

Pengaruh pH dan Waktu Kontak Terhadap Penyerapan Ion Cu (II) Menggunakan Silika Gel - GPTMS Termodifikasi Sulfonat

Fiqih Sekar Setiowati¹, Budhi Oktavia*², Hary Sanjaya³, Ananda Putra⁴

^{1,2,3,4}Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang
Jln. Prof. Dr. Hamka, Air Tawar, Padang, Indonesia

*budhioktavia@fmipa.unp.ac.id

Abstract —Silica gel is a commonly used adsorbent for the absorption of Cu²⁺ ions. It is used as an adsorbent because it contains silanol and siloxane groups, which are useful as modifiable active groups. The modification aims to maximize the adsorption capacity of silica gel on Cu²⁺ metal ions. In aquatic environments, Cu metal ions are highly toxic to living organisms, posing significant hazards. The modifying compound employed in this study is 4-amino-5-hydroxy-2,7-naphthalenedisulfonic acid. However, prior to the sulfonate compound modification, a linking compound, γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS), is required. The purpose of this study was to determine the effect of variations in pH and contact time on the adsorption of Cu²⁺ metal ions on sulfonate modified silica gel – GPTMS. The adsorption of Cu²⁺ ions was characterized by specific surface area (SSA), and the optimal adsorption conditions were determined as pH 4 and contact time of 60 minutes.

Keywords — Adsorption, Cu²⁺, Modification, Silica gel, Sulfonate

I. PENDAHULUAN

Logam tembaga adalah logam transisi tiga tingkat oksidasi dimana terdapat pembagian keadaan logam tersebut seperti, Cu (0) (keadaan logam padat), Cu (I) (ion tembaga), dan Cu (II) (ion tembaga). Pada logam tembaga ini, apabila logam tersebut masuk ke tubuh dalam jumlah besar, maka mengakibatkan toksisitas atau melampaui batas nilai yang diperbolehkan. Ada beberapa efek yang mengakibatkan logam tembaga masuk ke dalam tubuh yaitu diare, kolik, hipotensi, nekrosis hati, dan koma [1].

Adsorpsi merupakan proses penyerapan, dimana bahan suatu zat campuran gas atau cair berada di daerah antar fasa bahan yang akan disisihkan lalu ditarik oleh permukaan zat padat. Pada proses adsorpsi dibutuhkan sebuah media penyerapan. Media tersebut berupa zat padat yang bekerja pada permukaan zat penyerap yaitu adsorben, sedangkan zat yang diserap yaitu adsorbat. Adsorben yang sering kali digunakan untuk adsorpsi yaitu silika gel [2].

Silika gel diperoleh dari mineral silika dan sintesis kristal yang terdapat pada mineral seperti pasir kuarsa, granit, dan feldspar yang mengandung kristal silika (SiO₂) [3]. Silika gel memiliki keunggulan pori - pori luas, berbagai ukuran partikel dan area permukaan khusus, hal ini dikarenakan terdapat sisi aktif yaitu, gugus siloksan (Si-O-Si) dan silanol (Si-O). Namun, sisi aktif pada silika gel ini kurang efektif dalam penyerapan ion logam yang diakibatkan oleh rendahnya daya oksigen menjadi donor pasangan elektron mengakibatkan

rentannya hubungan ion logam dengan permukaan silika gel. Kelemahan ini dapat diatasi dengan modifikasi permukaan silika gel, sehingga dilakukannya modifikasi ini diharapkan sisi aktif tersebut akan lebih efektif dalam proses adsorpsi ion logam [4].

Pada tahun 2004, Azmiyawati berhasil melakukan modifikasi permukaan silika gel dengan gugus sulfonat melalui pengadsorpsian ion logam Mg²⁺ [5]. Hasil yang diperoleh silika gel termodifikasi sulfonat ini dapat dimanfaatkan sebagai resin penukar kation dalam kolom kromatografi ion. Seluruh proses yang melibatkan modifikasi silika gel memiliki tujuan untuk mengubah komposisi permukaan. Modifikasi ini mengubah gugus Si-OH menjadi Si-O, yang berdampak besar pada proses adsorpsi. Silika gel adalah substrat yang memikat untuk organosilanisasi, karena terdapatnya permukaan yang ditempati oleh gugus hidroksil serta dapat bereaksi secara cepat dengan organosilan. Oleh karena itu, diperlukan modifikasi permukaan silika gel dengan penambahan senyawa organik. Salah satu pemodifikasi yang digunakan untuk mengikat gugus O⁻ adalah sulfonat. Namun, modifikasi silika gel dengan senyawa tersebut kurang efektif, sehingga dibutuhkan senyawa penghubung yaitu, γ -glisidoksipropiltrimetoksisilan (GPTMS) yang memiliki gugus epoksi untuk meningkatkan kekuatan ikatan antara silika gel dengan sulfonat [6].

II. METODA PENELITIAN

A. Alat dan bahan

Alat yang diperlukan saat penelitian adalah, SSA tipe AA240, peralatan gelas, desikator, buret, kertas saring, statif, klem, pH meter, *shaker*, neraca analitik, spatula, batang pengaduk, termometer, pipet tetes, pipet takar, dan *magnetic stirrer*.

Bahan yang diperlukan pada penelitian yaitu, silika gel (*Merck*), HNO_3 (*Merck*), metanol (*Merck*), aquades, aseton (*Merck*), dietil eter (*Smart-lab*), GPTMS (*Sigma A*), natrium bikarbonat (*Smart-lab*), toluena (*Smart-lab*), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (*Loba*), dan garam mononatrium asam 4-amino-5-hidroksi-2,7-naftalenadisulfonat (*Merck*).

B. Sintesis silika gel – GPTMS

Timbang 25 gram silika gel, lalu tambahkan 25 mL GPTMS dan toluena 87,5 mL kemudian aduk dengan suhu 90°C selama 24 jam. Selanjutnya dicuci dengan metanol sebanyak 12,5 mL [10].

C. Modifikasi silika gel – GPTMS dengan sulfonat

Timbang silika gel - GPTMS sebanyak 23 gram dan 11,5 gram asam 4-amino-5-hidroksi-2,7-naftalenadisulfonat lalu dilarutkan dengan NaHCO_3 0,1M sebanyak 23 mL *stirrer* selama 20 jam, kemudian saring. Padatan yang didapatkan dibilas dengan aquades, dietil eter, dan aseton. Pengeringan dilakukan pada desikator [11].

D. Adsorpsi ion Cu^{2+}

1. Pengaruh pH

Sebanyak 25 mL larutan Cu^{2+} konsentrasi 10 ppm dimasukkan ke dalam masing – masing erlenmeyer lalu variasi pH 2, 3, 4, 5, dan 6 diatur dengan HNO_3 0,1 M. Kemudian dikontakan dengan silika gel termodifikasi sulfonat sebanyak 0,1 gram, lalu di *shaker* larutan tersebut dengan waktu 60 menit kecepatan 150 rpm. Kemudian saring larutan memakai kertas saring dan dihasilkan filtrat. Hasil filtrat di analisis dengan instrument Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

2. Pengaruh waktu kontak

Sebanyak 25 mL larutan Cu^{2+} 10 ppm dengan diatur dengan pH optimum, kemudian masukkan ke dalam masing – masing erlenmeyer lalu kontakkan dengan silika gel termodifikasi sulfonat sebanyak 0,1 gram dengan variasi waktu 15, 30, 45, 60, dan 75 menit di *shaker* larutan tersebut dengan kecepatan 150 rpm. Saring larutan hingga didapatkan filtrat. Hasil filtrat di analisis dengan instrument Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Modifikasi permukaan silika gel ini adalah istilah yang mengacu pada serangkaian proses yang dimaksudkan untuk mengubah komposisi permukaan silika gel. Pada penelitian ini silika gel dimodifikasi dengan senyawa organik yaitu garam 4-amino-5-hidroksi-2,7-naftalenadisulfonat dan senyawa penghubung γ - Glisidoksi propil trimetoksisilan (GPTMS). Senyawa penghubung ini digunakan karena memiliki gugus

pengkelat ganda yang mengandung ion - ion yang tidak mengandung gugus fungsi reaktif untuk proses silanisasi [13].

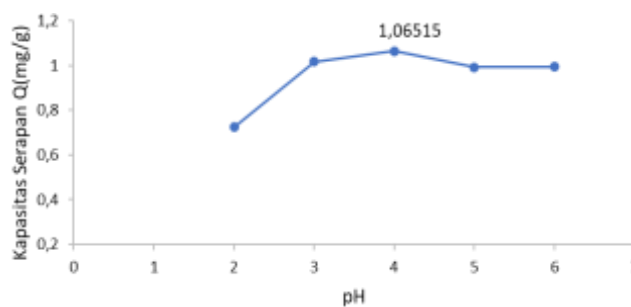
Selanjutnya, silika gel tersebut ditambahkan senyawa GPTMS dan toluena yang dipanaskan dengan suhu 90°C dengan waktu 24 jam yang berfungsi untuk mengoptimalkan proses pengikatan gugus silan pada silika gel. Proton dari Gugus silanol silika gel dilepaskan, mengikat Si silika gel dengan gugus O-metoksi GPTMS. Oleh karena itu, produk yang diperoleh yaitu silika gel - GPTMS [3].

Setelah dilakukan pengikatan silika gel dengan GPTMS, selanjutnya dimodifikasi silika tersebut menggunakan garam mononatrium 4-amino-5-hidroksi-2,7-naftalenadisulfonat yang dilarutkan dengan natrium bikarbonat (1:1) kemudian di *stirrer* selama 20 jam. Lalu dilakukan pencucian menggunakan aquades, aseton, dan dietil eter. Pada silika gel - GPTMS gugus epoksi akan terbuka sehingga berikatan dengan gugus NH pada 4-amino-5-hidroksi-2,7-naftalenadisulfonat. Silika gel termodifikasi sulfonat ini dapat dijadikan gugus penukar kation, salah satunya yaitu ion Cu^{2+} [5].

Silika gel yang telah dimodifikasi, selanjutnya digunakan sebagai adsorben untuk proses adsorpsi. Adsorpsi dilakukan dengan menggunakan metode batch dipengaruhi oleh beberapa faktor. Pada penelitian ini dilakukan pengaruh variasi pH, variasi waktu kontak, dan perbandingan kapasitas.

A. Pengaruh pH

Pengaruh pH ini bermaksud untuk melihat pH optimum dari Upaya penyerapan adsorben dalam bekerja dengan maksimal. Pada permukaan adsorben, pH dapat mempengaruhi pemecahan muatan yang melalui reaksi protonasi atau deprotonasi dari gugus aktif pada adsorben serta mempengaruhi keefektifan adsorpsi pada larutan. pH larutan dikontrol dengan penambahan larutan asam yaitu HNO_3 .



Gambar 1. Pengaruh pH terhadap penyerapan ion logam Cu^{2+}

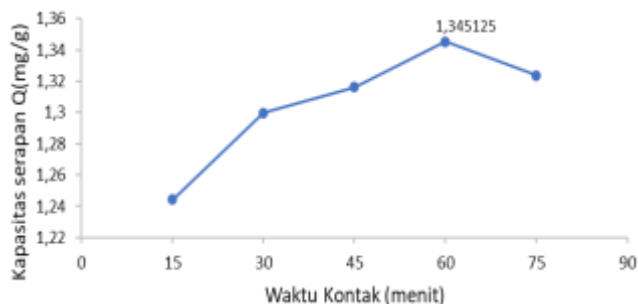
Berdasarkan pada gambar 1 diatas memperlihatkan bahwa daya tampung penyerapan yang tinggi terdapat pada pH 4 sebesar 1,06515 mg/g memiliki persentase penyerapan sebesar 80,12%. Hasil grafik menunjukkan bahwa pH 4 merupakan kondisi optimal untuk penyerapan ion logam Cu^{2+} . Hal ini mengakibatkan tidak terdapatnya persaingan antara ion H^+ antar permukaan adsorben, karena tidak ada protonasi pada permukaan adsorben sehingga muatan dari permukaan adsorben akan menjadi negatif. Proton gugus fungsi

membebaskan muatan dari gugus fungsi, kemudian bertambah banyak daya tarik antar ion logam Cu^{2+} bermuatan positif.

Selanjutnya pada pH 2 dan 3 termasuk penyerapan ion logam Cu^{2+} daya serapnya lebih kecil, pH yang terlalu kecil menimbulkan persaingan antar Cu^{2+} dengan H^+ . Hal ini disebabkan pada pH kecil permukaan adsorben dipenuhi oleh ion H^+ sehingga terjadi protonasi. Rendahnya pH mengakibatkan dorongan yang memalangi ion logam Cu^{2+} berdampingan dengan sisi permukaan adsorben karena kondisi asam tersebut permukaan adsorben dapat bermuatan positif akibat terprotonasi. Pada pH 5 dan 6 mengalami penurunan kapasitas serapan yang disebabkan sisi aktif pada permukaan adsorben telah jenuh, sehingga gugus aktif tidak dapat menyerap ion logam Cu^{2+} [8].

B. Pengaruh waktu kontak

Pengaruh waktu kontak ini bermaksud untuk melihat seberapa lama waktu yang diperlukan dalam penyerapan logam oleh adsorben sehingga memperoleh kapasitas adsorpsi maksimum. Semakin lama waktu kontak berjalan maka semakin besar pula penyerapan ion logam Cu^{2+} . Penentuan waktu kontak divariasikan dengan waktu 15, 30, 45, 60, dan 75 menit dengan menggunakan pH optimum yaitu pH 4.



Gambar 2. Pengaruh waktu kontak terhadap penyerapan ion logam Cu^{2+}

Berdasarkan gambar 2 diatas, terlihat pada waktu kontak 60 menit adalah waktu optimumnya dengan kapasitas penyerapan sebesar 1,345125 mg/g dengan presentase 93,24%. Waktu kontak telah terjadi kesetimbangan antara adsorben dengan ion logam maka disebut sebagai waktu kontak optimum. Hal serupa terjadi dalam penyerapan ion logam Cu^{2+} , dimana pada waktu 15 menit sampai 45 menit mengalami peningkatan yang baik [8].

Peningkatan tersebut disebabkan karena pada sisi aktif permukaan adsorben, belum banyak yang ditempati sehingga tersedia secara bebas untuk mengikat ion logam Cu^{2+} . Selanjutnya, pada waktu kontak 75 menit terjadinya penurunan kapasitas serapan yang diakibatkan karena adanya proses desorpsi atau ion logam lepas kembali dari adsorben yang mengalami kejenuhan, sehingga pori - pori dari adsorben telah berbobot penuh.

IV. KESIMPULAN

1) Pada variasi pH didapatkan pH optimum yaitu pH 4 dengan penyerapan ion logam Cu^{2+} diperoleh kapasitas penyerapan sebesar 1,06515 mg/g.

2) Pada variasi waktu kontak didapatkan waktu kontak optimum penyerapan ion logam Cu^{2+} selama 60 menit dengan kapasitas penyerapan sebesar 1,345125 mg/g.

REFERENSI

- [1] A. P. Dharmawan and N. Herdyastuti, "Penentuan Kapasitas Adsorpsi Karbon Aktif Sebagai Adsorben Logam Tembaga Dalam Limbah Laboratorium," *UNESA J. Chem.*, vol. 8, no. 3, pp. 111–115, 2019.
- [2] M. A. Karim, H. Juniar, and M. F. P. Ambarsari, "ADSORPSI ION LOGAM Fe DALAM LIMBAH TEKSTIL SINTESIS DENGAN MENGGUNAKAN METODE BATCH," *J. Distilasi*, vol. 2, no. 2, p. 68, 2018, doi: 10.32502/jd.v2i2.1205.
- [3] R. Sefriani and B. Oktavia, "Modification of natural silica using dimethylamine and the application as a phosphate ion absorption," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1788, no. 1, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1788/1/012015.
- [4] S. Sulastri and S. Kristianingrum, "Berbagai Macam Senyawa Silika : Sintesis, Karakterisasi dan Pemanfaatan," *Pros. Semin. Nas. Penelitian, Pendidik. dan Penerapan MIPA*, pp. 211–216, 2010.
- [5] C. Azmiyawati, "Modifikasi Silika Gel dengan Gugus Sulfonat untuk Meningkatkan Kapasitas Adsorpsi Mg(II)," *J. Kim. Sains dan Apl.*, vol. 7, no. 1, pp. 10–16, 2004, doi: 10.14710/jksa.7.1.10-16.
- [6] C. Purnawan, T. Martini, and I. P. Rini, "Sintesis dan Karakterisasi Silika Abu Ampas Tebu Termodifikasi Arginin sebagai Adsorben Ion Logam Cu(II)," *ALCHEMY J. Penelit. Kim.*, vol. 14, no. 2, p. 333, 2018, doi: 10.20961/alchemy.14.2.19512.334-349.
- [7] V. A. Fabiani, "Sintesis Dan Karakterisasi Silika Gel Dari Limbah Kaca Serta Aplikasinya Pada Kromatografi Kolom," *Indones. J. Pure Appl. Chem.*, vol. 1, no. 1, p. 10, 2018, doi: 10.26418/indonesian.v1i1.26038.
- [8] N. Iman, A. Rahman, and D. Nurhaeni, "SINTESIS SURFAKTAN METIL ESTER SULFONAT (MES) DARI METIL LAURAT [Synthesis of Methyl Ester Sulfonic (MES) from Methyl Laurate]," *Kovalen*, vol. 2, no. 2, pp. 54–66, 2016.
- [9] Bijang, C. M., Latupeirissa, J., & Ratuhanrasa, M. Biosorpsi Ion Logam Tembaga (Cu^{2+}) Pada Biosorben Rumput Laut Coklat (Padina australis). *Indo. J. Chem. Res.*, 6(1), 26–37, 2018, <https://doi.org/10.30598/ijcr.2018.6-cat>
- [10] Bilgiç, A. Removal of chromium (VI) from polluted wastewater by chemical modification of silica gel with 4-acetyl-. 37403–37414, 2018. <https://doi.org/10.1039/c9ra05810a>
- [11] Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), 2020. e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
- [12] Brouwer, P. Theory of XRF. In *Almelo: PANalytical BV*. 2020
- [13] Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., Ho, S. H., & Show, P. L. A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, 296, 126589, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126589>.
- [14] Chergui, A., Bakhti, M. Z., Chahboub, A., Haddoum, S., Selatnia, A., & Junter, G. A. Simultaneous biosorption of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cr^{6+} from aqueous solution by *Streptomyces rimosus* biomass. *Desalination*, 206(1–3), 179–184, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.566>.
- [15] C. Azmiyawati, "Modifikasi Silika Gel dengan Gugus Sulfonat untuk Meningkatkan Kapasitas Adsorpsi Mg(II)," *J. Kim. Sains dan Apl.*, vol. 7, no. 1, pp. 10–16, 2004, doi: 10.14710/jksa.7.1.10-16.
- [16] Dharmawan, A. P., & Herdyastuti, N. Penentuan Kapasitas Adsorpsi Karbon Aktif Sebagai Adsorben Logam Tembaga Dalam Limbah Laboratorium. *UNESA Journal of Chemistry*, 8(3), 111–115, 2019.
- [17] Fan, Y., Zheng, C., Liu, H., He, C., Shen, Z., & Zhang, T. C. Effect of pH on the adsorption of arsenic(V) and antimony(V) by the black soil in three systems: Performance and mechanism. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 191(October 2019), 110145. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.110145>
- [18] Fizer, O., Fizer, M., Sidey, V., & Studenyak, Y. Predicting the end point potential break values: A case of potentiometric titration of lipophilic anions with cetylpyridinium chloride. *Microchemical Journal*, 160, 105758, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105758>

- [19] Foo, K. Y., & Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- [20] Fu, Z., & Xi, S. The effects of heavy metals on human metabolism. *Toxicology Mechanisms and Methods*, 30(3), 167–176, 2020. <https://doi.org/10.1080/15376516.2019.1701594>
- [21] Gao, X., & Meng, X. Photocatalysis for heavy metal treatment: A review. *Processes*, 9(10), 2020. <https://doi.org/10.3390/pr9101729>
- [22] Iman, N., Rahman, A., & Nurhaeni, D. SINTESIS SURFAKTAN METIL ESTER SULFONAT (MES) DARI METIL LAURAT [Synthesis of Methyl Ester Sulfonic (MES) from Methyl Laurate]. *Kovalen*, 2(2), 54–66, 2016.
- [23] Koshraftar, Z., Ghaemi, A., & Mashhadimoslem, H. Evaluation of Silica gel adsorbent potential for carbon dioxide capture: experimental and modeling. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 18(4), 65–81, 2021. <https://doi.org/10.22034/ijche.2022.335792.1425>
- [25] M. A. Karim, H. Juniar, and M. F. P. Ambarsari, “Adsorpsi Ion Logam Fe Dalam Limbah Tekstil Sintesis Dengan Menggunakan Metode Batch,” *J. Distilasi*, vol. 2, no. 2, p. 68, 2018, doi: 10.32502/jd.v2i2.1205.
- [26] N. Iman, A. Rahman, and D. Nurhaeni, “SINTESIS SURFAKTAN METIL ESTER SULFONAT (MES) DARI METIL LAURAT [Synthesis of Methyl Ester Sulfonic (MES) from Methyl Laurate],” *Kovalen*, vol. 2, no. 2, pp. 54–66, 2016.
- [27] R. Sefriani and B. Oktavia, “Modification of natural silica using dimethylamine and the application as a phosphate ion absorption,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1788, no. 1, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1788/1/012015.
- [28] S. Sulastri and S. Kristianingrum, “Berbagai Macam Senyawa Silika : Sintesis, Karakterisasi dan Pemanfaatan,” *Pros. Semin. Nas. Penelitian, Pendidik. dan Penerapan MIPA*, pp. 211–216, 2010.
- [29] V. A. Fabiani, “Sintesis Dan Karakterisasi Silika Gel Dari Limbah Kaca Serta Aplikasinya Pada Kromatografi Kolom,” *Indones. J. Pure Appl. Chem.*, vol. 1, no. 1, p. 10, 2018, doi: 10.26418/indonesian.v1i1.26038.