

SINTESIS DAN UJI ADSORPSI SILIKA TERMODIFIKASI 3-Aminopropiltriethoxysilan (APTS) PADA LOGAM Cu (II) DALAM LARUTAN

Yusmaniar, Maria Paristiowati dan Nathasya Jofita

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Jakarta.

Jl. Pemuda No.10, Rawamangun 13320, Jakarta, Indonesia

Corresponding Author: ys_maniar@yahoo.com

Abstrak

Pada penelitian ini dibuat adsorben silika termodifikasi APTS yang disintesis menggunakan bahan dasar sekam padi. Abu sekam padi ini diolah sedemikian rupa menjadi larutan natrium silikat hingga menghasilkan produk silika gel. Silika gel kemudian dimodifikasi secara kimia dengan reagen 3-aminopropiltriethoxysilan (APTS) sehingga menghasilkan silika termodifikasi APTS. Hasil FTIR menunjukkan bahwa silika termodifikasi APTS mengandung serapan gugus fungsi amino (-NH₂), silanol (Si-OH), siloksana (Si-O-Si), dan rantai alifatik (-CH₂-). Kandungan dari silika termodifikasi APTS yang ditunjukkan melalui hasil analisis EDX juga menunjukkan bahwa produk memiliki persentase massa masing-masing atom 35.26% silika, 48.47% oksigen, dan 16.27% nitrogen. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pH optimum yang diperlukan untuk adsorpsi ion Cu(II) dengan silika termodifikasi APTS adalah 4.0 dan konsentrasi optimum sebesar 100 mg/L. Adsorpsi ion Cu(II) oleh silika termodifikasi APTS mengikuti isoterma adsorpsi Langmuir dengan nilai q_{maks} sebesar 48.36 mg/g. Dengan demikian adsorpsi terjadi secara kimia dengan membentuk lapisan monolayer.

Abstract

APTS modified silica adsorbent which has been synthesized, using rice hull ash as a raw material. This rice hull ash was carried out to sodium silicate which will be produced to silica gel product. Silica gel was modified with 3-Aminopropyltriethoxysilane (3-APTS) so that produced APTS modified silica. FTIR data indicated APTS modified silica showed the presence of amine (-NH₂), silanol (Si-OH), siloxane (Si-O-Si) groups, and aliphatic chains (-CH₂-). Contents of APTS modified silica were determined by EDX which had 35.26% silica, 48.47% oxygen, and 16.27% nitrogen. Research results showed that a pH value is 4.0 which is favorable for copper adsorption and optimum concentration value is 100 mg/L Cu(II). Adsorption process of Copper(II) ion by APTS modified silica followed Langmuir isotherm with q_{maks} 48.36 mg/g. Therefore adsorption happened chemically with monolayer.

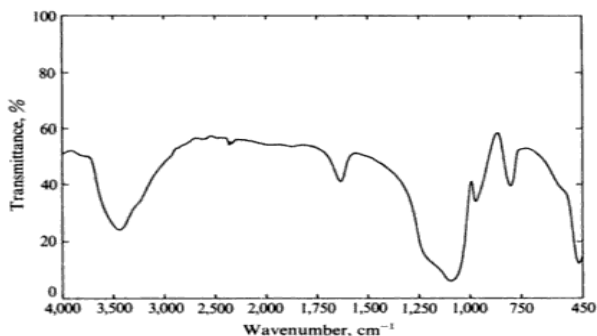
Key words: APTS modified silica, sol-gel, rice hull ash, adsorption, copper.

1. Pendahuluan

Logam berat adalah logam dengan densitas lebih besar dari 5 g/cm³, termasuk unsur dengan nomor atom lebih besar dari 20, kecuali logam alkali, logam alkali tanah, lantanida dan aktinida. Ion Cu²⁺ adalah salah satu logam berat yang dapat menimbulkan gangguan bila jumlahnya dalam tubuh berlebihan. Unsur tembaga yang melewati ambang batas maksimum pada media tertentu juga dapat mencemari lingkungan air. Limbah yang mengandung Cu²⁺ dapat berasal dari buangan bahan seperti dari industri galangan kapal yang menggunakan cat anti pencemaran (*anti fouling paints*) [1], industri pengolahan kayu, PCB (*Printed Circuit Board*), limbah domestik, dll.

Kandungan tembaga dalam air dapat menentukan kualitas air berdasarkan parameter kadar maksimum tembaga yang dibagi sesuai keperluannya masing-masing. Ambang batas maksimum air yang digunakan sebagai air minum adalah 1 mg/l. Sementara kualitas air yang baik untuk keperluan perikanan dan peternakan adalah maksimum 0.02 mg/l dan untuk keperluan pertanian dan yang dapat dimanfaatkan untuk usaha perkotaan industri listrik tenaga air, lintas air, pertanian, dsb, adalah maksimum 0.2 mg/l yang diperbolehkan. Selain itu, menurut Kementerian Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup Nomor 51 tahun 2004, baku

mutu tembaga untuk biota perairan laut adalah 0.008 mg/L.



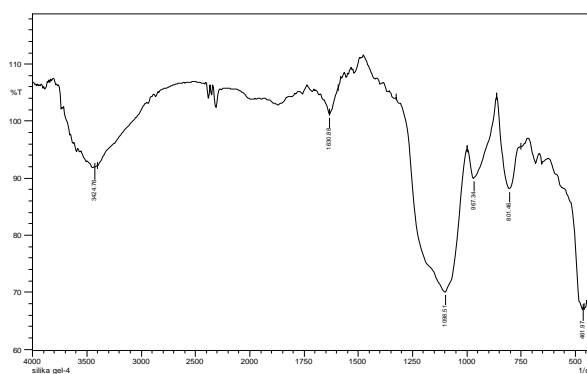
Gambar 1. Spektra FTIR Silika Gel Murni Produksi Merck (Kieselgel 60 Tipe G).

Banyak metode seperti adsorpsi, pengendapan zat kimia, pertukaran ion, *reverse osmosis*, dan adsorpsi, yang dilakukan untuk menghilangkan kandungan Cu^{2+} dari larutan [2]. Di antara metode-metode ini, adsorpsi adalah metode yang efektif digunakan dari segi ekonomis dan sudut pandang teknologi. Selain itu, adsorben dapat dihasilkan dari sumber daya alam berupa limbah. Jenis adsorben yang menjadi perhatian adalah silika termodifikasi dimana silika dicabangkan dengan gugus fungsional seperti tiol atau gugus amino [3].

Modifikasi adsorben dengan gugus fungsional organik merupakan salah satu cara untuk memaksimalkan kemampuan adsorpsi. Modifikasi ini mendapatkan perhatian besar karena kapasitas adsorpsi yang tinggi, dan selektivitas yang tinggi [1], [3]. Selain itu gugus organik sebagai atom pendonor elektron memiliki muatan negatif yang dapat menetralkan muatan ion logam, sehingga gugus organik dapat berikatan dengan ion logam melalui ikatan kovalen koordinasi membentuk senyawa kompleks [4]. Menurut Hongjie gugus amino ($-\text{NH}_2$) menjadi salah satu gugus fungsional terefisien untuk menghilangkan ion logam berat.

Adsorben sintetik dengan gugus amino dapat digunakan dalam aplikasi pengikatan ion logam berat [2]. Beberapa macam adsorben

sintetik yang mengandung gugus amino dapat digunakan seperti biopolimer alam (kitosan), karbon aktif, silika, atau selulosa. Selain gugus amino, ada juga gugus lain yang dapat mengikat ion logam berat seperti hidroksil, tiol, karboksil, sulfonat, fenol, karbonil, eter, fosforil, dan nitro]. Gugus fungsi tersebut dapat digunakan untuk memodifikasi permukaan adsorben. Permukaan adsorben yang mengandung gugus fungsi (pendonor elektron) tersebut dapat dimanfaatkan elektronnya untuk berikatan dengan logam berat sebagai akseptor elektron.



Gambar 2. Spektra FTIR Silika Gel Hasil Sintesis.

Abu sekam padi merupakan salah satu adsorben populer yang sering digunakan karena kandungan silikanya yang sangat besar yaitu 90-98% [4]. Metode yang sederhana berdasarkan penggunaan larutan natrium silikat dan pencampuran dengan larutan asam dapat dikembangkan untuk mensintesis adsorben silika dari abu sekam padi dengan kontaminan mineral yang sedikit [5]. Apabila abu sekam padi diolah menjadi silika gel dengan metode sol-gel, maka permukaan silika dapat digunakan untuk menyerap suatu adsorbat. Sifat spesifik silika sebagai adsorben terletak pada area permukaannya besar yaitu 200-800 m^2/g , porositasnya yang tinggi, dan dapat teraglomerasi, sehingga sifat ini merupakan alasan utama silika gel sering dijadikan adsorben [6]. Area permukaan yang besar dapat menyerap adsorbat lebih banyak.

Tabel 1. Jumlah Ion Cu²⁺ yang Diadsorpsi sebagai Fungsi pH

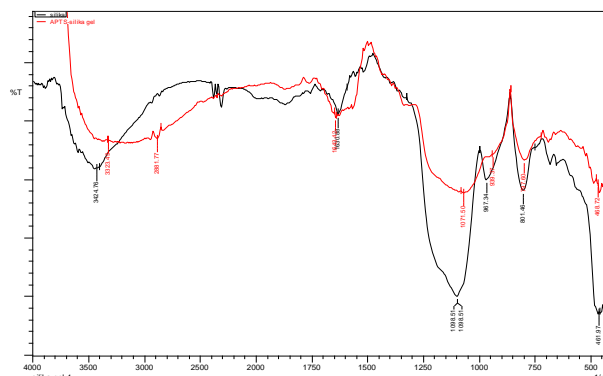
pH	Abs	C _o (mg/L)	C _e (mg/L)	q (mg/g)
2	1.2665	10	6.977	3.023
3	0.652	10	3.55095	6.44905
4	0.04445	10	0.2131	9.7869
5	0.0439	10	0.21005	9.78995
6	0.04165	10	0.1976	9.8024

Keterangan: Abs = absorbansi ion logam yang terukur dengan AAS
 C_o = konsentrasi ion logam sebelum adsorpsi (mg/L)
 C_e = konsentrasi ion logam setelah adsorpsi (mg/L)
 q = jumlah ion logam yang teradsorpsi

Salah satu adsorben silika yang mengandung gugus amino sudah diteliti sebelumnya dengan 3-APTMS sebagai reagen organoalkoksisilan [2]. Silika termodifikasi APTMS ini digunakan untuk mengikat ion logam berat tembaga dari larutan dengan kemampuan yang lebih baik dibandingkan silika tanpa APTMS. Dang Viet Quang menunjukkan pada dosis tertentu 3-APTMS/silika menyatakan bahwa ion tembaga dapat diserap dan membentuk struktur kompleks antara Cu²⁺ dan gugus amino [2]. Sayangnya silika yang digunakan untuk uji adsorpsi tidak memanfaatkan limbah agrikultural seperti sekam padi. Sementara sekam padi memiliki kandungan silika yang cukup banyak dan dapat dimanfaatkan sebagai adsorben.

Dalam penelitian ini, adsorben silika termodifikasi APTS dipreparasi dengan percabangan APTS (aminopropiltrioksisilan) pada permukaan silika untuk diuji kemampuan adsorpsinya terhadap ion Cu(II). Silika digunakan sebagai *carrier* karena porositas dan area permukaannya yang besar [8]. 3-APTS dipilih sebagai monomer fungsional

karena 3-APTS mengandung gugus amino yang dapat berikatan koordinasi dengan ion logam berat untuk membentuk senyawa kompleks. Senyawa kompleks yang terbentuk mampu mengurangi kandungan Cu²⁺ yang berasal dari limbah. Walaupun silika berhasil dibuat dari sekam padi, namun belum ada penelitian lebih lanjut untuk memanfaatkan silika termodifikasi APTS dari sekam padi sebagai adsorben logam tembaga dalam larutan.



Gambar 3. Perbandingan Spektrum FTIR antara Silika Gel (hitam) dan Silika Termodifikasi APTS (merah).

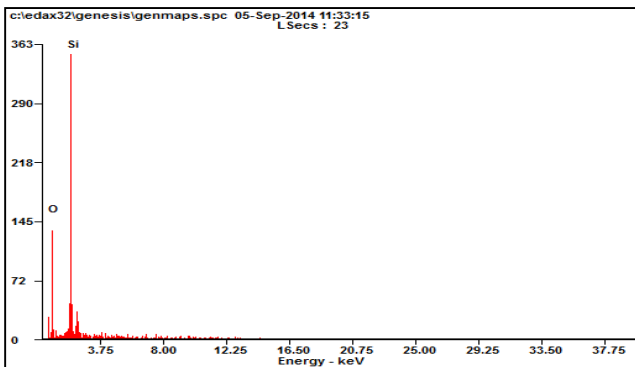
Tabel 2. Jumlah Ion Cu²⁺ yang Diadsorpsi sebagai Fungsi Konsentrasi Adsorbat

pH	Abs	C _o	C _e	q (mg/g)
4	1.2665	20	0.4899	19.5101
4	0.652	40	13.137	26.863
4	0.04445	60	28.289	31.711
4	0.0439	80	42.86875	37.13125
4	0.04165	100	51.64	48.36
4	0.04165	120	74.375	45.625
4	0.04165	140	99.8225	40.1775

2. Metodologi Penelitian

2.1 Sintesis Silika Gel dari Sekam Padi

Pada awalnya dilakukan pengabuan sekam padi pada suhu 700 °C selama 4 jam, kemudian 10 gram sampel abu sekam padi ditambah akuades sebanyak 60 mL dan diteteskan HCl 1 M sambil diaduk dengan *magnetic stirrer*. Dispersi ini kemudian direfluks selama 2 jam, disaring, residu abu sekam padi (ASK) dicuci dengan 100 mL aqua DM. Residu ini digunakan untuk ekstraksi silika.



Gambar 4. EDX Silika Gel.

Residu ASK yang sudah dicuci dengan asam kemudian ditambahkan 1M larutan NaOH dan direfluks selama 1 jam. Kemudian larutan disaring dan residu dicuci dengan 100mL air mendidih. Filtrat dan hasil cucian didinginkan dalam temperatur ruang dan

dititrasi 1N HCl hingga mencapai pH 7. Ketika mencapai pH 7, larutan akan berubah menjadi silika gel, kemudian didiamkan dalam waktu 18 jam. Silika gel yang sudah jadi dianalisis dengan EDX dan FTIR.

2.2 Sintesis Silika Termodifikasi APTS

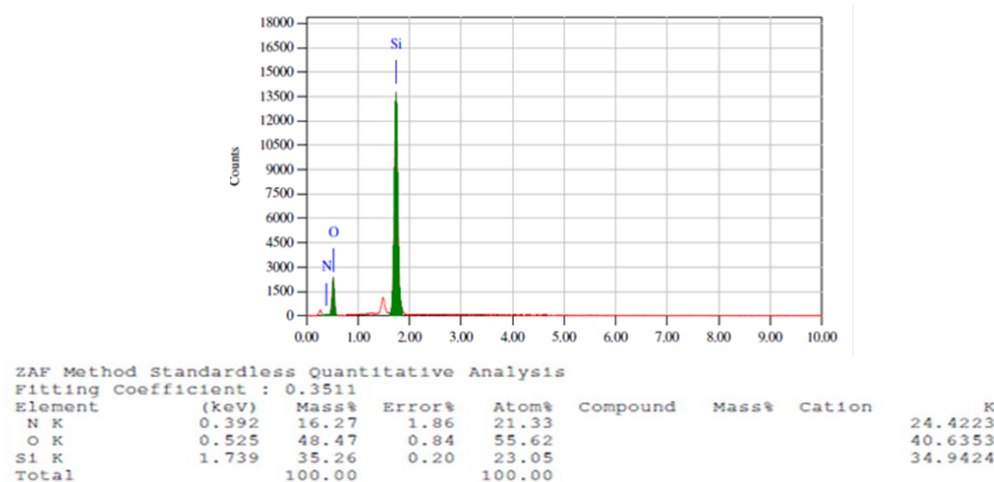
Silika gel yang dihasilkan direflukskan selama 24 jam dalam toluena kemudian ditambahkan 10 mL APTS. Selanjutnya disaring dan residu dicuci dua kali dengan etanol (PA) sebanyak 25 mL. Silika termodifikasi APTS ini kemudian dianalisis dengan alat karakterisasi EDX dan FT-IR.

2.3 Uji Adsorpsi Silika Termodifikasi APTS terhadap Logam Cu²⁺

a. Pengaruh pH larutan Cu(II)

Larutan ion Cu(II) 10 mg/L disiapkan pada masing-masing pH 2, 3, 4, 5, dan 6. silika termodifikasi APTS dicampurkan dengan 50 mL larutan Cu(II) tersebut. Kemudian larutan diaduk selama 10 menit melalui pengadukan konstan dengan *magnetic stirrer* pada suhu kamar. Lalu larutan disaring dan filtratnya diambil untuk dianalisis dengan AAS untuk mengetahui konsentrasi ion Cu²⁺.

b. Pengaruh konsentrasi Cu(II)



Gambar 5. EDX Silika Termodifikasi APTS

Larutan ion Cu(II) dengan konsentrasi 20, 40, 60, 80, 100, 120, dan 140 mg/L disiapkan pada pH optimum. Silika termodifikasi APTS dicampurkan dengan 50 mL larutan Cu(II) tersebut. Lalu larutan disaring dan filtratnya diambil untuk dianalisis dengan AAS untuk mengetahui konsentrasi ion Cu^{2+} .

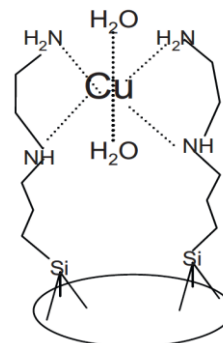
3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Karakterisasi Silika Gel dan Silika Termodifikasi APTS

3.1.1 Fourier Transform Infra Red (FT-IR)

Analisis FTIR dilakukan untuk kedua sampel, yaitu silika gel dan silika termodifikasi APTS. Kurva analisis FTIR ditampilkan pada gambar 1. Gambar tersebut merupakan spektrum IR dari silika gel produksi Merck (Kieselgel 60 tipe G) yang digunakan sebagai pembanding. Pita serapan pada bilangan gelombang $472,5 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi tekuk gugus siloksana Si-O-Si. Vibrasi ulur simetris Si-O dari Si-O-Si ditunjukkan oleh pita serapan pada bilangan gelombang $800,4 \text{ cm}^{-1}$. Pita serapan pada $974,0 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur Si-O dari Si-OH. Pita serapan yang kuat pada bilangan gelombang $1101,3 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur asimetris Si-O dari Si-O-Si, sedangkan pita lebar pada bilangan gelombang $3448,5 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur gugus -OH dari Si-OH. Adanya pita serapan pada $1629,7 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi dari molekul air yang terikat [7].

Spektrum FTIR pada gambar 2 merupakan spektrum silika gel hasil sintesis dari sekam padi. Serapan inframerah menunjukkan kemiripan dengan spektrum silika gel pembanding. Pita-pita serapan terletak pada posisi bilangan gelombang yang hampir sama. Dengan demikian, gugus fungsi yang terdapat pada silika gel ini adalah juga gugus siloksana dan silanol.

Gambar 6. Struktur Senyawa Kompleks antara Cu^{2+} dan Silika Termodifikasi APTS.

Pada gambar 3. merupakan spektra silika termodifikasi APTS terlihat adanya perubahan pola serapan. Pita serapan (merah) pada bilangan gelombang $3323,49$ mengalami penurunan intensitas serapan dibandingkan dengan spektrum SG hasil sintesis. Begitu juga dengan pita serapan pada bilangan gelombang $1071,50$, $939,97$, $797,60$, dan $468,72$. Penurunan intensitas serapan ini menunjukkan berkurangnya gugus silanol

Tabel 3. Jumlah Ion Cu²⁺ yang Diadsorpsi oleh Silika Termodifikasi APTS sebagai Fungsi Konsentrasi pada pH 4 dan Konsentrasi 100 mg/L.

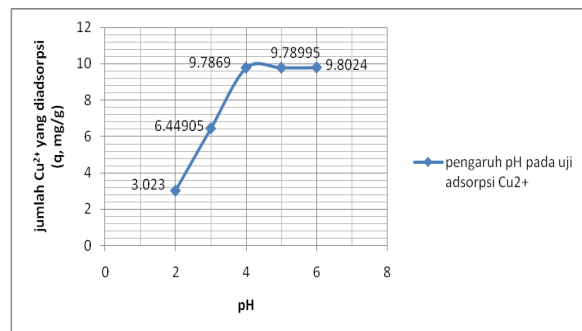
C _o	C _e	q (mg/g)	C _e /q	log C _e	log q
20	0.4899	19.5101	0.02511	-0.3099	1.29026
40	13.137	26.863	0.489037	1.1185	1.42916
60	28.289	31.711	0.892088	1.45162	1.50121
80	42.86875	37.13125	1.154519	1.63214	1.56974
100	51.64	48.36	1.067825	1.71299	1.68449
120	74.375	45.625	1.630137	1.87143	1.6592
140	99.8225	40.1775	2.484537	1.99923	1.60398

Keterangan: Abs = absorbansi ion logam yang terukur dengan AAS
 C_o = konsentrasi ion logam sebelum teradsorpsi (mg/L)
 C_e = konsentrasi ion logam setelah teradsorpsi (mg/L)
 q = jumlah ion logam yang teradsorpsi

akibat terjadinya kondensasi dengan senyawa APTS pada proses transisi sol-gel.

Munculnya pita serapan baru pada bilangan gelombang 2811.77 cm⁻¹ yang merupakan serapan rantai alifatik akibat vibrasi ulur -CH₂- juga menunjukkan bahwa silika termodifikasi APTS telah berhasil dibuat. Vibrasi ulur N-H ditunjukkan oleh serapan pada bilangan gelombang 3600-3200 cm⁻¹ yang bertumpang tindih dengan serapan gugus OH dari Si-OH pada bilangan gelombang 3323.49 cm⁻¹. Munculnya serapan baru tersebut didukung oleh terjadinya pergeseran serapan gugus siloksana ke bilangan gelombang yang lebih rendah, yaitu 1071.50, 797.60, dan 468.72, yang menunjukkan adanya perubahan lingkungan Si-O-Si akibat pembentukan silika termodifikasi APTS. Dari serapan-serapan tersebut, dapat dilihat kesamaan serapan antara silika gel dan silika termodifikasi APTS namun perbedaannya terletak pada intensitas yang menurun dan

munculnya serapan baru yaitu gugus amina dan rantai alifatik. Hal ini menunjukkan bahwa silika gel telah berhasil dimodifikasi dengan APTS membentuk silika termodifikasi APTS yang mengandung gugus reaktif, yaitu amino (-NH₂), silanol (Si-OH), dan siloksana (Si-O-Si).

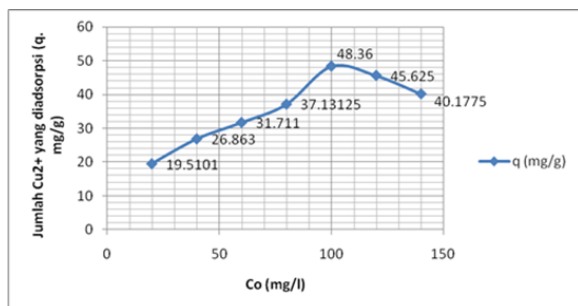


Gambar 7. Pengaruh pH terhadap Jumlah Ion Cu²⁺ yang Diadsorpsi.

3.1.2 Karakterisasi Menggunakan Electron Diffraction X-Rays (EDX)

Analisis EDX digunakan untuk mengetahui komponen kimia yang menyusun material.

Spesifikasi EDX yang digunakan untuk menganalisis silika gel ini adalah tipe mini SEM-EDAX SEC2500, sementara untuk menganalisis silika termodifikasi APTS adalah JED-2300. Hasil analisis EDX dari silika gel dan silika termodifikasi APTS ditampilkan dalam gambar 4 dan 5.



Gambar 8. Pengaruh Konsentrasi Adsorbat terhadap Jumlah Ion Cu²⁺ yang Diadsorpsi

Analisis EDX dari silika gel pada gambar 4, menunjukkan unsur silikon dan oksigen. Kedua unsur tersebut berasal dari atom penyusun senyawa silika yaitu SiO₂. Dengan demikian unsur penyusun silika (SiO₂) memiliki persentase massa masing-masing atom yaitu untuk atom Si (54.2%), dan atom O (45.7%).

Gambar 5 merupakan grafik EDX silika termodifikasi APTS yang menunjukkan komponen material yang ada yaitu atom Si, O, dan N. Dengan persentase massa masing-masing atom yaitu untuk atom Si (30.69%), atom O (53.03%), dan atom N (16.28%). Dari hasil analisis silika termodifikasi APTS, didapatkan hasil yang berbeda dengan analisis silika gel, yaitu terdapatnya atom nitrogen (N) pada silika termodifikasi APTS. Unsur N didapat dari senyawa reagen 3-aminopropiltriethoxysilan (APTS) yang mengandung gugus amino. Ini merupakan hasil reaksi pengkoplingan antara silika gel dan gugus amino (NH₂). Hal ini menunjukkan bahwa silika gel telah berhasil dimodifikasi dengan APTS membentuk silika termodifikasi APTS.

3.2 Uji Adsorpsi Silika Termodifikasi APTS terhadap Logam Cu (II)

Struktur silika termodifikasi APTS yang mengikat ion Cu²⁺ diberikan pada gambar 6. Ion kompleks [Cu(NH₂)₄]²⁺ adalah senyawa ionik, dimana kation dari logam transisi Cu²⁺ sebagai atom pusat berikatan dengan 4 molekul netral NH₂ sebagai ligan kelat. Ikatan antara ligan dan atom pusat adalah ikatan kovalen koordinasi. Bilangan koordinasi untuk Cu²⁺ dalam [Cu(NH₂)₄]²⁺ adalah 4 dan muatannya adalah +2

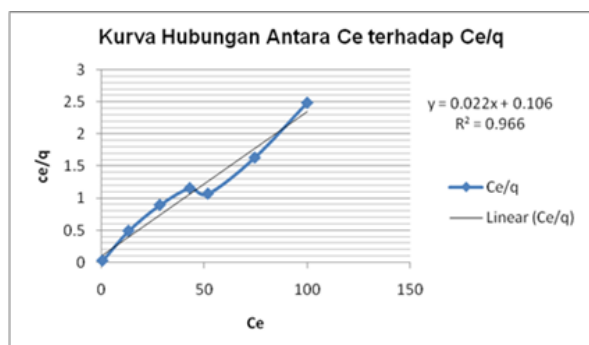
Berdasarkan asas energetika, tingkat energi dari kompleks [Cu(NH₂)₄]²⁺ adalah paling rendah apabila tolakan antara empat ligan NH₂ minimal.

Hal itu terjadi apabila empat ligan tersebut posisinya sejauh mungkin, yaitu terletak pada pojok-pojok bujur sangkar, sehingga kompleks ini memiliki struktur bujur sangkar. Di samping itu, ion [Cu(NH₂)₄]²⁺ bersifat paramagnetik (dapat ditarik oleh medan magnet) yang kemagnetikannya setara dengan adanya sebuah elektron tidak berpasangan pada orbital 4p atom pusatnya.

Hal ini menunjukkan bahwa pada pembentukan kompleks tersebut terjadi eksitasi elektron. Eksitasi orbital memerlukan energi karena elektron pindah dari orbital 3d ke orbital 4p yang tingkat energinya lebih tinggi. Oleh karena itu pembentukan kompleks ini melibatkan hibridisasi *dsp*².

3.2.1 Penentuan pH Optimum Cu²⁺

Tingkat keasaman atau pH larutan yang mengandung logam Cu²⁺ berpengaruh besar terhadap adsorpsi. pH dapat mempengaruhi muatan gugus-gugus fungsional dari permukaan silika termodifikasi APTS yang berperan aktif dalam proses penyerapan logam berat [5]. Demikian halnya perubahan pH dapat mempengaruhi proses adsorpsi, sehingga ion H⁺ dapat bereaksi dengan gugus fungsi pada sisi aktif permukaan adsorben. Variabel pH larutan merupakan hal penting



Gambar 9. Kurva Isotherma Langmuir.

dalam adsorpsi ion logam karena ion hidrogen merupakan ion yang berkompetisi kuat dengan ion logam. Untuk mengetahui pengaruh pH pada proses adsorpsi, perlakuan dilakukan pada nilai pH yang berbeda-beda. Kondisi pH optimum ditentukan berdasarkan jumlah kapasitas adsorpsi tertinggi adsorben silika termodifikasi APTS terhadap ion logam Cu^{2+} .

Optimasi pH larutan tembaga oleh silika termodifikasi APTS pada penelitian ini dilakukan dengan variasi pH sebesar 2, 3, 4, 5, dan 6. Pemilihan pH ini didasarkan pada penelitian sebelumnya oleh Quang (2012), yaitu mengenai penyerapan logam Cu (II) oleh silika termodifikasi APTS pada kondisi pH larutan 2, 3, dan 5.

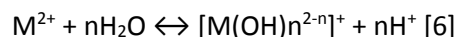
Optimasi pH dilakukan dengan menempatkan silika termodifikasi APTS dalam gelas kimia dan 10 ppm larutan tembaga. Adsorpsi dilakukan dalam sistem kelompok (*batch*) dengan cara mencampurkan larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dengan variasi pH larutan 2, 3, 4, 5, dan 6 pada konsentrasi 10 ppm lalu diaduk selama 10 menit. Selanjutnya larutan disaring untuk memisahkan silika yang sudah menyerap tembaga dengan filtrat tembaga. Kemudian setiap filtrat dianalisis dengan AAS untuk menentukan konsentrasi Cu (II) yang teradsorpsi.

Berdasarkan tabel 1 dan gambar 7 dapat dilihat bahwa pH larutan Cu^{2+} berpengaruh terhadap jumlah ion Cu^{2+} yang diadsorpsi. pH optimum adsorpsi ion Cu^{2+} oleh silika

termodifikasi APTS adalah 4 dengan jumlah ion yang diadsorpsi adalah 9,7689 mg/g. Hasil yang berbeda diperoleh dari hasil penelitian Quang dkk (2012), penyerapan optimum ion Cu^{2+} dengan menggunakan silika termodifikasi APTS yaitu pada pH 5,5.

Sebagai hasil yang diperoleh, kapasitas adsorpsi dari silika termodifikasi APTS meningkat secara signifikan yang diawali dari pH 2 hingga pH 4. Kapasitas adsorpsi terlihat konstan saat uji adsorpsi pada pH 5 sampai pH 6. Dengan demikian kereaktifan gugus fungsional mempengaruhi interaksi dengan ion logam pada permukaan adsorben silika termodifikasi APTS [1]. Mulai dari pH rendah sampai pada pH optimum memberikan peningkatan adsorpsi bagi ion Cu^{2+} , selanjutnya setelah mencapai kondisi optimum maka adsorpsi cenderung stabil.

Ion-ion logam dalam larutan sebelum teradsorpsi oleh adsorben terlebih dahulu mengalami hidrolisis, menghasilkan ion H^+ seperti persamaan berikut :



Pada kondisi asam persamaan tersebut akan bergeser ke kiri karena konsentrasi ion H^+ di ruas kanan bertambah, sehingga jumlah kompleks hidroksida logam yang terbentuk lebih sedikit dan jumlah kation logam bebas lebih banyak. Oleh karena itu, dalam pH asam lebih banyak ion Cu^{2+} yang dihasilkan daripada ion hidroksida logamnya.

Pada pH rendah yaitu pH 2 dan 3 adsorpsi ion Cu^{2+} rendah. pH yang terlalu rendah dapat mengakibatkan kompetisi antara Cu^{2+} dan ion H^+ . Hal ini dikarenakan pada pH rendah permukaan adsorben dikelilingi oleh ion H^+ (karena gugus fungsi yang terdapat pada adsorben terprotonasi) [4]. pH yang terlalu rendah mengakibatkan tolakan yang menghalangi kation logam Cu^{2+} berdekatan ke sisi permukaan adsorben karena dalam kondisi asam permukaan adsorben dapat

bermuatan positif akibat terprotonasi [5]. Dengan demikian pada pH 2 dan 3, ion Cu^{2+} tidak dapat terserap seluruhnya oleh adsorben karena sebagian besar permukaannya sudah berikatan dengan ion H^+ .

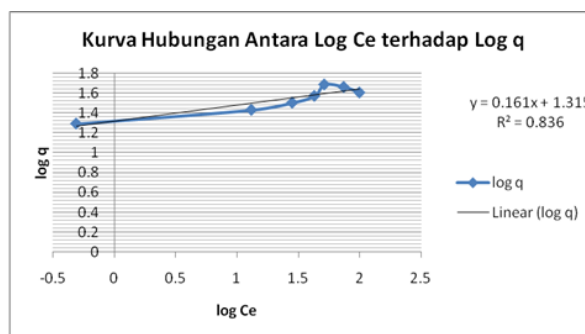
Pada pH 4 merupakan kondisi optimum adsorben dapat menyerap tembaga. Hal ini dikarenakan tidak adanya kompetisi ion H^+ dengan permukaan adsorben. Permukaan adsorben tidak mengalami protonasi sehingga muatan permukaan adsorben menjadi negatif. Muatan ini yang selanjutnya melepaskan proton dari gugus fungsi sehingga meningkatkan tarikkannya dengan ion Cu^{2+} yang bermuatan positif. Pada pH 5 dan 6 jumlah ion Cu^{2+} yang diserap teramat tidak jauh berbeda dengan pH 4. Hal ini menunjukkan bahwa pada pH 4 adsorben sudah efektif dalam menyerap ion logam.

3.2.2 Penentuan Konsentrasi Optimum Ion Cu^{2+}

Hasil analisa AAS berupa nilai absorbansi dan konsentrasi sisa logam tembaga (Cu) yang terdapat dalam filtrat. Tabel 2 dan gambar 8 menunjukkan pengaruh konsentrasi Cu^{2+} terhadap jumlah ion yang diadsorpsi. Konsentrasi optimum adsorpsi ion Cu^{2+} terjadi pada konsentrasi 100 ppm dengan jumlah ion yang diadsorpsi adalah 48,36 mg/g. Adsorpsi ion Cu^{2+} pada 120 dan 140 ppm menurun karena permukaan adsorben silika termodifikasi APTS sudah jenuh dengan ion logam.

Grafik menunjukkan bahwa nilai kapasitas adsorpsi (q) meningkat di rentang konsentrasi 20-100 ppm. Semakin besar konsentrasinya, semakin besar pula kesempatan adsorben untuk menyerap Cu^{2+} karena area permukaan silika gel yang besar tersebut dapat menyerap Cu^{2+} lebih banyak. Namun pada konsentrasi yang semakin tinggi pada 120-140 ppm, kemampuan adsorpsi melemah dan mengalami penurunan nilai q. Hal ini disebabkan pada batasan tertentu keadaan

area permukaan adsorben sudah jenuh akibat penyerapan konsentrasi yang semakin besar, sehingga adsorben sudah tidak mampu menyerap tembaga lebih maksimal lagi. Jika sejumlah tertentu adsorben dicampur dengan berbagai konsentrasi adsorbat pada temperatur yang sama dan dibiarkan mencapai kesetimbangan adsorpsi, maka pada suatu saat jumlah zat yang teradsorpsi tidak bertambah lagi meskipun konsentrasi adsorben ditambah.



Gambar 10. Kurva Isoterma Freundlich

3.3 Penentuan Kapasitas Adsorpsi Ion Cu^{2+}

Salah satu dari tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui persamaan isoterma adsorpsi Langmuir dan Freundlich pada proses penyerapan ion logam Cu (II) oleh silika termodifikasi APTS. Pengujian pola isoterma adsorpsi yang sesuai untuk proses penyerapan ion logam Cu (II) oleh silika termodifikasi APTS dilakukan dengan perhitungan menggunakan persamaan Langmuir dan Freundlich. Uji persamaan Langmuir dilakukan dengan menggunakan persamaan:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad [13]$$

Keterangan:

- C_e = konsentrasi ion Cu (II) dalam larutan setelah diadsorpsi (mg/L)
 q = banyaknya ion Cu (II) yang teradsorpsi perberat silika termodifikasi APTS (mg/g)
 q_{max} = kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g)

K = konstanta Langmuir

Sedangkan untuk uji persamaan Freundlich dilakukan pengujian menggunakan persamaan:

$$\text{Log } q = \text{Log } K + \frac{1}{n} \text{Log } C_e \text{ [13]}$$

Keterangan:

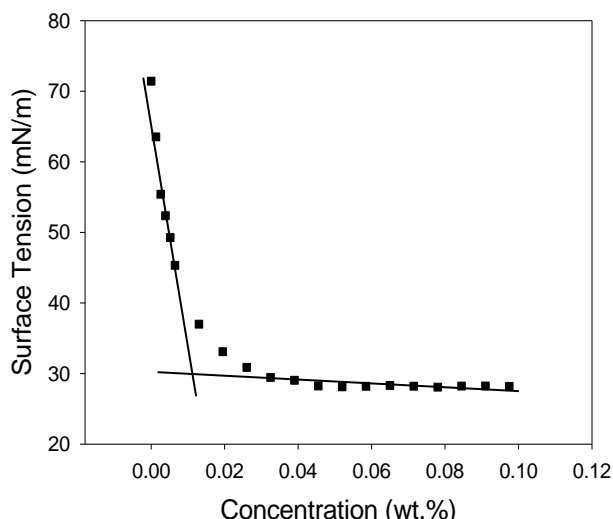
q = banyaknya ion Cu (II) yang teradsorpsi perberat silika termodifikasi APTS (mg/g)

K = konstanta Freundlich yang menunjukkan kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g)

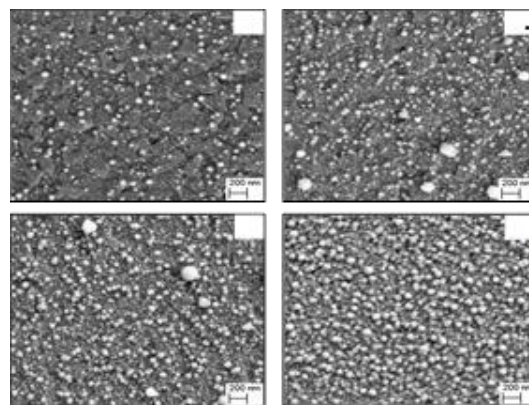
n = intensitas adsorpsi

Ce = konsentrasi ion Cu (II) dalam larutan setelah diadsorpsi (mg/L)

Nilai q_{maks} dan K menunjukan kapasitas dari adsorpsi ion logam Cu (II) oleh silika termodifikasi APTS. Makin besar nilai q_{maks} pada persamaan Langmuir dan K pada persamaan Freundlich menunjukkan kapasitas adsorpsi makin besar pula. Tabel 3 menunjukkan variasi jumlah ion Cu^{2+} yang diadsorpsi sebagai fungsi konsentrasi pada pH 4 dan konsentrasi 100 mg/L. Semakin tinggi konsentrasi awal larutan Cu (II) maka jumlah ion Cu^{2+} yang diadsorpsi oleh adsorben silika termodifikasi APTS juga semakin banyak sampai mencapai keadaan optimum.



Gambar 1. Scatter plot of surface tension at 25 °C from different concentration of APG in electrolyte containing 1.8×10^{-2} M $CoSO_4$, 0.18 M $NiSO_4$, 2×10^{-3} M $CuSO_4$ and 0.4 M H_3BO_3 .



Gambar 2. FESEM images of Co-Ni-Cu nanoparticles electrodeposited on ITO glass substrate from different concentration of APG at co-deposition potential 850 mV vs SCE (a) 0 wt.%; (b) 2.6×10^{-2} wt.%; (c) 0.65 wt.%; (d) 1.95 wt.%; (d) 3.25 wt.%.

Untuk mengetahui kapasitas adsorpsi ion Cu^{2+} oleh adsorben silika termodifikasi APTS maka dua model isoterma adsorpsi yaitu isoterma Langmuir dan Isoterma Freundlich perlu dibandingkan. Penentuan isoterma adsorpsi menandakan adanya hubungan dengan kapasitas adsorpsi, oleh karena itu dibuat kurva C_e versus C_e/q menurut model adsorpsi Langmuir (gambar 9) dan kurva $\log C_e$ versus $\log q$ menurut model Freundlich (gambar 10). Dengan membandingkan nilai regresi linier (R^2), maka akan dipilih isoterma adsorpsi yang sesuai. Fungsi dari nilai tersebut adalah untuk mengetahui apakah data hasil uji adsorpsi signifikan. Jika nilai R^2 mendekati 1 maka nilai tergolong signifikan (baik).

Pengujian persamaan adsorpsi Langmuir dan juga persamaan adsorpsi Freundlich dibuktikan dengan grafik linierisasi. Kurva isoterma Langmuir menunjukkan linierisasi yang baik dengan harga koefisien determinasi $R^2 > 0.9$ (mendekati angka 1).

Dari gambar 9 terlihat bahwa persamaan adsorpsi ion Cu (II) oleh silika termodifikasi APTS memenuhi persamaan adsorpsi Langmuir dengan $R^2 = 0.966$. Hal ini menunjukkan bahwa persamaan Langmuir

dapat diterapkan kepada proses adsorpsi logam Cu (II) oleh silika termodifikasi APTS.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dalam uji adsorpsi logam Cu(II) menggunakan silika termodifikasi APTS sebagai adsorben dengan metode batch, diperoleh kesimpulan bahwa dari hasil analisa didapatkan

kondisi optimum adsorpsi logam Cu(II) oleh silika termodifikasi APTS adalah pada pH 4.0 dan konsentrasi Cu^{2+} sebesar 100 mg/L. Proses adsorpsi logam Cu(II) oleh silika termodifikasi APTS mengikuti model isoterma Langmuir, yang menandakan adsorpsi berlangsung secara kimia dengan membentuk lapisan monolayer dengan kapasitas adsorpsi 48.36 mg/g dan konstanta Langmuir 0.21.

Daftar Pustaka

- [1] Hongjie Wang, Jin Kang, Huijuan Liu, Jiuhui Q.U, Preparation of Organically Functionalized Silica Gel as Adsorbent for Copper Ion Adsorption. *Journal of Environmental Sciences* 21 (2009) 1473-1479.
- [2] Quang Viet Dang, Kim Kil Jong, Sarawade Pradib B, Tuan Dang Huu, Kimee Taik, Preparation of Amino-Funtionalized Silica for Copper Removal from An Aqueous Solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012): 83- 87.
- [3] Jal P.K., Patel S., Mishra B.K., Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions. *Talanta* (2003) 1005-1028.
- [4] Nanoparticles from Viatnemese Rice Husk by Sol-Gel Method. *Nanoscale Research Letters* 8: 1-10.
- [5] Kalapathy U., Proctor A., Shultz J., A Simple Method for Production of Pure Silica from Rice Hull Ash. *Bioresource Technology* 73 (2000) 257-262
- [6] Sembiring Zipora, Buhani, Suharso, Sumadi, Isoterm Adsorpsi Ion Pb(II), Cu(II), dan Cd(II) pada Biomassa *Nannochloropsis sp* yang Dienkapsulasi Akuagel Silika. *Indo. J. Chem.* 9 Hlm 1-5.
- [7] Handayani Murni, Sulistiyono Eko, Uji Persamaan Langmuir dan Freundlich pada Penyerapan Limbah Chrom (VI) oleh Zeolit. *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi Nuklir* (2009) 130-137.