 1481,33 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya vibrasi menggantung -CH<sub>2</sub>- dan vibrasi tekuk asimetris CH<sub>3</sub>-N<sup>+</sup> [12].

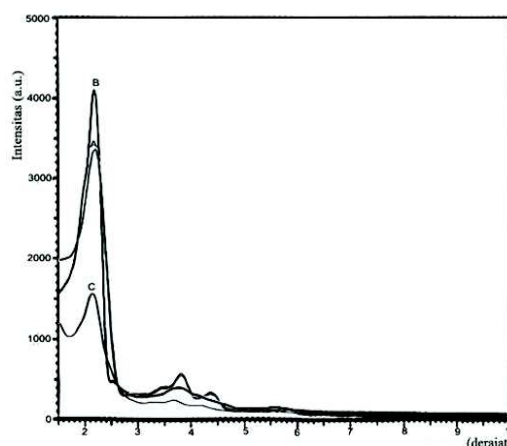
Pada spektra (B), serapan berurutan terjadi pada bilangan gelombang sekitar 3749,63 cm<sup>-1</sup> dan 3402,43 cm<sup>-1</sup> yang berhubungan dengan gugus hidroksi bebas dan berikatan hidrogen pada Si-OH. Serapan yang mencolok terjadi pada bilangan gelombang sekitar 802,39 cm<sup>-1</sup> dan 1072,42 cm<sup>-1</sup> berhubungan dengan regangan ulur simetrik dan asimetris Si-O-Si pada struktur rangka MCM-41. Pita serapan pada daerah bilangan gelombang 439,77 cm<sup>-1</sup> menunjukkan vibrasi tekuk Si-O-Si [13].

Pada spektra (C), terdapat puncak pada 2939,52 cm<sup>-1</sup> merupakan penunjuk untuk vibrasi stretching C-H yang disebabkan keberadaan grup propil. Puncak vibrasi C-N biasanya diobservasi pada bilangan gelombang 1000–3000 cm<sup>-1</sup>, tetapi peak ini sulit dilihat karena tumpang tindih dengan peak yang lain. Peak stretching N-H teramati pada bilangan gelombang 3000-3300 cm<sup>-1</sup> untuk grup asam amino. Puncak vibrasi O-H dari grup silanol pada MCM-41 nampak pada 3410,15 cm<sup>-1</sup>. Terlihat bahwa setelah proses immobilisasi, intensitas vibrasi O-H menurun. Terjadinya penurunan vibrasi Si-OH pada 3410,15 cm<sup>-1</sup> setelah reaksi *grafting* menunjukkan berhasilnya reaksi penjangkaran (*anchoring*) antara Si-OH dan *coupling agents* silan [14], sebagai berikut:



**Gambar 2. Proses penjangkaran aminopropil pada MCM-41**

Dari difraktogram sinar-X pada Gambar 3 menunjukkan bahwa setelah dilakukan kalsinasi, timbul puncak utama pada daerah 2 $\theta$  yang kecil, yakni pada 2 $\theta$ =2,1391 $^{\circ}$  (d=41,26736 Å) yang diikuti puncak dengan intensitas rendah pada 2 $\theta$ =3,7870 $^{\circ}$  (d=23,31290 Å) dan 2 $\theta$ =4,3200 $^{\circ}$  (d=20,43768 Å). Dari hasil perhitungan indeks bidang dan parameter kisi, diketahui bahwa harga d tersebut merupakan refleksi bidang kristal (100), (110) dan (200), sehingga dapat disimpulkan bahwa material hasil sintesis tersebut merupakan material mesopori-mesostruktur heksagonal MCM-41. Hal ini sesuai dengan yang dikemukakan Zhao *et al.* [9] bahwa jika padatan hasil sintesis merupakan mesopori dengan fasa heksagonal maka pola difraksi sinar-X dari padatan hasil sintesis tersebut harus dapat diindeks dengan indeks bidang yang menyatakan refleksi bidang hkl sistem kristal heksagonal, yaitu bidang (100), (110), (200), (210) dan seterusnya.

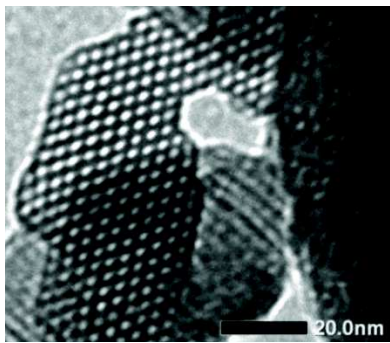


**Gambar 3 Difraktogram sinar-X MCM-41 pra-kalsinasi (A), MCM-41 setelah kalsinasi (B), dan NH<sub>2</sub>-MCM-41 (C)**

Kesimpulan bahwa difraktogram pada Gambar 3 merupakan pola difraksi sinar-X dari

material MCM-41 diperkuat oleh pola difraktogram sinar-X yang tidak mengalami perubahan setelah proses kalsinasi pada 550°C selama 5 jam. Bidang kristal (100) dan (200) dimungkinkan untuk dimiliki oleh material mesopori-mesostruktur MCM-50 dengan struktur layer (*lamellar*) maupun MCM-41 dengan struktur heksagonal. Material mesopori-mesostruktur dengan struktur layer (*lamellar*) (MCM-50) akan berubah menjadi amorf dengan adanya pemanasan, sebaliknya hal ini tidak akan terjadi pada material MCM-41 dengan struktur heksagonal [13].

Timbulnya puncak utama pada daerah  $2\theta$  yang kecil ( $2^\circ$ - $3^\circ$ ) dan puncak-puncak dengan intensitas rendah yang mengikuti puncak utama menunjukkan karakter mesopori dengan keteraturan struktur pori yang baik (*highly ordered*) dari padatan hasil sintesis MCM-41. Puncak utama pada bidang kristal (100) dengan intensitas yang cukup tinggi menunjukkan bidang-bidang yang terbentuk banyak dan identik. Hal ini didukung oleh hasil analisis dengan TEM pada Gambar 4.



Gambar 4. Foto TEM dari MCM-41 hasil sintesis

Masuknya gugus organik aminopropil pada MCM-41 menyebabkan intensitas puncak difraktogram sinar-X melemah sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3 (C). Penurunan intensitas ini disebabkan terjadinya penurunan tingkat keteraturan bidang dengan  $d$  yang sama. Selain itu masuknya gugus fungsional organik aminopropil ke dalam permukaan saluran mesopori tersebut cenderung mengecilkan daya penghamburan sinar antara dinding silikat dengan

pori [14] akibat dari gradien kerapatan dinding silikat dengan pori yang semakin kecil.

Analisis pori berdasarkan persamaan BET menunjukkan bahwa setelah proses fungsionalisasi, ukuran luas permukaan, jari-jari pori, dan volume total pori mengecil, sementara tebal dinding pori meningkat sebagaimana ditampilkan dalam Tabel 1. Mengecilnya ukuran luas permukaan, jari-jari pori, dan volume total pori serta menebalnya dinding pori disebabkan masuknya gugus fungsional aminopropil ke sebagian besar saluran mesopori dalam dari MCM-41.

Tabel 1. Karakter permukaan dan pori material berdasarkan metode BET

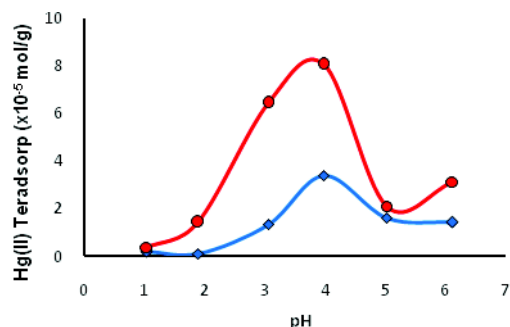
Material	Luas permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Volume pori total (cm <sup>3</sup> /g)	Rerata Jari-jari pori (nm)	Tebal dinding pori (nm)
MCM-41	994,282	0,942	1,895	0,488
NH <sub>2</sub> -MCM-41	650,390	0,384	1,181	1,196

#### b. Adsorpsi Hg(II)

Gambar 5 menunjukkan bahwa pH medium memberikan pengaruh yang sangat signifikan pada adsorpsi Hg(II) oleh MCM-41 maupun NH<sub>2</sub>-MCM-41. Terlihat bahwa adsorpsi oleh MCM-41 maupun NH<sub>2</sub>-MCM-41 mulai terjadi secara signifikan pada pH 3-4. Hal ini karena pada pH < 3, situs aktif adsorben akan terprotonasi membentuk SiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> pada MCM-41 dan RNH<sub>3</sub><sup>+</sup> pada NH<sub>2</sub>-MCM-41 [11].

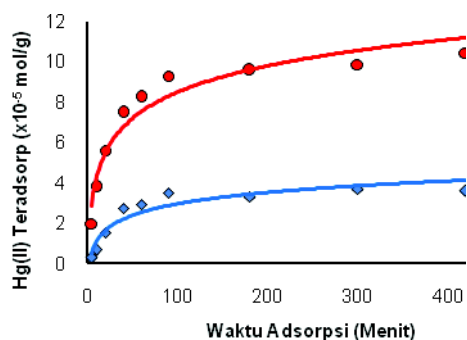
Selain berpengaruh terhadap situs aktif adsorben, pH medium juga berpengaruh terhadap spesiasi Hg(II) dalam larutan. Hg(II) pada pH rendah ada sebagai Hg<sup>2+</sup>, seiring dengan kenaikan pH akan terbentuk HgOH<sup>+</sup> dan Hg(OH)<sub>2</sub> hingga pada pH > 4 sebagian besar Hg(II) ada dalam bentuk HgOH<sup>+</sup> dan Hg(OH)<sub>2</sub> [15]. Adanya ligand OH<sup>-</sup> dimana atom oksigennya kaya pasangan elektron bebas dan elektronegativitasnya yang besar sehingga bermuatan parsial negatif, menyebabkan menurunnya interaksi Hg(II) dengan sisi aktif

SiOH pada MCM-41 maupun -NH<sub>2</sub> pada NH<sub>2</sub>-MCM-41 yang juga kaya pasangan elektron bebas dan bermuatan negatif sehingga pada pH tinggi adsorpsi Hg(II) menurun.



Gambar 5. Adsorpsi Hg(II) oleh MCM-41(A) dan NH<sub>2</sub>-MCM-41 (B) sebagai fungsi pH

Pola adsorpsi Hg(II) oleh padatan hasil sintesis NH<sub>2</sub>-MCM-41 disajikan dalam Gambar 6.



Gambar 6. Grafik hubungan antara waktu adsorpsi dengan jumlah Hg(II) teradsorb/gram padatan MCM-41 (A) dan NH<sub>2</sub>-MCM-41 (B)

Adsorpsi Hg(II) dalam jumlah relatif banyak terjadi pada menit-menit awal. Adsorpsi terjadi karena adanya interaksi antara situs aktif gugus silanol, Si-OH, maupun -NH<sub>2</sub> sebagai basa dengan Hg(II) yang bertindak sebagai asam.

Kajian kinetika adsorpsi Hg(II) oleh MCM-41 dan NH<sub>2</sub>-MCM-41 didasarkan atas hasil rumusan kinetika adsorpsi orde satu yang dikemukakan oleh Santosa dkk. [16] dan kinetika adsorpsi orde dua semu menurut Ho *et al.* [17]. Santosa dkk. merumuskan model kinetika adsorpsi ion logam tunggal pada adsorben sebagai:

$$\frac{\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)}{C_A} = k_1 \frac{t}{C_A} + Q$$

di mana C<sub>A0</sub> = konsentrasi spesies A dalam larutan awal (mol/L), C<sub>A</sub> = konsentrasi spesies A dalam larutan setelah waktu t (mol/L), k<sub>1</sub> = konstanta laju reaksi orde satu (menit<sup>-1</sup>), Q = konstanta keseimbangan adsorpsi-desorpsi (mol/L)<sup>-1</sup>, dan t = waktu adsorpsi (menit). Jika diambil plot ln[(C<sub>A0</sub>/C<sub>A</sub>)/C<sub>A</sub>] lawan t/C<sub>A</sub>, akan diperoleh sebuah garis lurus dengan k<sub>1</sub> sebagai slope dan Q sebagai intersep.

Model kinetika order dua semu menurut Ho *et al.* mengikuti persamaan:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

di mana q<sub>t</sub> = jumlah logam teradsorp pada waktu t (mol/g), q<sub>e</sub> = jumlah logam teradsorp pada saat keseimbangan (mol/g), dan k<sub>2</sub> = konstanta laju reaksi orde dua semu (g/mol.menit). Jika dilakukan plot t/q<sub>t</sub> lawan t, maka akan diperoleh harga konstanta laju reaksi k<sub>2</sub> dan prediksi harga q<sub>e</sub>. Parameter kinetika dari dua rumusan tersebut ditampilkan dalam tabel 2.

Tabel 2. Parameter kinetika adsorpsi orde satu menurut Santosa dkk.

Material	Parameter Adsorpsi-Desorpsi			R <sup>2</sup>
	Q (mol/L) <sup>-1</sup>	k <sub>1</sub> (menit <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (menit <sup>-1</sup> ) (mol/L)	
MCM-41	63,41	1,73x10 <sup>-3</sup>	2,73x10 <sup>-5</sup>	0,914
NH <sub>2</sub> -MCM-41	457,86	4,89x10 <sup>-3</sup>	1,07x10 <sup>-5</sup>	0,902

Tabel 3. Parameter kinetika adsorpsi orde dua semu menurut Ho *et al.*

Material	Parameter Adsorpsi	
	k <sub>2</sub> (g/mol.menit)	R <sup>2</sup>
MCM-41	100,99	0,674
NH <sub>2</sub> -MCM-41	3,97x10 <sup>-5</sup>	0,998

Dari harga koefisien korelasi pada Tabel 2 dan 3, terlihat bahwa grafik adsorpsi orde satu oleh MCM-41 lebih linear dari grafik adsorpsi orde duanya, sedangkan untuk NH<sub>2</sub>-MCM-41 grafik adsorpsi orde dua lebih linear. Dapat disimpulkan bahwa adsorpsi Hg(II) oleh padatan MCM-41 merupakan adsorpsi orde satu dan adsorpsi Hg(II) oleh padatan NH<sub>2</sub>-MCM-41 merupakan adsorpsi orde dua.

**c. Termodinamika Adsorpsi**

Kesetimbangan adsorpsi Hg(II) oleh MCM-41 dan NH<sub>2</sub>-MCM-41 dikaji menggunakan model adsorpsi isoterm Langmuir:

$$\frac{C_{eq}}{m} = \frac{1}{b} (C_{eq}) + \frac{1}{K \cdot b}$$

di mana C<sub>eq</sub> = konsentrasi Hg(II) pada keadaan keseimbangan (mol/L), m = jumlah zat teradsorp per gram adsorben (mol/g), b = kapasitas adsorpsi Langmuir (mol/g), dan K = tetapan afinitas adsorpsi (mol/L)<sup>-1</sup>. Dengan membuat plot C<sub>eq</sub>/m lawan C<sub>eq</sub>, maka nilai tetapan K dan b dapat ditentukan dari harga slope dan intersep grafik.

**Tabel 4. Parameter adsorpsi isoterm Langmuir**

Material	Parameter adsorpsi Langmuir			
	b (mol/g)	K (mol/L) <sup>-1</sup>	E (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
MCM-41	7,09x10 <sup>-5</sup>	75305,68	27,821	974
NH <sub>2</sub> -MCM-41	3,16x10 <sup>-4</sup>	9282,73	22,635	901

Dari Tabel 4 terlihat bahwa kapasitas adsorpsi NH<sub>2</sub>-MCM-41 sekitar 4,5 kali lebih besar dibandingkan kapasitas adsorpsi MCM-41. Dengan demikian, dapat dinyatakan bahwa adanya modifikasi situs aktif pada MCM-41 dengan menambahkan gugus -NH<sub>2</sub> mampu meningkatkan kapasitas adsorpsinya terhadap Hg(II) dalam larutan.

Pada MCM-41, situs aktif yang terlibat dalam adsorpsi adalah gugus silanol, Si-OH dan pada NH<sub>2</sub>-MCM-41 situs aktif yang terlibat adalah Si-OH dan -NH<sub>2</sub>. Sebagaimana prinsip *Hard Soft Acid and Base (HSAB)* yang mulanya dikemukakan oleh Pearson [18] dan dikembangkan oleh para ahli lainnya, gugus -NH<sub>2</sub> kemungkinan akan berinteraksi lebih baik dengan Hg(II) mengingat gugus -NH<sub>2</sub> lebih lunak dari gugus -OH. Oleh karena itu, Hg(II) dalam larutan akan berinteraksi terlebih dulu dengan gugus -NH<sub>2</sub> dengan energi adsorpsi yang lebih besar. Setelah semua gugus -NH<sub>2</sub> jenuh, ion Hg(II) akan

berinteraksi dengan gugus silanol dengan energi adsorpsi yang lebih lemah.

Kapasitas adsorpsi NH<sub>2</sub>-MCM-41 terhadap Hg(II) pada penelitian ini hampir sama besar dengan adsorben yang dibuat dari gambut hasil pelapukan lumut (*moss peat*) [19] dan karbon aktif terozonasi [20], bahkan bila dibandingkan dengan adsorben lain seperti tanah diatomeae dan MBT-diatomeae [5], karbon aktif dari tempurung kelapa [6], karbon aktif dari abu sekam padi [7], dan zeolit termodifikasi [8], NH<sub>2</sub>-MCM-41 hasil sintesis dalam penelitian ini mempunyai kapasitas adsorpsi yang lebih besar. Selain itu MCM-41 juga memiliki keunggulan lain seperti volume pori yang besar dan fleksibilitas ukuran porinya yang dapat diatur dengan menggunakan surfaktan dan kondisi reaksi yang sesuai, sehingga memungkinkannya untuk digunakan dalam adsorpsi selektif. MCM-41 juga berpeluang untuk dikembangkan sebagai adsorben yang murah karena selain dari bahan murni, MCM-41 juga telah berhasil disintesis dari bahan limbah sebagai sumber silikat dan aluminat seperti abu layang batu bara dan abu sekam padi [21]. Keunggulan-keunggulan tersebut menjadikan adsorben ini cukup layak dipertimbangkan sebagai salah satu adsorben alternatif untuk mengurangi keberadaan Hg(II) dalam medium air.

**KESIMPULAN**

Sintesis MCM-41 dapat dilakukan dengan metode hidrotermal menggunakan setiltrimetilamonium bromida (CTAB) sebagai cetakan pori dan dapat dimodifikasi menjadi NH<sub>2</sub>-MCM-41 melalui reaksi penjangkaran menggunakan (3-aminopropil)-trimetoksisilan (APTMS). MCM-41 dan NH<sub>2</sub>-MCM-41 mampu mengadsorp Hg(II) dari dalam larutan dengan adsorpsi maksimal terjadi pada pH 4. Kajian kinetika menunjukkan bahwa adsorpsi Hg(II) oleh padatan MCM-41 mengikuti kinetika orde satu

dengan harga konstanta laju  $k_1$   $1,73 \times 10^{-3}$  menit<sup>-1</sup>, sedangkan adsorpsi Hg(II) oleh padatan NH<sub>2</sub>-MCM-41 mengikuti kinetika orde dua dengan konstanta laju  $k_2$   $3,97 \times 10^{-3}$  (g/mol.menit). Modifikasi MCM-41 dengan menambahkan gugus aminopropil terbukti mampu meningkatkan kapasitas adsorpsi hampir 4,5 kalinya, yakni sebesar 63,29 mg/g ( $3,16 \times 10^{-4}$  mol/g) pada padatan NH<sub>2</sub>-MCM-41 dibandingkan kapasitas adsorpsi MCM-41 tanpa modifikasi, yaitu sebesar 14,21 mg/g ( $7,09 \times 10^{-5}$  mol/g).

## UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kami sampaikan kepada Kementerian Agama Republik Indonesia yang telah memberikan dana penelitian ini dan kepada segenap pengelola Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada yang telah memberikan kesempatan melakukan penelitian ini hingga paripurna.

## DAFTAR RUJUKAN

- [1] Sodikin, Amir, 2003, *Awas, Bencana Merkuri Mengintai Kalimantan*, Harian Kompas, Edisi Selasa, 15 Juli 2003.
- [2] Budiono, Achmad, 2002, *Pengaruh Pencemaran Merkuri Terhadap Biota Air*, Makalah Pengantar Filsafat Sains, Institut Pertanian Bogor.
- [3] Faust, S.D. and Aly, O.M., 1981, *Chemistry of Natural Waters*, Butterworths, London.
- [4] Heidari A., Younesi H., and Mehraban Z., 2009, Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica, *J. Chem. Eng.*, 153, 70–79.
- [5] Purwanto, A., 1998, *Impregnasi 2-Merkaptobenzotiazol pada Tanah diatomeae dan Pemanfaatannya sebagai adsorben Hg(II) dalam Medium Air*, Skripsi, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- [6] Wahi, R., Ngaini, Z., and Usun, J.V., 2009, Removal of Mercury, Lead and Copper from Aqueous Solution by Activated Carbon of Palm Oil Empty Fruit Bunch, *World Appl. Sci. J.*, 5 (Special Issue for Environment): 84-91.
- [7] El-Said, A.G., Badawy, N.A., and Garamon, S.E., 2010, Adsorption of Cadmium (II) and Mercury (II) onto Natural Adsorbent Rice Husk Ash (RHA) from Aqueous Solutions: Study in Single and Binary System, *J. American Sci.*, 2010;6(12).
- [8] Saleh, N.M., Rafat, A.A., Awwad, A.M., 2010, Chemical Modification of Zeolit Tuff for Removal Hg(II) from Water, *Environ. Research*, 4 (4): 286-290.
- [9] Zhao, X.S., Lu, G.Q., and Millar, G.J., 1996, Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 7, 2075-2090.
- [10] Yoshitake H., Yokoi T., and Tatsumi T., 2003, Adsorption Behavior of Arsenate at Transition Metal Cations Captured by Amino-Functionalized Mesoporous Silicas, *J. Chem. Matter.* 2003, 15, 1713-1721
- [11] Lam K.F., Yeung K.L, and Mckay G., 2007, Efficient Approach for Cd<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> Removal and Recovery Using Mesoporous Adsorbent with Tunable Selectivity, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, 3329-3334.
- [12] Holmes, S.M., Zholobenko, V.L., Thusfield, A., Plaisted, R.J., Cudy, C.S., and Dewyer, J., 1998, In situ FTIR Study of the Formation MCM-41, *J. Chem Soc. Faraday Trans.*, 94, 14, 2025-2032.
- [13] Sutrisno, H., Arianingrum, R., dan Ariswan, 2005, Silikat dan Titanium Silikat Mesopori-Mesotruktur Berbasis Struktur Heksagonal dan Kubik, *Jurnal Matematika dan Sains*, Vol. 10 No. 2, Juni 2005, hal 69-74.
- [14] Hamid, S., Syed, W.H., and Farrokh, R., 2009, Modified Mesoporous Silicate MCM-41 for Zinc Ion Adsorption: Synthesis, Characterization and Its Adsorption Behavior, *J. Chinese Chem.*, 27, 2171-2174.
- [15] Arias, M., Barral, M. T., Silva, D.J., Mejuto, J.C., and Rubinson, D., (2004), Interaction of Hg(II) with kaolin-humic acid complexes, *J. Clay Minerals*, (2004) 39, 35–45



- [16] Santosa, S.J., Siswanta, D., Kurniawan, A., dan Rahmanto, W.H., 2007, Hybrid of Chitin and Humic Acid as High Performance Sorbent for Ni(II), *J. Surface Sci.*, 601, 5155–5161.
- [17] Ho, Y.S., Mc Kay, G., Wase, DAJ, and Foster, CF., 2000, Study of the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat, *J. Adsorp. Sci. Technol.*, 18, 639-650.
- [18] Pearson, R.G., 1968, Hard Soft Acids and Base, HSAB, *J. Chem. Educ.*, 45:581.
- [19] Bulgariu, L., Ratoi, M., Bulgariu, D., and Macoveanu, M., 2008, Equilibrium Study Of Pb(II) And Hg(II) Sorption From Aqueous Solutions By Moss Peat, *J. Environ. Eng.*, 2008, Vol.7, No.5, 511-516.
- [20] Sanchez, M. And Rivera, J., 2002, Adsorbent-Adsorbate Interactions in the Adsorption of Cd(II) and Hg(II) on Ozonized Activated Carbons, *Environ. Sci. Techno.*, 36, 3850-3854.
- [21] Sutarno, 2005, *Synthesys of Faujasite and MCM-41 from Fly Ash and its Application for Hydrocracking Catayst of Heavy Petroleum Destillate*, disertasi, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

pH yang menunjukkan penurunan pH larutan setelah adsorbs. Hal ini menunjukkan teradsorbsinya Hg(II) oleh adsorben menyebabkan lepasnya ion H<sup>+</sup> dari adsorbsen tersebut

## TANYA JAWAB

**Nama Penanya** : **Nurma Yunita I**

**Nama Pemakalah** : **Sutardi**

**Pertanyaan :**

1. Apakah sudah ada kajian desorpsi?
2. Apakah ada perubahan struktur MCM -41 pasca adsorbs?

**Jawaban :**

1. Desorpsi dalam penelitian ini belum dilakukan, tetapi telah disampaikan dalam saran. Jika ada peneliti yang ingi meneliti lebih lanjut karena memang proses desorpsi diperlukan untuk mengetahui regenerasi/ kemungkinan adsorban digunakan lagi.
2. Tidak dilakukan analisis struktur MCM-41 pasca adsorbs hanya dilakukan pengukuran