

ADSORPTION THERMODYNAMICS OF Cd(II), Ni(II), AND Mg(II) ON 3-MERCAPTO-1,2,4-TRIAZOLE IMMOBILIZED SILICA GEL

Termodinamika Adsorpsi Cd(II), Ni(II) dan Mg(II) pada Silika Gel yang Terimobilisasi dengan 3-Merkapto-1,2,4-triazol

Fahmiati^{a,*}, Nuryono^b and Narsito^b

^aDepartment of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Haluoleo, Kendari

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Yogyakarta 55281

Received 10 February 2006; Accepted 28 February 2006

ABSTRACT

Thermodynamics study of Cd(II), Ni(II), and Mg(II) adsorption on silica gel immobilized with 3-mercapto-1,2,4-triazole (SG-SH) has been carried out. Three thermodynamic parameters namely adsorption capacity, equilibrium constant and adsorption energy were determined using model of Langmuir adsorption isotherm. Process of adsorption was carried out by mixing metal ion solution in various concentrations (5 – 400 mg/L) with adsorbent in a batch system. The un-adsorbed ions were determined by Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) and the adsorbed ions were differences of ion concentration in solution before and after adsorption process. Parameters of thermodynamics i.e. capacity (a), equilibrium constant (K) and adsorption energy were determined by using the correlation curve of ratio of equilibrium concentration to the amount of adsorbed metal ions versus equilibrium concentration. Results showed that adsorption of metal ions Ni(II), Cd(II) and Mg(II) on adsorbent of silica gel immobilized with mercapto groups tend to follow Type I (monolayer) of Brunauer's classification. Evaluation of thermodynamic adsorption showed that the order of adsorption capacity was Ni(II) < Cd(II) < Mg(II) with relatively low energy adsorption, in a range of 12 – 18 kJ/mole.

Keywords: adsorption, silica gel, mercapto, thermodynamics, immobilization.

PENDAHULUAN

Proses adsorpsi merupakan salah satu teknik pengolahan limbah yang diharapkan dapat digunakan untuk menurunkan konsentrasi logam berlebihan pada sistem air. Teknik ini mempunyai keunggulan dibandingkan dengan teknik lain karena biaya yang diperlukan relatif rendah dan tidak memberikan efek samping berupa zat beracun [1]. Padatan yang digunakan pada umumnya berupa senyawa anorganik yang memiliki sisi aktif pada permukaannya dan luas permukaan yang besar. Silika gel merupakan salah satu padatan anorganik yang dapat digunakan untuk keperluan adsorpsi karena memiliki gugus silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si).

Upaya untuk meningkatkan efektivitas padatan silika gel dalam mengadsorpsi ion logam dapat dilakukan dengan memodifikasi permukaan silika gel dengan situs aktif yang diinginkan. Kajian tentang reaksi kimia senyawa organik yang memiliki gugus fungsional tertentu pada permukaan silika gel untuk keperluan adsorpsi ion logam dalam sistem air telah banyak dilakukan. Senyawa organik yang digunakan harus memiliki gugus fungsional yang dapat berikatan dengan permukaan padatan anorganik dan sekaligus memiliki

gugus yang mampu menarik ion logam dengan mekanisme ikatan tertentu [2].

Terada dkk. [3] telah menggunakan beberapa pengompleks organik yaitu 2-merkaptobenzotiazol, 2-merkaptobenzimidazol dan 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiazol yang diimpregnasi secara langsung pada permukaan silika gel, karbon aktif dan serbuk politrifluorokloroetilena untuk adsorpsi ion logam Cu(II). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa adsorpsi hanya efektif pada pH tertentu untuk tiap jenis ligan. Lessi dkk. [4] menggunakan senyawa 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadiazol secara impregnasi tidak langsung dengan bahan perantara 2-kloropropil-trimetoksisilan untuk adsorpsi beberapa ion logam yang kemudian digunakan dalam prekonsentrasi ion logam dari etanol komersial yang normalnya digunakan sebagai bahan bakar mesin. Chang dkk. [5] menggunakan suatu fasa diam berupa silika gel yang direaksikan dengan suatu agen intermediet kopling silan berupa γ -glisidoksipropilsilan. Hasil yang diperoleh berupa padatan yang stabil terhadap fasa gerak dan mempunyai porositas yang cukup dalam mempartisi biopolimer. Dengan teknik yang sama, Azmiyawati dkk. [6] telah melaporkan imobilisasi 4-amino-5-hidroksi-2,7-

* Corresponding author.

Email address : fahmiati05@yahoo.com (Fahmiati)

naftalenadisulfonat pada silika gel untuk adsorpsi Cd(II), Ni(II), dan Mg(II).

Dari penelitian yang telah disebutkan di atas, diketahui bahwa diperoleh peningkatan kemampuan adsorpsi dari adsorben setelah dilakukan modifikasi. Metode impregnasi yang merupakan penempelan secara fisis padatan adsorben dengan ligan memiliki beberapa kekurangan antara lain ligan yang tertempel dapat terlepas kembali atau ikatan yang kurang stabil sehingga tidak efektif digunakan berulang kali, akibatnya hasil yang diperoleh kurang maksimal.

Dalam makalah ini dilaporkan kajian termodinamika adsorpsi ion logam Mg(II), Ni(II) dan Cd(II) pada adsorben silika gel termodifikasi. Modifikasi yang dilakukan adalah dengan menggunakan bahan perantara berupa γ -glisidoksipropiltrimetoksisilan (GPS) yang gugus epoksi dan dapat mengikat gugus silanol pada silika gel sehingga diperoleh ikatan yang lebih stabil (SG-Ep). Gugus epoksi ini kemudian direaksikan dengan gugus -NH yang ada pada senyawa organik 3-merkpto-1,2,4-triazol (TRZ-SH) dengan harapan akan diperoleh adsorben yang mempunyai luas permukaan lebih besar dan gugus aktif yang stabil pada permukaan silika gel. Kajian termodinamika meliputi penentuan kapasitas, tetapan kesetimbangan dan energi adsorpsi ion logam dengan menggunakan model adsorpsi isoterm Langmuir [7]. Dari data itu pengaruh jenis logam dan interaksi logam dengan adsorben dievaluasi.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan adsorben silika termodifikasi gugus tiol (SG-SH) dibuat di laboratorium Kimia Anorganik, Jurusan Kimia FMIPA UGM menurut prosedur yang dilaporkan oleh Fahmiati dkk. [8]. Pembuatan adsorben dilakukan dengan mereaksikan silika gel (G tipe-60, Merck) dengan γ -glisidoksipropiltrimetoksisilan 98%, $C_9H_{20}O_5Si$, (Aldrich) sehingga diperoleh silika gel termodifikasi gugus epoksi (SG-Ep). Selanjutnya SG-Ep direaksikan dengan 3-merkpto-1,2,4-triazole (TRZSH) untuk mendapatkan silika gel termodifikasi tiol (SG-SH). Larutan logam dibuat dengan melarutkan garam klorida yaitu kadmium klorida ($CdCl_2 \cdot H_2O$), nikel klorida ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), dan magnesium klorida ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) dari Merck dengan akuades untuk mendapatkan larutan ion logam dengan konsentrasi tertentu.

Peralatan

Peralatan adsorpsi yang digunakan antara lain alat pengaduk magnetik, pH meter (Hanna, tipe HI 9214), Pemanas (Fisher Scientific Model 655F), dan set alat pengering vakum. Untuk analisis ion logam digunakan spektrofotometer serapan atom (SSA) (Perkin Elmer model 3110).

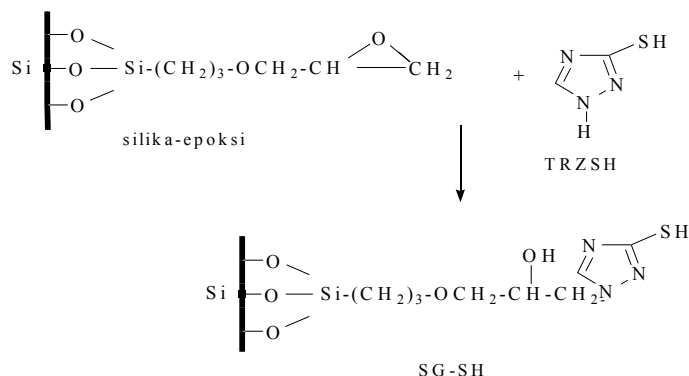
Prosedur Kerja

Proses adsorpsi dilakukan dengan sistem statik (*bath system*). Adsorben SG-SH 50 mg dan larutan ion logam 10 mL dicampur dengan cara mengaduk menggunakan alat pengaduk magnetik selama 2 jam. Dalam waktu 2 jam ini kesetimbangan adsorpsi telah tercapai [8]. Filtrat yang dihasilkan dipisahkan melalui penyaringan dan kemudian konsentrasi ion logam yang tidak teradsorpsi ditentukan dengan metoda SSA. Proses ini dilakukan terhadap larutan ion logam dengan konsentrasi bervariasi yaitu 5, 10, 20, 50, 100, 200, dan 400 mg/L untuk masing-masing ion logam (Mg, Ni dan Cd). Karakteristik adsorpsi dievaluasi berdasarkan nilai beberapa parameter termodinamika yang dihitung berdasarkan model isoterm Langmuir.

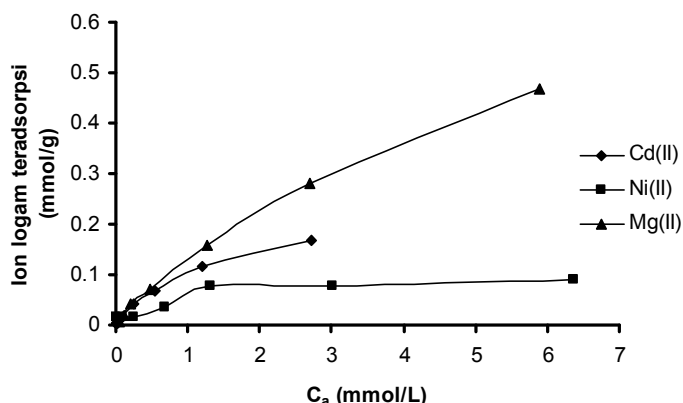
HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi pembuatan adsorben SG-SH dimodelkan dengan skema yang disajikan dalam Gambar 1. Hasil kajian sintesis SG-SH yang dilaporkan oleh Fahmiati dkk. [8] mengindikasikan bahwa dalam adsorben itu terdapat gugus Si-O-Si, Si-OH, dan S-H. Ikatan antara SG-Ep dan TRZSH terjadi melalui pemutusan cincin epoksi pada SG-Ep dan kemudian berikatan dengan gugus -NH pada TRZSH. Model reaksi pembentukan adsorben disajikan dalam Gambar 1. Dari Gambar 1 terlihat bahwa dalam adsorben terdapat beberapa gugus, terutama gugus tiol (-SH) dan silanol (Si-OH), yang mampu mengadsorpsi ion logam melalui pembentukan kompleks. Selain itu, atom N, walaupun relatif lemah, juga mampu mendonorkan pasangan elektronnya kepada ion logam.

Untuk mengkaji karakteristik adsorpsi dari sisi termodinamika, dalam eksperimen dilakukan adsorpsi isotermal ion logam dengan konsentrasi awal divariasi. Gambar 2 menyajikan kurva hubungan antara jumlah ion logam Cd(II), Ni(II), dan Mg(II) yang teradsorpsi pada SG-SH versus konsentrasi ion logam setelah adsorpsi mencapai kesetimbangan (C_a).



Gambar 1 Model reaksi pembuatan adsorben SG-SH



Gambar 2 Kurva hubungan antara jumlah ion logam yang teradsorpsi pada adsorben SG-SH versus konsentrasi Cd(II), Ni(II) dan Mg(II) setelah mencapai kesetimbangan. Kondisi: pH 5-6, berat adsorben 50 mg, waktu adsorpsi 2 jam

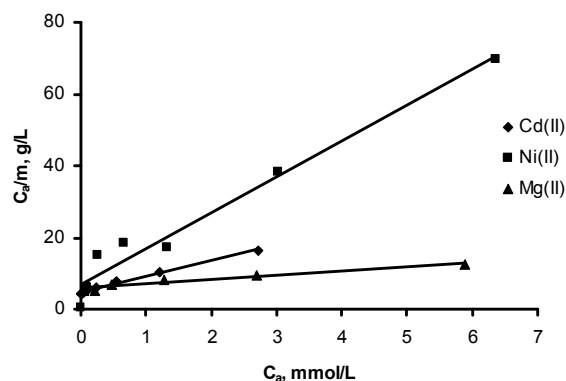
Dari Gambar 2 terlihat bahwa kenaikan konsentrasi dalam keadaan setimbang logam selalu disertai dengan peningkatan jumlah logam yang teradsorpsi. Hal ini disebabkan oleh belum jenuhnya situs aktif adsorben oleh molekul-molekul adsorbat sampai pada kisaran konsentrasi 400 mg/L. Konsentrasi logam tertinggi yang digunakan di sini adalah 400 mg/L dengan pertimbangan bahwa konsentrasi tersebut adalah konsentrasi yang realistis, di mana dalam perairan konsentrasi logam diperkirakan tidak sampai melebihi konsentrasi tersebut. Secara umum, adsorpsi akan meningkat dengan peningkatan C_{kest} dan mencapai konstan pada harga C_{kest} tertentu. Pola adsorpsi itu mengindikasikan bahwa berdasarkan klasifikasi Brunauer adsorpsi ion logam yang dikaji pada adsorben SG-SH mengikuti isotherm adsorpsi tipe I (Langmuir) yang membentuk lapis tunggal (*monolayer*).

Mengingat pola adsorpsi yang dikaji mengikuti tipe Langmuir maka untuk evaluasi termodinamika dalam penelitian ini didekati dengan persamaan adsorpsi yang diusulkan oleh Langmuir sebagai berikut:

$$\frac{C_a}{m} = \frac{1}{bK} + \frac{C_a}{b}$$

dengan C_a adalah konsentrasi kesetimbangan, m adalah jumlah logam yang teradsorpsi per gram adsorben, b adalah kapasitas adsorpsi, dan K merupakan tetapan kesetimbangan adsorpsi. Dari kurva linear hubungan antara C_a/m versus C_a yang disajikan dalam Gambar 3 dapat ditentukan nilai b dari kemiringan dan K dari intersep kurva. Nilai C_a dan m diperoleh dari data eksperimen penentuan jumlah logam teradsorpsi pada berbagai konsentrasi awal.

Dari Gambar 3 dapat diperoleh persamaan korelasi dan koefisien linear dan disajikan dalam Tabel 1. Dari persamaan dalam Tabel 1 itu dapat ditentukan nilai b (kapasitas adsorpsi) dan K (tetapan kesetimbangan). Dari nilai K , energi adsorpsi (E_{ads}) yang didefinisikan sebagai energi yang dihasilkan apabila satu mol ion



Gambar 3 Kurva hubungan antara C_a/m versus C_a untuk Cd(II), Ni(II), dan Mg(II)

Tabel 1 Persamaan korelasi antara C_a/m dengan C_a dan koefisien korelasi, r^2

Logam	Persamaan	r^2
Ni(II)	$y = 9,992x + 6,8590$	0,9660
Cd(II)	$y = 4,374x + 4,7337$	0,9872
Mg(II)	$y = 1,218x + 5,7891$	0,9422

Tabel 2 Nilai beberapa parameter termodinamika adsorpsi ion logam pada adsorben SG-SH

Logam	Kapasitas, b		K ($\times 10^3$ L/mol)	E_{ads} (KJ/mol)
	mmol/g	mg/g		
Cd(II)	0,228	25,62	0,93	17,04
Ni(II)	0,100	5,88	1,46	18,17
Mg(II)	0,933	22,70	0,18	12,95

logam teradsorpsi dalam adsorben dan nilainya ekuivalen dengan nilai negatif dari perubahan energi bebas Gibbs standar, ΔG^0 , dapat dihitung menggunakan persamaan:

$$E_{ads} = -\Delta G^0 = RT \ln K$$

dengan R adalah tetapan gas umum (8,314 J/mol K) dan T adalah temperatur (K) [7]. Nilai beberapa parameter termodinamika hasil perhitungan disajikan dalam Tabel 2.

Dari Tabel 2 dapat diketahui bahwa makin tinggi kapasitas adsorpsi energi adsorpsi, yang sebanding dengan tetapan kesetimbangan adsorpsi, makin rendah. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa tidak terdapat korelasi yang pasti antara kapasitas dan tetapan kesetimbangan [9,10,11]. Hal ini dapat dipahami karena dua parameter itu memang tidak berhubungan langsung. Besarnya kapasitas adsorpsi bergantung pada banyaknya situs aktif di permukaan adsorben yang bergantung pada luas permukaan dan seberapa banyak setiap situs itu mampu mengadsorpsi ion logam dan yang terakhir ini bergantung pada ukuran ion logam. Energi adsorpsi mencerminkan seberapa kuat ikatan antara ion logam dengan situs

aktif adsorben. Sangat mungkin kapasitas adsorpsi tinggi sedangkan energi rendah atau sebaliknya.

Nilai energi adsorpsi yang diperoleh untuk ketiga logam masih tergolong rendah untuk dikategorikan sebagai adsorpsi kimia. Menurut Adamson [12], adsorpsi dikategorikan sebagai proses kimiawi jika energinya lebih dari 20,92 kJ/mol, dan jika kurang dari itu dikategorikan sebagai adsorpsi fisik. Hal ini mengindikasikan bahwa kemungkinan terjadinya pembentukan kimia sangat kecil. Walaupun jika dilihat situs aktif yang berperan dalam adsorben berupa gugus silanol (Si-OH) dan silantiol (Si-SH) berinteraksi langsung dengan ion logam membentuk ikatan kompleks (kovenan koordinasi). Karena adsorpsi berlangsung dalam larutan air maka sangat dimungkinkan terjadinya adsorpsi didominasi oleh keterlibatan pembentukan ikatan hidrogen antara adsorben dan adsorbat yang tidak terlalu kuat jika dibandingkan dengan ikatan kovalen atau ionik.

Adsorpsi ion logam pada adsorben SG-SH kemungkinan melibatkan gugus tiol (-SH) sebagai situs aktif. Menurut teori asam basa keras lunak (HSAB), gugus tiol merupakan basa lunak yang cenderung berikatan dengan asam golongan lunak seperti Cd(II). Selain gugus tiol, dalam adsorben diperkirakan masih terdapat gugus silanol (Si-OH) yang tidak terpakai seluruhnya untuk bereaksi dengan GPS menghasilkan gugus epoksi. Hal ini menyebabkan selain dapat mengadsorpsi asam dari golongan lunak, adsorben SG-SH ini dapat pula mengadsorpsi asam keras seperti Mg(II).

Dari Tabel 2 terlihat bahwa jumlah logam Mg(II) yang teradsorpsi dalam satuan mmol/gram adsorben jauh lebih tinggi daripada Cd(II) dan Ni(II). Hal ini dapat dipahami mengingat ukuran logam Mg(II) yang jauh lebih kecil daripada Ni(II) dan Cd(II). Jika ditinjau dari satuan mg/g akan berlaku sebaliknya yaitu logam Cd(II) akan teradsorpsi paling besar yaitu mencapai 18,78 mg/g untuk konsentrasi awal 400 mg/L. Hal yang berbeda terlihat pada adsorpsi logam Ni(II) yang teradsorpsi paling sedikit dibandingkan Cd(II) dan Mg(II). Ion Ni(II) merupakan asam golongan menengah (*borderline*) dan termasuk logam transisi periode 3 dengan ukuran sedang. Hal ini mengakibatkan rendahnya interaksi dengan gugus tiol (basa lunak) dan ion cenderung membentuk kompleks kuat dengan atom oksigen (basa keras). Karena dalam media air maka pembentukan kompleks dengan molekul air pelarut lebih dominant daripada dengan gugus silanol dari adsorben.

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan diperoleh kesimpulan bahwa adsorpsi ion logam Ni(II), Cd(II) dan Mg(II) pada adsorben silika gel termodifikasi gugus silanol cenderung mengikuti model isotherm Langmuir (pembentukan lapis tunggal). Urutan kapasitas adsorpsi ion logam pada adsorben silika gel termodifikasi gugus silanol adalah Ni(II) < Cd(II) < Mg(II) dengan energi adsorpsi relatif rendah, yaitu pada kisaran 12 – 18 kJ/mol. Walaupun diduga adanya keterlibatan pembentukan ikatan hidrogen, pembuktian terhadap mekanisme adsorpsi masih perlu dilakukan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Blais, J.F., Dufresne, B and Mercier, G., 2000, *Rev. Sci. Eau* 12 (4), 687-711.
2. Celis, R., Hermosin, C.M., and Cornejo, J., 2000, *Environ. Sci. Technol.* 34, 4593-4599.
3. Terada, K., Matsumoto, K., dan Kimura, K., 1983, *Anal. Chim. Acta*, 153, 237-247.
4. Lessi, P., Filho, N.L.D., Moreira, J.C., dan Campos, J.T.S., 1996, *Anal. Chim. Acta*, 327, 183-190.
5. Chang, S.H., Gooding, K.M., and Regnier, F.H., 1976, *Journal Paper* No. 6022, Purdue University, USA.
6. Azmiyawati, C., Narsito, and Nuryono, 2005, *Indo. J. Chem.*, 5(1), 31-35.
7. Oscik, 1982, *Adsorption*, Ellis Horwood Limited, England.
8. Fahmiati, Nuryono, dan Narsito, 2004, *Alchemy*, 3(2), 22-28
9. Airoldi, C., dan Arakaki, L.N.H., 2001, *Polyhedron*, 20, 929-936
10. Nuryono, Narsito, dan Suyanta, 2002, *Jurnal MIPA*, 25, 40-49.
11. Ghoul, M., Bacquet, M., and Morcellet M., 2003, *Water Research*, 37, 729-734
12. Adamson, A.W., 1990, *Physical Chemistry of Surface*, 5th ed, John Wiley & Sons, Inc, Toronto.