

AMINO AND MERCAPTO-SILICA HYBRID FOR Cd(II) ADSORPTION IN AQUEOUS SOLUTION

Hibrida Amino-silika dan Merkapto-silika sebagai Adsorben untuk Adsorpsi Ion Cd(II) dalam Larutan

Buhani^{1**}, Narsito², Nuryono², and Eko Sri Kunarti²

¹Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, Lampung University

²Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Sekip Utara Yogyakarta 55281

Received April 6, 2009; Accepted June 24, 2009

ABSTRACT

Modification of silica gel with 3-aminopropyltrimethoxysilane and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane through sol-gel technique producing amino-silica hybrid (HAS) and mercapto-silica hybrid (HMS), respectively, has been carried out using tetraethylorthosilicate (TEOS) as silica source. The adsorbents were characterized using infrared spectroscopy (IR), and X-ray energy dispersion spectroscopy (EDX). Adsorption of Cd(II) individually as well as its binary mixture with Ni(II), Cu(II), and Zn(II) in solution was performed in a batch system. Adsorption capacities of Cd(II) ion on adsorbent of silica gel (SG), HAS, and HMS are 86.7, 256.4 and 319.5 $\mu\text{mol/g}$ with the adsorption energies are 24.60, 22.61 and 23.15 kJ/mol, respectively. Selectivity coefficient (α) of Cd(II) ion toward combination of Cd(II)/Ni(II), Cd(II)/Cu(II), and Cd(II)/Zn(II) ions on HAS adsorbent is relatively smaller than those on HMS adsorbent which has $\alpha > 1$.

Keywords: adsorption, amino-silica hybrid, mercapto-silica

PENDAHULUAN

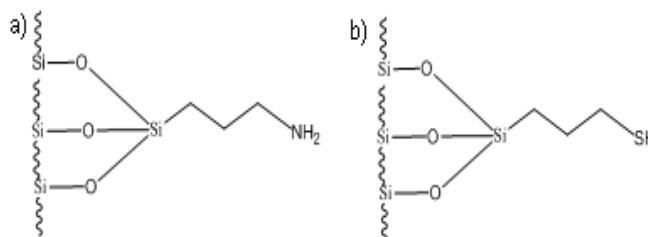
Logam berat seperti Cd merupakan salah satu polutan yang bersifat toksik dan berbahaya bagi lingkungan serta kehidupan manusia. Upaya penurunan konsentrasi logam tersebut di lingkungan merupakan salah satu usaha yang sangat penting dilakukan saat ini. Beberapa metode telah dikembangkan untuk mengurangi kadar logam berat dari air buangan, seperti pengendapan secara kimia, koagulasi, kompleksasi, ekstraksi pelarut, separasi dengan membran, pertukaran ion dan adsorpsi. Dari berbagai teknik tersebut adsorpsi sering digunakan karena prosesnya yang relatif sederhana dan biaya yang diperlukan relatif murah [1, 2].

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, selektivitas rendah dan waktu kesetimbangan relatif lama serta kurang stabil secara termal dan mekanik [3].

Saat ini, adsorben spesifik yang mengandung ligan yang secara khusus banyak dikembangkan, 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 ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) di permukaan [4-6].

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 akibat oksigen terikat langsung pada atom Si dalam struktur silika.

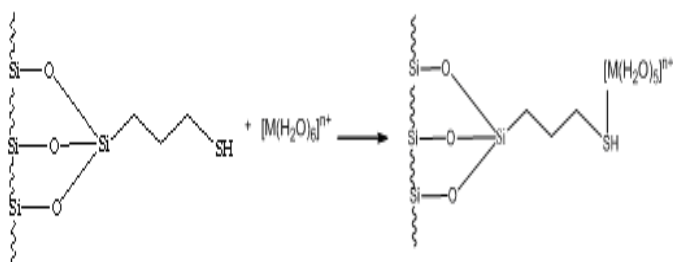


Gambar 1. Struktur kimia adsorben a) HAS dan b) HMS

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-87838135620

Email address : buhani_s@yahoo.co.id

** Postgraduate Student of Chemistry Department, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, Gadjah Mada University



Skema 1. Interaksi antara HMS dengan ion M^{n+} dalam larutan

Oleh karena itu perlu dilakukan penambahan gugus aktif tertentu pada permukaan silika gel. Modifikasi permukaan silika gel dapat dilakukan dengan penambahan gugus fungsional organik yang mampu sebagai pengompleks 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 [7]. Jenis-jenis atom donor yang sering digunakan adalah nitrogen (gugus amina, azo, amida dan nitril), dan sulfur (tiokarbamat, tioeter dan merkapt). Modifikasi silika telah dilakukan oleh Narsito dkk., Alcantara dkk. dan Fihlo dkk., untuk adsorpsi dan prekonsentrasi ion logam kelumit [8-10]. Dengan modifikasi tersebut diperoleh peningkatan kemampuan adsorpsi dari adsorben setelah dilakukan modifikasi.

Proses sol-gel merupakan salah satu cara yang digunakan untuk memodifikasi permukaan silika secara kimia pada pembuatan material hibrida-organosilika melalui jalur homogen [11-14]. Teknik sol gel memiliki beberapa keunggulan antara lain (1) bersifat homogen, (2) dapat dipreparasi pada temperatur rendah, (3) bercampur dengan baik pada sistem multi-komponen, (5) ukuran, bentuk dan sifat partikel dapat dikontrol [15].

Pada penelitian ini telah dilakukan modifikasi permukaan silika secara kimia melalui proses sol gel menggunakan prekursor TEOS, dengan gugus amin yang berasal dari senyawa aktif 3-aminopropiltrimetoksisilan (3-APTMS) dan gugus merkapt dari senyawa 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (3-MPTMS). Hibrida organosilika yang dihasilkan akan berinteraksi dengan ion logam, seperti yang terdapat pada skema 1. Logam di dalam medium air berada dalam bentuk ionnya (M^{n+}) dan membentuk kompleks dengan molekul air $[M(H_2O)_6]^{n+}$.

Adsorben hibrida amino-silika (HAS) dan hibrida merkaptosilika (HMS) digunakan untuk kajian adsorpsi terhadap ion Cd(II) dalam larutan meliputi penentuan laju, kapasitas dan energi adsorpsi serta kompetisinya terhadap ion Ni(II), Cu(II) dan Zn(II).

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian adalah : 3-aminopropiltrimetoksisilan (3-APTMS), 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (3-MPTMS), tetraetilortosilikat (TEOS) berasal dari Aldrich. Sedangkan NH_3 , Etanol, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $CdCl_2 \cdot H_2O$, $ZnCl_2$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, Na-asetat, asam asetat, kertas saring *Whatman* 42 kertas indikator Universal berasal dari E-Merck. HCl dan NaOH dari Alba serta akuades dari 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 Shimadzu masing-masing digunakan untuk analisis logam dan identifikasi gugus fungsional. Analisis unsur menggunakan *X-ray energy dispersion spectroscopy* (EDX) type JSM 6360 LA.

Prosedur Kerja

Adsorben amino-silika

TEOS, akuades dan etanol (1:1:1) dimasukkan ke dalam gelas plastik, kemudian ditambah senyawa organik aktif 3-APTMS dan diaduk dengan pengaduk magnet. Setelah diaduk dengan pengaduk magnet selama 30 menit gel terbentuk. Gel yang terbentuk didiamkan selama 24 jam dan disaring. Gel yang diperoleh dibilas dengan etanol dan dilanjutkan dengan pencucian dengan akuades hingga pH 7. Gel dikeringkan pada temperatur 60 °C selama 6 jam. Gel kering yang diperoleh selanjutnya digerus dan diayak dengan ayakan 200 mesh.

Adsorben merkaptosilika

TEOS, etanol dan akuades (1:1:1) dimasukkan ke dalam gelas plastik dan ditambahkan HCl 0,1 M beberapa tetes hingga pH 2. Campuran tersebut diaduk menggunakan pengaduk selama 30 menit dan ditambahkan NH_4OH 0,1 M beberapa tetes hingga pH 5 dan dilanjutkan dengan penambahan 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.

Adsorpsi

Pengaruh pH. Adsorben diinteraksikan dengan ion logam Cd(II) 100 mg/L pada pH yang bervariasi 2 - 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).

Waktu interaksi. Adsorben diinteraksikan dengan ion logam Cd(II) 100 mg/L pada pH optimum (a) dengan waktu interaksi 5 - 20 menit. Kemudian larutan disentrifugasi, filtrat diambil untuk dianalisis kadar logam yang tersisa dalam larutan dengan spektrofotometer serapan atom (SSA).

Kapasitas adsorpsi. Adsorben diinteraksikan dengan larutan ion logam Cd(II) dengan variasi konsentrasi 0,0 - 250,0 mg/L. Adsorpsi pada pH optimum (a) dan waktu interaksi optimum (b). Kemudian larutan disentrifugasi, filtrat diambil untuk dianalisis kadar logam yang tersisa dalam larutan dengan spektrofotometer serapan atom (SSA).

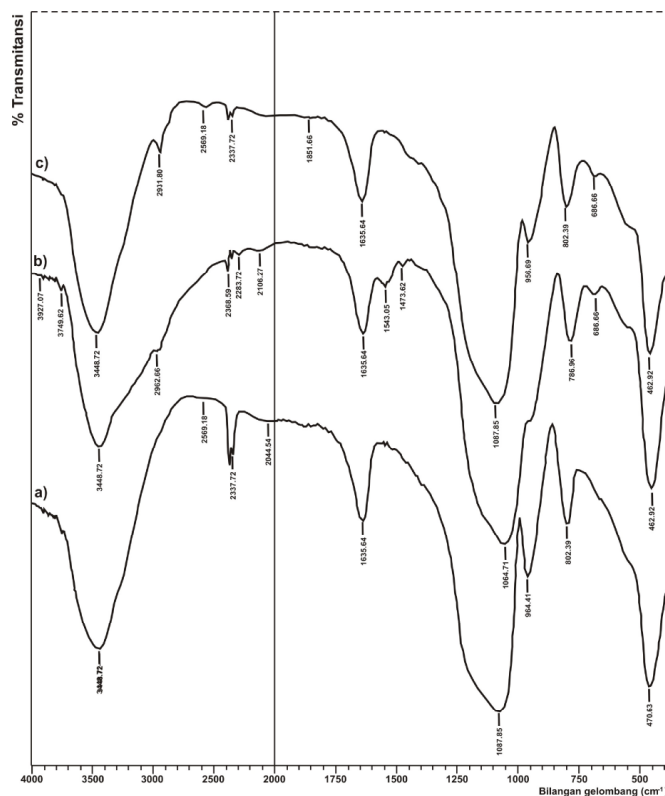
Kompetisi adsorpsi. Adsorben diinteraksikan dengan larutan pasangan ion Cu(II), Zn(II), Cd(II) dan Ag(I) dengan variasi konsentrasi 0,5 - 1,0 mmol/L. Adsorpsi dilakukan pada pH dan waktu optimum. Kemudian larutan disentrifugasi, filtrat diambil untuk dianalisis kadar logam yang tersisa dalam larutan dengan spektrofotometer serapan atom (SSA).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi adsorben

Proses modifikasi silika dengan 3-APTMS melalui teknik sol gel menggunakan prekursor TEOS mengakibatkan adanya perubahan-perubahan pada pita serapan inframerah adsorben HAS (Gambar 2b), yaitu muncul pita serapan baru pada $2962,66\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur dari gugus CH_2 . Dan berkurangnya intensitas pita serapan pada $964,41\text{ cm}^{-1}$ (vibrasi ulur Si-O dari Si-OH) pada hibrida amino-silika karena berkurangnya jumlah gugus silanol akibat terjadinya kondensasi dengan senyawa amin dan terbentuk serapan lebar di sekitar $1640\text{-}1560\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi tekuk amina (N-H primer) [16].

Pada adsorben hasil modifikasi silika oleh agen sililasi 3-MPTMS yang terdapat pada HMS (Gambar 2c), terdapat pita serapan pada $2569,18\text{ cm}^{-1}$ yang dihasilkan oleh vibrasi ulur gugus $-\text{SH}$ (serapan karakteristik $-\text{SH}$: $2600\text{-}2450\text{ cm}^{-1}$) [14]. Selain itu, adanya serapan pada frekuensi $2931,80\text{ cm}^{-1}$ merupa-



Gambar 2. Spektra Inframerah adsorben (a) silika gel, (b) HAS, dan (c) HMS

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

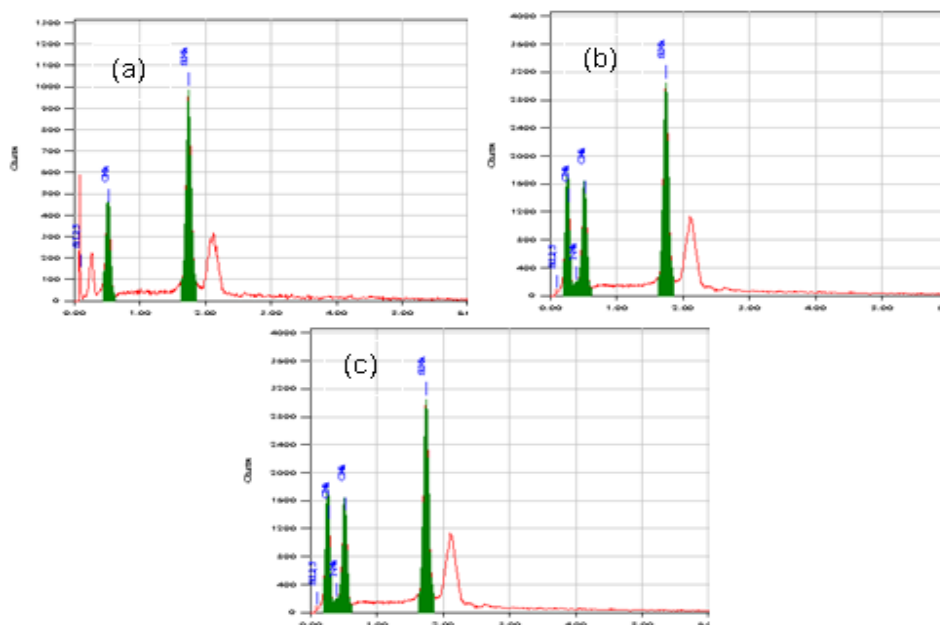
Unsur	% Massa dalam adsorben		
	Silika gel	HAS	HMS
Si	46,74	36,18	32,95
O	53,26	41,22	28,47
C	-	14,13	35,76
N	-	8,48	-
S	-	-	2,82

kan vibrasi ulur yang karakteristik dari CH_2 . Hal ini menunjukkan bahwa pada silika yang dimodifikasi telah terikat gugus CH_2 yang berasal dari 3-MPTMS [7].

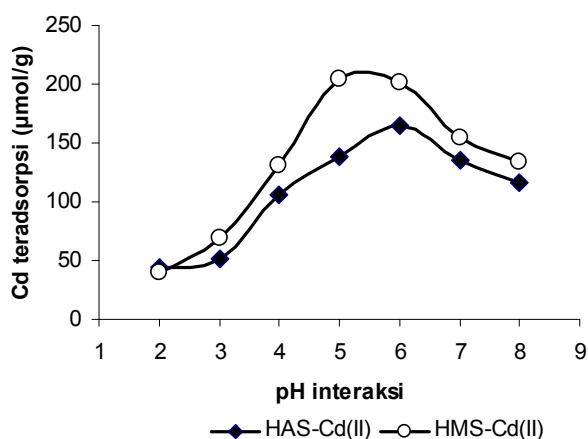
Komposisi unsur penyusun adsorben silika gel, HAS dan HMS dapat diketahui melalui analisis menggunakan EDX, yang terdapat pada Gambar 2. Dari analisis menggunakan EDX, dapat diketahui bahwa sintesis HAS dan HMS sudah berhasil dilakukan berdasarkan komposisi unsur dalam adsorben (Tabel 1).

Pengaruh pH

Dalam proses adsorpsi ion logam, ada dua hal penting pengaruh keasaman larutan. Pertama keberadaan proton dalam kondisi asam pada situs aktif



Gambar 3. Hasil Spektra EDX dari adsorben (a) silika gel, HAS dan HMS



Gambar 4. Pengaruh pH larutan pada adsorpsi ion Cd(II) dengan adsorben HAS dan HMS.

dari molekul pengompleks akan terprotonasi. Kedua pada kondisi basa akan terbentuk hidroksida dan beberapa ion logam akan mengalami pengendapan. Oleh karena itu pH larutan merupakan salah satu parameter yang menentukan kemampuan adsorben dalam mengadsorpsi ion logam. Untuk mengetahui pengaruh pH larutan, interaksi ion Cd(II) dengan adsorben dilakukan pada pH bervariasi mulai 2 sampai 8.

Dari Gambar 4, tampak bahwa adsorpsi ion Cd(II) pada adsorben HAS dan HMS sangat dipengaruhi oleh pH, makin tinggi pH larutan maka jumlah ion Cd(II) teradsorpsi makin banyak. Pada adsorben HAS pH optimum dicapai pada pH~6 dan pada HMS pH ~5.

Pada pH rendah adsorpsi terjadi relatif kecil, karena pada kondisi ini terjadi protonasi pada atom N dalam gugus amin dari adsorben HAS [17] sedangkan pada adsorben HMS, atom S dari gugus merkapto lebih tersedia pada pH rendah [3]. Pada HAS kestabilan kimia adsorben meningkat apabila harga pH < pKa, hal ini berkaitan dengan terbentuknya pasangan $\text{RNH}_3^+/\text{RNH}_2$. Pada pKa 9,6 terjadi protonasi gugus amin dan pKa 6,7 protonasi ion zwitter, sehingga dalam medium larutan terdapat spesies $\equiv\text{SiO}^-$, $^+\text{H}_3\text{NC}_3\text{H}_6\text{-Si}\equiv$ [18]. Hal yang sama juga terjadi pada HMS, dengan nilai pKa~8, adanya sifat hidrofob pada gugus merkapto mempertahankan jaringan silika dalam HMS dari anion hidroksil dalam larutan.

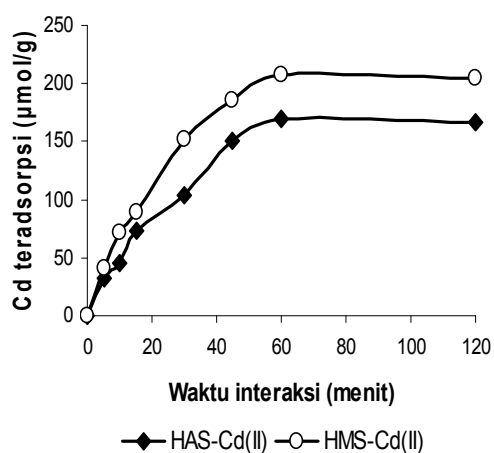
Pada pH tinggi ion logam mulai terhidrolisis sehingga terbentuk spesies hidroksida logam ion Cd(II) seperti : $\text{Cd}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$; $\text{Cd}(\text{OH})_4^{2-}$). Selain itu juga pada pH tinggi permukaan adsorben bermuatan negatif, akibatnya terjadi tolakan antara permukaan adsorben dan spesies ion logam, sehingga adsorpsi menjadi berkurang.

Waktu interaksi

Laju interaksi antara adsorben dan ion logam merupakan salah satu faktor yang berperan dalam menentukan kondisi optimum interaksi ion logam dari larutan dan keadaan kesetimbangannya terhadap adsorben. Plot jumlah Cd(II) teradsorpsi terhadap waktu interaksi (Gambar 5) menunjukkan bahwa adsorpsi ion Cd(II) meningkat dengan cepat selama 15 menit, optimum pada waktu 60 menit dan laju adsorpsi

Tabel 2. Parameter kinetika adsorpsi Cd(II) pada adsorben HAS dan HMS

Adsorben	Pseudo orde 1		Kinetika orde 1 mencapai kesetimbangan		
	$k_1 \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	R^2	$k_s \times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	$K (\text{mmol/L})^{-1}$	R^2
HAS	46	0,95	11	48	0,99
HMS	49	0,98	15	96	0,99

**Gambar 5.** Pengaruh waktu interaksi pada adsorpsi ion Cd(II) dengan adsorben HAS dan HMS**Tabel 3.** Parameter Langmuir pada adsorpsi ion Cd(II) dengan adsorben silika, HAS dan HMS.

Adsorben	Parameter adsorpsi			
	$n_m (\mu\text{mol/g})$	$K (\text{mol/l})^{-1} \times 10^4$	$E (\text{kJ/mol})$	R^2
Silika	86,73	1,9235	24,604	0,99
HAS	256,41	0,8643	22,609	0,99
HMS	319,49	1,0722	23,147	0,99

konstan selama penambahan waktu interaksi 2 jam. Hal ini menunjukkan bahwa adsorpsi berlangsung relatif cepat, dan interaksi ion Cd(II) lebih besar terhadap adsorben HMS dibandingkan dengan HAS.

Data yang terdapat pada Gambar 5, dianalisis dengan menggunakan persamaan pseudo orde satu Lagergren [19] dan kinetika orde satu mencapai kesetimbangan yang diusulkan oleh Santosa, dkk. [20]. Persamaan Lagergren : $\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$, dengan k_1 = konstanta laju pseudo orde satu (min^{-1}), q_e = jumlah ion logam teradsorpsi pada keadaan kesetimbangan (mmol g^{-1}) dan q_t = jumlah logam teradsorpsi pada waktu t (mmol g^{-1}). Persamaan kinetika orde satu mencapai kesetimbangan Santosa dkk : $\ln(C_0/C_a)/C_a = k_s t/C_a + K$, dimana C_0 = konsentrasi awal (mmol/L), C_a = konsentrasi dalam larutan (mmol/L), t = waktu (menit), K = konstanta laju adsorpsi-desorpsi, k_s = konstanta laju adsorpsi (min^{-1}). Hasil analisis kedua persamaan kinetika dapat dilihat pada Tabel 2.

Penerapan model kinetika orde satu yang dikembangkan Santosa, dkk. [20] menghasilkan R^2 0,99

untuk adsorben HAS dan HMS (Tabel 2), sedangkan penerapan model kinetika pseudo orde satu Lagergren [19] menghasilkan R^2 0,95 untuk HAS dan 0,98 untuk HMS. Hasil analisis menunjukkan bahwa harga R^2 model kinetika orde satu Santosa, dkk. [20] lebih tinggi dari model kinetika pseudo orde satu Lagergren. Hal ini mengindikasikan bahwa adsorpsi ion Cd(II) pada HAS dan HMS cenderung mengikuti model kinetika adsorpsi orde satu yang dikembangkan Santosa, dkk.

Kapasitas adsorpsi

Data kapasitas dan energi adsorpsi ditentukan menggunakan persamaan Langmuir : $C/n = 1/n_m K + C/n_m$, dimana n adalah jumlah logam yang teradsorpsi per gram adsorben pada konsentrasi C , K = konstanta kesetimbangan (afinitas adsorpsi), C = konsentrasi ion logam bebas saat setimbang, dan n_m = jumlah logam yang teradsorpsi saat keadaan jenuh (kapasitas adsorpsi). Plot C/n terhadap C akan diperoleh garis lurus, sehingga konstanta kesetimbangan K dan kapasitas adsorpsi n_m dapat ditentukan dari intersep dan slop. Energi adsorpsi ditentukan berdasarkan persamaan energi bebas Gibbs : Energi adsorpsi = $\Delta G^\circ \text{ ads} = - R T \ln K$, dengan E = energi adsorpsi (kJ/mol), R = tetapan gas universal ($8,314 \text{ J/Kmol}$), T = temperatur (Kelvin) dan K = tetapan kesetimbangan adsorpsi (Tabel 3).

Dari Tabel 3, kapasitas adsorpsi ion logam Cd(II) pada adsorben HMS lebih besar dari adsorben HAS dan silika gel. Pada adsorben HMS terdapat situs aktif yang berasal dari gugus fungsional $-\text{SH}$. Atom S pada gugus $-\text{SH}$ bersifat sebagai basa lunak yang akan berinteraksi kuat dengan ion Cd(II) yang bersifat sebagai asam lunak sesuai dengan konsep *HSAB* dari Pearson [21]. Sedangkan gugus amin ($-\text{NH}_2$) pada adsorben HAS bersifat sebagai basa keras sehingga kurang berinteraksi dengan ion Cd(II). Pada silika gel terdapat gugus $-\text{OH}$ dari silanol, meskipun gugus $-\text{OH}$ bersifat sebagai basa keras, tetapi dalam kasus ini gugus $-\text{OH}$ kurang efektif sebagai donor. Rendahnya kemampuan oksigen (silanol dan siloksan) sebagai donor merupakan akibat oksigen terikat langsung pada atom Si dalam struktur silika (dimungkinkannya terjadi ikatan rangkap parsial antara O dan Si melalui ikatan π -p).

Tabel 4. Kompetisi adsorpsi ion logam Cd(II) terhadap Cu(II), Zn(II), dan Ni(II) pada adsorben HAS

Konsentrasi awal (mmol/L)		A (%)		D (mL g ⁻¹)		α
Cd	Ni	Cd	Ni	Cd	Ni	
0,5	0,0	88,62		3115,123		
0,5	0,5	63,41	63,84	693,110	706,099	0,982
0,5	1,0	60,74	64,85	618,824	737,826	0,839
Cd	Cu	Cd	Cu	Cd	Cu	
0,5	0,5	87,29	92,61	2746,275	5015,776	0,548
0,5	1,0	84,08	91,63	2113,328	4477,753	0,483
Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	
0,5	0,5	81,15	94,23	1722,010	6529,052	0,264
0,5	1,0	79,68	85,85	1568,746	2427,832	0,646

Tabel 5. Kompetisi adsorpsi ion logam Cd(II) terhadap Cu(II), Zn(II), dan Ni(II) pada adsorben HMS

Konsentrasi awal (mmol/L)		A (%)		D (mL g ⁻¹)		α
Cd	Ni	Cd	Ni	Cd	Ni	
0,5	0,0	93,77		6020,557		
0,5	0,5	78,75	60,75	1482,235	619,188	2,394
0,5	1,0	73,27	56,90	1096,656	528,097	2,077
Cd	Cu	Cd	Cu	Cd	Cu	
0,5	0,5	77,28	70,59	1360,658	960,281	1,417
0,5	1,0	73,47	73,40	1107,491	1103,345	1,004
Cd	Zn	Cd	Zn	Cd	Zn	
0,5	0,5	71,41	65,87	999,160	772,168	1,294
0,5	1,0	65,81	63,60	769,879	699,036	1,101

Selektivitas adsorpsi

Selektivitas adsorpsi pada adsorben HAS dan HMS dipelajari dengan melakukan kompetisi adsorpsi ion Cd(II) terhadap pasangannya dengan ion Ni(II), Cu(II), dan Zn(II) dalam larutan. Ion-ion logam tersebut dipilih berdasarkan perbedaan jari-jari ionik yaitu ion Cd(II) = 109, Ni(II) = 83 Cu(II) = 87, dan Zn(II) = 88 pm. Selain itu perbedaan keasaman dari ion-ion logam tersebut yang bersifat sebagai asam madya (*borderline*) dibandingkan dengan ion Cd(II) yang bersifat asam lunak.

Untuk menentukan jumlah logam teradsorpsi, rasio distribusi dan koefisien selektivitas pada proses adsorpsi ion logam terhadap adsorben hibrida amino-silika dan merkapto-silika dapat digunakan persamaan berikut,

$$Q = (C_o - C_a)V/W$$

$$D = Q/C_a$$

$$\% A = (C_o - C_a)/C_o \times 100$$

$$\alpha M_1/M_2 = DM_1/DM_2$$

Dimana, Q menyatakan jumlah logam teradsorpsi (mg g⁻¹), C_o dan C_a menyatakan konsentrasi awal dan kesetimbangan dari ion logam (mmol/L), W adalah massa adsorben (g), V adalah volume larutan ion logam (L), A (%) persentase teradsorpsi, D adalah rasio distribusi (mL g⁻¹), dan $\alpha M_1/M_2$ koefisien selektivitas.

Dari Tabel 4, dapat dilihat bahwa adsorben HAS tidak selektif terhadap ion logam Cd(II) setelah dikompetisikan dalam pasangan ion Cd(II)/Cu(II), dan Cd(II)/Zn(II) dengan nilai $\alpha < 1$, kecuali untuk pasangan Cd(II)/Ni(II) dengan nilai $\alpha \approx 1$. Data tersebut menunjukkan bahwa semua ion logam yang dikompetisikan dapat berinteraksi kuat dengan adsorben HAS. Pada adsorben HAS terdapat situs aktif yang berasal dari gugus -NH₂ yang bersifat sebagai basa keras. Dengan demikian adsorben HAS dapat berinteraksi dengan kuat dengan ion-ion logam Ni(II), Cu(II), dan Zn(II) yang bersifat asam madya

(borderline), sehingga menjadi tidak selektif terhadap ion Cd(II).

Pada adsorben HMS (Tabel 5), diamati bahwa adsorben HMS bersifat selektif terhadap ion Cd(II) dalam pasangan ion Cd(II)/Ni(II), Cd(II)/Cu(II), dan Cd(II)/Zn(II) dengan nilai $\alpha > 1$. Pada adsorben HMS terdapat gugus -SH yang bersifat sebagai basa lunak, sehingga akan berinteraksi kuat dengan ion Cd(II) sesuai konsep HSAB dari Pearson [20]. Selain itu jari-jari ionik ion Cd(II) relatif lebih besar dari ion Ni(II), Cu(II) dan Zn(II), sehingga lebih sesuai dengan gugus -SH yang terdapat dalam adsorben HMS.

KESIMPULAN

Modifikasi silika gel dengan gugus amin dan merkaptto menggunakan prekursor TEOS, melalui teknik sol gel dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi adsorben terhadap ion Cd(II). Kapasitas adsorpsi ion Cd(II) pada HAS meningkat 3 kali lebih besar dan HMS 4 kali lebih besar dari silika gel. Adsorben HMS lebih selektif terhadap ion Cd(II) dibandingkan dengan adsorben HAS setelah ion Cd(II) dikompetisikan dengan ion Ni(II), Cu(II) dan Zn(II) dalam larutan dengan koefisien selektivitas ($\alpha > 1$). Interaksi ion logam dengan gugus aktif -NH₂ dari adsorben HAS dan gugus -SH dari adsorben HMS sesuai konsep HSAB dari Pearson.

DAFTAR PUSTAKA

- Patel, R. and Suresh, S., 2008, *Biores. Technol.*, 99, 51-58.
- Gupta, V.K. and Rastogi, A., 2008, *J. Hazard. Mater.*, 152, 407-414.
- Quintanilla, D.P., Sanchez, A.S., del Hierro, I., Fajardo, M., and Sierra, I., 2007, *J. Colloid Interface Sci.*, 313, 551-562.
- Santos, E.A., Pagono, R.L., Simoni, J.A., Airolidi, C., Cestari, A.R., and Viera, E.F.S., 2001, *Colloids Surf.*, 201, 25-282.
- Camel, V., 2003, *Spectro. Acta Part B*, 58, 1177-1233.
- Jiang, N., Chang, X., Zheng, H., He, Q., and Hu, Z., 2006, *Anal. Chim. Acta*, 577, 225-231.
- 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, *Physicochem. Eng. Aspects*, 279, 64-68.
- Narsito, Nuryono, and Suyanta, 2004, *Laporan Penelitian Dasar*, Lembaga Penelitian, UGM, Yogyakarta.
- 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, *J. Colloid Interface Sci.*, 311, 1-7.
- Fihlo, N.L., do Carmo, D.R., and Rosa, A.H., 2006, *Electrochim. Acta*, 52, 965-972.
- Hernandez, G. and Rodrigueuz, R., 1999, *J. Non-Cryst. Solids*, 246, 209-215.
- Seneviratne, J. and Cox, J.A., 2000, *Talanta*, 52, 801-806.
- Wilson, K., Lee, A.F., Macquarrie, D.J., and Clark, J.H., 2002, *App. Catalysis A : General*, 228, 127-133.
- Evangelista, S.M., Deoliveira, E., Castro, G.R., Zara, L.F., and Prado, A.G.S., 2007, *Surf. Sci.*, 601, 2194-2202.
- Kumar, A., Gaurav, Malik, A.K., Tewary, D.K, and Singh, B., 2008, *Anal. Chim. Acta*, 610, 1-14.
- Machado, R.S.A., da Fonseca, M.G., Arakaki, L.N.H., Espinola, J.G.P., and Oliveira, S.F., 2004, *Talanta*, 63, 317-322.
- Cui, Y., Chang, X., Zhu, X., Luo, H., Hu, Z., Zou, X., and He, Q., 2007, *Microchem. J.*, 87, 20-26.
- Etienne, M. and Walcarius, A., 2003, *Talanta*, 59, 1173-1188.
- Patel, R. and Suresh, S., 2008, *Biores. Technol.*, 99, 51-58.
- Santosa, S.J., Siswanta, D., Kurniawan, A., and Rahmanto, W.H., 2007, *Surf. Sci.*, 601, 5155-5161.
- Miessler, G.L. and Tarr, D.A., 1990, *Inorganic Chemistry*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 197-202.