

**INFLUENCE OF PH TOWARD INTERACTION OF METAL IONS CD(II) AND CU(II) BY MERCAPTO-SILICA HYBRID ADSORBENT IN AQUEOUS SOLUTION**

**Buhani<sup>a</sup>, Narsito<sup>b</sup>, Nuryono<sup>b</sup>, & Eko Sri Kunarti<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> *Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, University of Lampung, Jl. Soemantri Brojonegoro No.1 Gedung Meneng Bandar Lampung 35145*

<sup>b</sup> *Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Sekip Utara Yogyakarta 55281*

**ABSTRACT**

Modification of silica gel with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane through sol gel technique using tetraethoxysilane (TEOS) precursor resulted mercapto-silica hybrid (HMS). Interaction HMS with metal ions Cd(II) and Cu(II) were studied at various pH and analyzed using atomic absorption spectrophotometer (AAS) and infrared spectrophotometer (IR). The interaction result shows that interaction of metal ions Cd(II) and Cu(II) is optimum at pH of 5, with adsorption capacity of Cu(II) ion is higher than metal ion Cd(II). At low pH (acid pH), the interaction is relatively small and at high pH (base pH), it occurred metal ion precipitation.

Key words : Silica gel, 3-mercaptopropyltrimethoxysilane, mercapto-silica hybrid.

**PENDAHULUAN**

Logam berat merupakan salah satu polutan yang bersifat toksik dan berbahaya bagi lingkungan dan kehidupan manusia, seperti tembaga (Cu) dan cadmium (Cd). Upaya penurunan konsentrasi logam berat di perairan merupakan salah satu tantangan yang sangat penting dilakukan saat ini. Beberapa metode telah dikembangkan untuk menghilangkan logam berat dari air buangan, seperti pengendapan secara kimia, koagulasi, kompleksasi, ekstraksi pelarut, separasi dengan membrane, pertukaran ion dan adsorpsi. Dari berbagai teknik tersebut adsorpsi sering digunakan karena prosesnya yang relatif sederhana dan biaya yang diperlukan relatif murah.

Keberhasilan proses adsorpsi sangat ditentukan oleh pemilihan adsorben yang digunakan. Beberapa jenis adsorben yang telah banyak digunakan antara lain, adsorben padatan spesifik dan non spesifik.

Adsorben non spesifik seperti karbon aktif, silika, *clays*, zeolit dan resin penukar kation, memiliki problem antara lain, kapasitas adsorpsi yang rendah, selektifitas rendah, waktu kesetimbangan relatif lama dan kurang stabil secara thermal dan mekanik [1].

Saat ini, banyak dikembangkan adsorben spesifik, mengandung ligan yang secara khusus diharapkan berinteraksi dengan ion logam yang berasal dari modifikasi padatan pendukung berupa material anorganik (seperti silika) atau suatu polimer. Silika gel merupakan padatan pendukung yang ideal karena stabil pada kondisi asam, *non swelling*, memiliki karakteristik pertukaran massa yang tinggi, porositas dan luas permukaan serta memiliki daya tahan tinggi terhadap panas. Selain itu silika gel memiliki situs aktif berupa gugus silanol ( $\equiv\text{SiOH}$  dan siloksan ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) dipermukaan [2, 3 dan 4].

Kelemahan penggunaan silika gel sebagai adsorben adalah rendahnya efektivitas adsorpsi silika terhadap ion logam, disebabkan oleh rendahnya kemampuan oksigen (silanol dan siloksan) sebagai donor pasangan elektron, yang berakibat lemahnya ikatan ion logam pada permukaan silika. Rendahnya kemampuan oksigen (silanol dan siloksan) sebagai donor merupakan konsekuensi oksigen terikat langsung pada atom Si dalam struktur silika.

Oleh karena itu perlu dilakukan immobilisasi (penambahan) gugus aktif tertentu pada permukaan silika gel. Modifikasi permukaan silika gel dapat dilakukan dengan immobilisasi menggunakan gugus fungsional organik yang mampu sebagai pengkhelat logam-logam berat baik secara langsung maupun menggunakan perantara suatu senyawa organosilan. Modifikasi silika dilakukan dengan mendesain molekul menggunakan agen silan sebagai prekursor untuk membentuk permukaan baru pada silika gel yang mengandung molekul organik [8]. Jenis-jenis atom donor yang sering digunakan adalah nitrogen (gugus amina, azo, amida dan nitril), dan sulfur (thiokarbamat, tioeter, dan merkapto) yang diharapkan dapat secara efektif dan selektif mengikat ion logam berat. Beberapa penelitian yang telah dilakukan dengan memodifikasi silika untuk adsorpsi dan prekonsentrasi ion logam kelumit [5, 6 dan 7]. Dari penelitian-penelitian tersebut diperoleh peningkatan kemampuan adsorpsi dari adsorben setelah dilakukan modifikasi.

Efektifitas adsorben spesifik (hibrida-silika) untuk berikatan dengan ion logam sangat ditentukan oleh interaksi kimia pembentukan kompleks antara ligan dan ion logam. Spesifikasi utama dari ligan terhadap ion logam yang merupakan target sangat dipengaruhi oleh kondisi asam-basa interaksi antara ion logam dan ligan yang terdapat pada adsorben. Dalam penelitian ini telah dipelajari pengaruh pH interaksi ion logam Cd(II) dan Cu(II) pada adsorben hibrida merkaptosilika (HMS) yang diperoleh dari immobilisasi 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (3-MPTMS) menggunakan prekursor TEOS melalui teknik sol gel.

#### **METODE PENELITIAN**

**Bahan:** 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (3-MPTMS) (Aldrich), tetraetoksiortosilan (TEOS) (Aldrich), HCl (Alba), NaOH (Alba), sedangkan NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>COONa, Etanol, CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, CdCl<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O dari Merck, akuades (Laboratorium Kimia Analitik FMIPA UGM).

**Alat :** Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas, timbangan analitik (Mettler AE 160), alat penggerus (lumpang dan mortar), ayakan ukuran 200 mesh "Fischer", Oven (Fisher Scientific), pemanas dan pengaduk magnet, sentrifugator (OSK 6474B Sentrifuge), dan pH meter. Spektrofotometer serapan atom (AAS) (Perkin Elmer 3110) dan spektrofotometer inframerah (IR) Prestige-21 Zhimadzu masing-masing digunakan untuk analisis logam dan identifikasi gugus fungsional. Analisis morfologi permukaan dan analisis unsur menggunakan SEM-EDX *type* JSM 6360 LA.

#### **Prosedur Kerja**

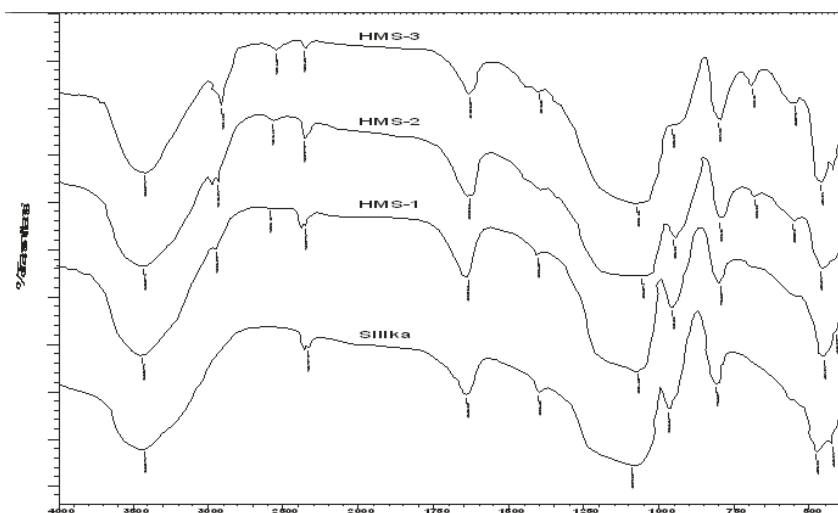
**Adsorben merkaptosilika :** Sebanyak 10 mL TEOS, 5 mL Etanol dan 5 mL akuades dimasukkan ke dalam gelas plastik, kemudian ditambahkan HCl 0,1 M beberapa tetes hingga pH 2. Campuran tersebut diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 30 menit kemudian ditambahkan NH<sub>4</sub>OH 0,1 M beberapa tetes hingga pH 5 dan dilanjutkan dengan penambahan 2, 4 dan 8 mL senyawa 3-MPTMS, pengadukan dilanjutkan hingga terbentuk gel. Gel yang terbentuk didiamkan selama 24 jam, kemudian disaring. Hasil penyaringan dibilas dengan etanol. Gel yang

diperoleh dinetralkan dengan akuades sampai pH 7 dan dikeringkan pada temperatur 60°C selama 6 jam. Gel kering yang diperoleh selanjutnya digerus dan diayak dengan ayakan 200 mesh.

**Interaksi adsorben dengan ion logam :** Sebanyak 100 mg adsorben diinteraksikan dengan 20 mL ion logam Cd(II) 100 mg/L pada pH yang bervariasi : 2, 3, 4, 5, 6, 7 dan 8, larutan diberikan buffer Na-asetat/HCl (pH 2-3), Na-asetat/asam asetat (pH 4-6) dan diaduk selama satu jam. Kemudian larutan disentrifugasi, filtrat diambil untuk dianalisis kadar logam yang tersisa dalam larutan dengan spektrofotometer serapan atom (SSA). Endapan dibilas dengan akuades, kemudian dikeringkan pada temperatur 60° C selama 6 jam untuk dianalisis menggunakan spektrofotometer inframerah. Perlakuan yang sama diberikan pada larutan Cu(II) pada konsentrasi yang sama.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

**Karakterisasi Adsorben.** Karakterisasi gugus-gugus fungsional adsorben secara kualitatif dipelajari dengan spektrofotometer inframerah (Gambar 1).



Gambar 1. Spektra inframerah adsorben dari prekursor TEOS : (a) silika, (b) Hibrida merkapto-silika (HMS).

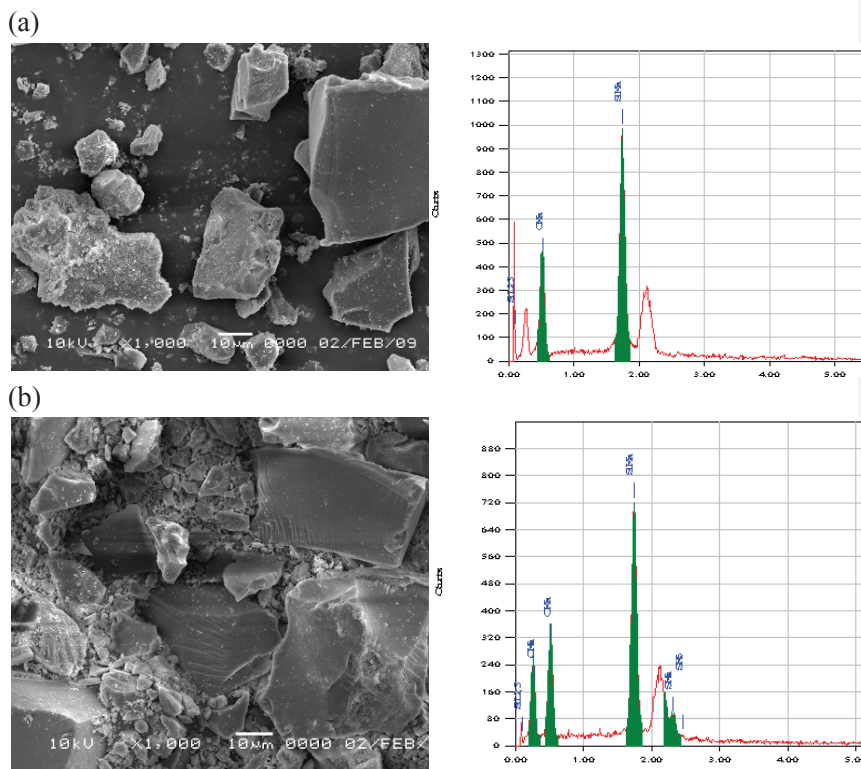
Dari Gambar 1, dapat diamati pada silika gel, pita serapan pada bilangan gelombang  $470,63\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi tekuk Si-O dari gugus siloksan (Si-O-Si). Vibrasi ulur simetris dari Si-O pada siloksan ditunjukkan pita serapan pada bilangan gelombang  $794,87\text{ cm}^{-1}$ . Pita serapan pada  $964,41\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur Si-O dari silanol (Si-OH). Pita serapan yang kuat pada bilangan gelombang  $1087,85\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi ulur asimetris Si-O dari siloksan (Si-O-Si). Pada bilangan gelombang  $3448,72\text{ cm}^{-1}$  muncul puncak serapan tajam yang menyatakan vibrasi ulur -OH dari silanol (Si-OH). Pada bilangan gelombang  $1643,36\text{ cm}^{-1}$  muncul serapan yang menunjukkan vibrasi tekuk -OH dari molekul air yang terikat.

Proses modifikasi silika dengan 3-MPTMS melalui teknik sol gel menggunakan prekursor TEOS mengakibatkan adanya perubahan-perubahan pada pita serapan inframerah adsorben HMS. Beberapa tambahan pita serapan muncul pada hasil modifikasi silika oleh agen sililasi 3-MPTMS, yaitu pita serapan pada  $2569,18\text{ cm}^{-1}$  yang dihasilkan oleh vibrasi ulur gugus -SH (serapan karakteristik -SH :  $2600-2450\text{ cm}^{-1}$ ) [9]. Selain itu adanya serapan pada frekuensi  $2939,52\text{ cm}^{-1}$ , merupakan vibrasi ulur yang karakteristik dari  $\text{CH}_2$ , hal ini menunjukkan bahwa pada silika yang dimodifikasi telah terikat gugus  $\text{CH}_2$  yang berasal dari 3-MPTMS [8].

Morfologi permukaan adsorben dan komposisi unsur penyusun adsorben silika gel, dan HMS dapat diketahui melalui analisis menggunakan SEM-EDX, yang terdapat pada Gambar 2. Dari analisis menggunakan EDX, dapat diketahui bahwa sintesis HMS sudah berhasil dilakukan berdasarkan komposisi unsur dalam adsorben (Tabel 1).

Tabel 1. Komposisi unsur dalam adsorben Silika gel, dan HMS-2

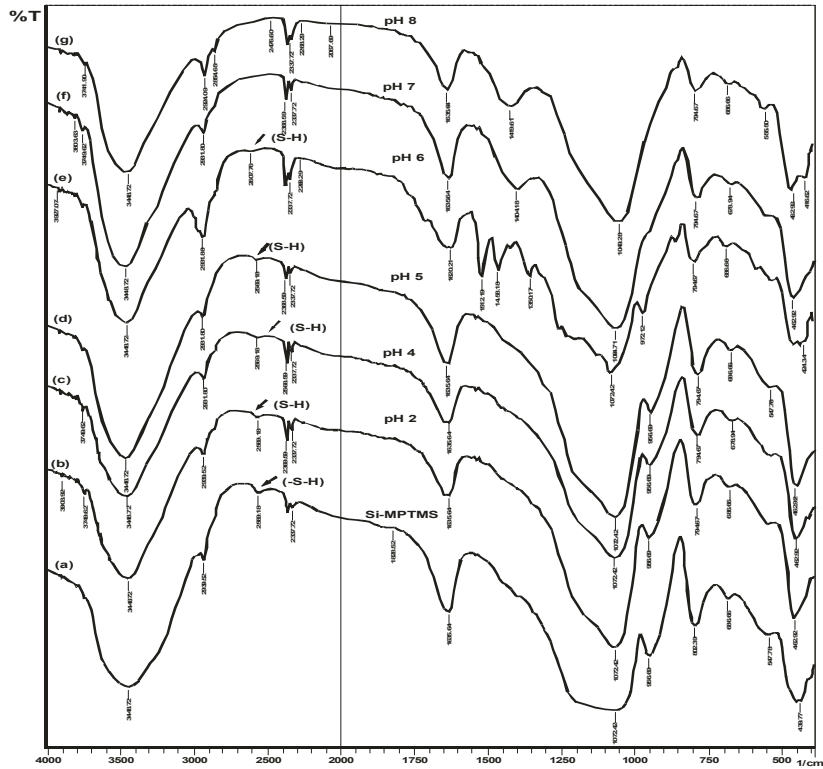
Unsur	% Massa dalam adsorben	
	Silika gel	HMS
Si	46,74	32,95
O	53,26	28,47
C	-	35,76
S	-	2,82



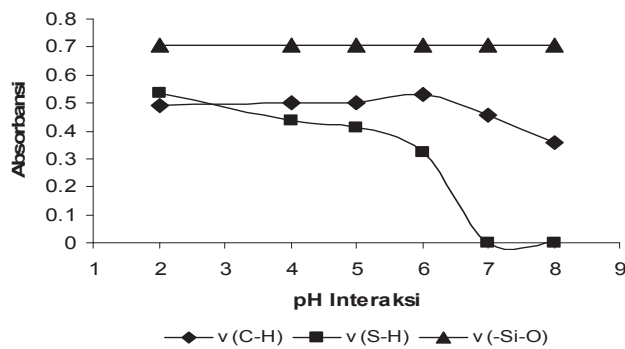
Gambar 2. Hasil SEM dan Spektra SEM-EDX dari adsorben (a) silika gel, dan Si-MPTMS-2.

### Interaksi ion Cd(II) dan Cu(II) dengan hibrida merkapto-silika

Interaksi ion logam Cd(II) dengan hibrida merkapto-silika mulai terjadi pada pH 2 dan cenderung meningkat hingga pH 6. Dari spektra inframerah (Gambar 3) dapat diamati bahwa pada pH 2 sampai pH 6 gugus S-H masih nampak yang ditunjukkan dengan adanya pita serapan pada bilangan gelombang  $2569,18 \text{ cm}^{-1}$ . Kemudian pita serapan tersebut tidak nampak lagi pada pH 7 dan 8, yang mengindikasikan bahwa sebagian ion logam sudah mulai mengendap. Harga absorbansi (Gambar 4) masing-masing gugus -C-H, -S-H mengalami penurunan dengan meningkatnya harga pH, pada gugus -Si-O (dari silanol) tidak mengalami perubahan, gugus -OH dari silanol kurang memberikan kontribusi pada interaksi adsorben dengan ion Cd(II).

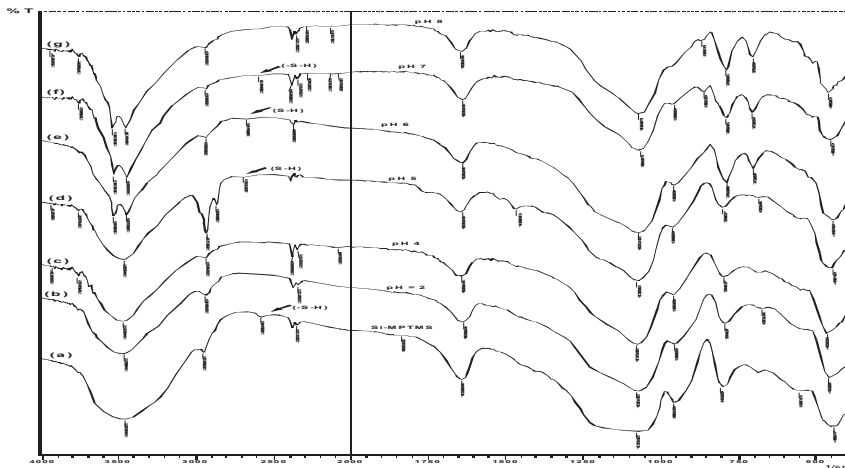


Gambar 3. Spektra inframerah adsorben HMS dari prekursor TEOS (a) dan hasil interaksinya dengan ion Cd(II) pada pH (b) 2, (c) 4, (d) 5, (e) 6, (f) 7 dan (g) 8.

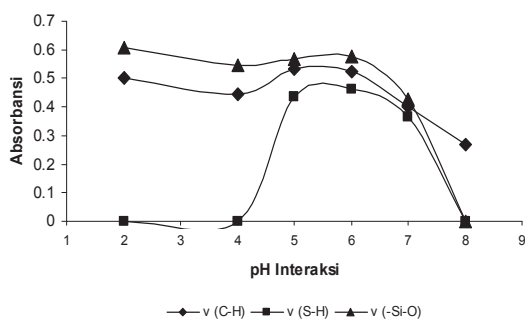


Gambar 4. Hubungan antara pH interaksi ion logam Cd(II) pada adsorben HMS dengan absorbansi spektra inframerah gugus : -C-H, -S-H, -Si-O (silanol).

Spektra inframerah hasil interaksi Cu(II) dengan adsorben HMS (Gambar 5), pada pH sangat rendah (pH 2) tidak terjadi interaksi, yang didukung dengan tidak munculnya pita serapan gugus S-H ( $2569,18 \text{ cm}^{-1}$ ). Bertambahnya harga pH meningkatkan interaksi ion logam dan optimum pada pH 5-6, di atas pH 6 terjadi penurunan karena ion logam mulai mengendap. Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa gugus yang berperan terhadap pengikatan ion Cu(II), adalah gugus S-H dan gugus -OH dari silanol, yang ditunjukkan dengan perubahan harga absorbansi ke dua gugus tersebut karena bertambah naiknya pH interaksi (Gambar 6).

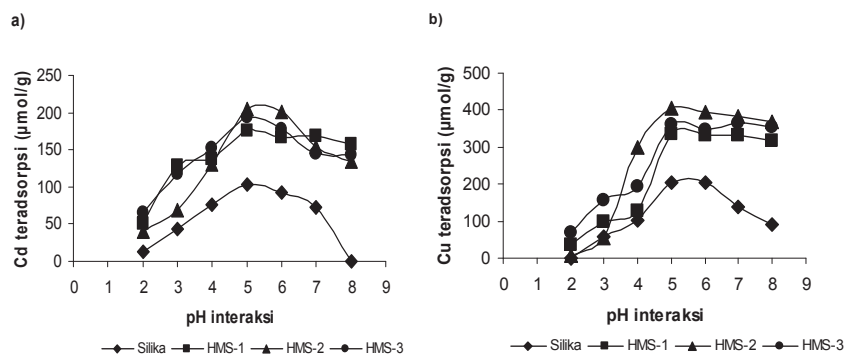


Gambar 5. Spektra inframerah adsorben HMS dari prekursor TEOS(a) dan hasil interaksinya dengan ion Cu(II) pada pH (b) 2, (c) 4, (d) 5, (e) 6, (f) 7 dan (g) 8.



Gambar 6. Hubungan antara pH interaksi ion logam Cu(II) pada adsorben HMS dengan absorbansi spektra inframerah gugus : -C-H, -S-H, -Si-O (silanol).





Gambar 7. Jumlah logam ion logam Cd(II) (a) dan (b) Cu(II) teradsorpsi pada adsorben silika gel dan HMS pada pH yang bervariasi.

Secara umum terlihat bahwa semakin tinggi pH maka adsorpsi ion logam semakin meningkat dan mencapai optimum pada pH 5-6, dan selanjutnya terjadi penurunan adsorpsi di atas pH 6 (Gambar 7). Pada pH rendah adsorpsi ion logam Cd(II) dan Cu(II) relatif kecil. Hal ini dapat dijelaskan bahwa pada kondisi asam, gugus fungsi yang terdapat pada adsorben terprotonasi, sehingga terjadi pengikatan ion hidrogen ( $H^+$ ) dan ion hidronium ( $H_3O^+$ ). Sementara itu ion-ion logam dalam larutan sebelum teradsorpsi oleh adsorben terlebih dahulu mengalami hidrolisis, menghasilkan proton ( $H^+$ ) dan kompleks hidrokso  $[M(OH)_n^{2-n}]^+$  yang akan lebih teradsorpsi daripada kation logam bebas ( $M^{2+}$ ) [10]. Pada kondisi asam jumlah kompleks hidrokso logam yang terbentuk lebih sedikit dan jumlah kation logam bebas lebih banyak. Dalam kondisi asam juga permukaan adsorben juga bermuatan positif, maka akan terjadi tolakan antara permukaan adsorben dengan ion logam, akibatnya adsorpsi rendah.

Pada pH 5 - 6 adsorpsi ion logam relatif meningkat, hal ini dapat terjadi karena kompleks hidrokso logam ( $MOH^+$ ) yang terbentuk di dalam larutan lebih banyak, demikian juga permukaan adsorben akan bermuatan negatif dengan melepaskan proton sehingga melalui gaya elektrostatis akan terjadi tarik menarik yang menyebabkan peningkatan adsorpsi. Pada pH > 7 adsorpsi mulai menurun, hal ini terjadi karena pada pH tersebut ion logam Cd(II) dan Cu(II) mulai terhidrolisis sehingga terbentuk spesies hidrokso logam yang mengendap [11, 12]. Selain itu

juga pada pH tinggi permukaan adsorben bermuatan negatif, akibatnya terjadi tolakan antara permukaan adsorben dan spesies ion logam, sehingga adsorpsi menjadi berkurang.

Jumlah ion Cu(II) yang teradsorpsi pada adsorben HMS lebih besar dari ion Cd(II). Kedua ion divalen Cd(II) dan Cu(II) dalam medium air cenderung berada dalam bentuk ionnya ( $M^{n+}$ ) dan membentuk kompleks dengan molekul air. Kation logam Cd(II) dan Cu(II) dalam medium air masing-masing mengikat enam molekul air sebagai ligan. Martell dan Hancock [13] memperkirakan ukuran kompleks sebagai jarak antara ion logam dengan oksigen pada molekul air yang terikat. Dari kedua kompleks  $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$  dan  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  dapat diidentifikasi jari-jari ionnya adalah : 2,30 Å dan 0,87Å. Adanya interaksi elektrostatik antara ion logam dengan molekul  $H_2O$  menyebabkan jari-jari hidrasi kecil apabila jari-jari ion besar, sehingga mobilitas dalam air akan lebih tinggi.

Fenomena ini juga dapat dijelaskan dengan mengacufifat asam basa keras lunak (Konsep *HSAB*) dari Pearson [14] yang menyatakan bahwa kelompok asam keras akan menyukai kelompok basa keras sedangkan kelompok logam-logam asam lunak berinteraksi dengan kelompok basa lunak. Dalam hal ini ion Cd(II) termasuk kelompok asam lunak dan ion Cu(II) yang termasuk kelompok madya (*borderline*). Gugus-gugus pada adsorben HMS yang berperan aktif dalam proses adsorpsi adalah -SH yang merupakan basa lunak dan -OH dari silanol yang merupakan situs basa keras. Ion Cu(II) yang merupakan logam bersifat madya (*borderline*) akan berinteraksi dengan gugus -SH dan juga gugus -OH, sedangkan Cd(II) berinteraksi dengan situs basa lunak(-SH).

## KESIMPULAN

Interaksi adsorben hasil modifikasi silika gel dengan 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (3-MPTMS) melalui teknik sol gel menggunakan prekursor TEOS terhadap ion logam Cd(II) dan Cu(II) sangat di pengaruhi oleh pH larutan. Interaksi ion Cd(II) an Cu(II) optimum pada pH 6 dengan kapasitas adsorpsi ion Cu(II) lebih besar dari ion Cd(II). Interaksi ion Cd(II) dengan adsorben didominasi oleh gugus -

SH, sedangkan ion Cu(II) oleh gugus –SH dan –OH (silanol) dari hibrida merkupto-silika.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. Quintanilla, D.P., Sanchez A.S., del Hierro, I., Fajardo, M., and Sierra, I., 2007, *Journal of Colloid and Interface Science*, 313, 551-562.
2. Santos, E.A. Pagono, R.L., Simoni, J.A., Airoidi, C., Cestari, A.R., and Viera, E.F.S., 2001, *Colloid and Surface*, 201, 25-282.
3. Camel, V., 2003, *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1177-1233.
4. Jiang, N., Chang, X., Zheng, H., He, Q., and Hu, Z., 2006, *Analytica Chimica Acta*, 577, 225-231.
5. Narsito, Nuryono dan Suyanta, 2004, *Laporan Penelitian Dasar*, Lembaga Penelitian, UGM, Yogyakarta.
6. Alcantara, E.F.C., Faria, E.A., Rodrigues, D.V., Evangelista, S.M., DeOliveira, E., Zara L.F, Rabelo, D., and Prado A.G.S., 2007, *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 1-7.
7. Fihlo, N.L., do Carmo D.R., and Rosa, A.H., 2006, *Electrochimica Acta*, 52, 965-972.
8. Filha, V.L.S.A., Wanderley, A.F., de Sousa, K.S., Espinola, J.G.P., da Fonseca, M.G., Arakaki, T. and Arakaki, L.N.H., 2006, *Colloids an Surface A: Physicochem.Eng. Aspects*, 279: 64-68.
9. Evangelista, S.M., Deoliveira, E., Castro, G.R., Zara, L.F., and Prado, A.G.S., 2007, *Surface Science*, 601 : 2194-2202.
10. Elliott, H.A., Liberaty, M.R. and Huang, C.P., 1986, *J. Environ. Qual.*, vol 15, No.3, 214-219.
11. Minear, R.A., and Keith, L.H., *Water Analysis*, Volume 1, Inorganic Species Part 1, Academic Press, Inc. New York, 1982.
12. Gupta, V.K., and Rastogi A., 2008, *Juournal of Hazardous Materials*, 152 : 407- 414.
13. Martell A.E., and Hancock, R.D., *Metal Complexes in Aqueous Solution*, Plenum Press, New York. 1996, 7-8.
14. Miessler G.L, and Tarr, D.A, *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffts, New Jersey, 1991, 197-202.