

Pengaruh pH dan Waktu Kontak Terhadap Adsorpsi Ion Pb^{2+} Pada Silika Gel-GPTMS Termodifikasi Sulfonat

Yoni Afrilia¹, Budhi Oktavia*², Desy Kurniawati³, Umar Kalmar Nizar⁴

^{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 — Adsorption is the process of accumulation of atoms or ions in solution on the surface of a solid adsorbent. Silica gel can be used as an adsorbent because it has two groups of active sites, namely silanol (Si-OH) and siloxane (Si-O-Si). The active groups also allow silica to be modified. This modification was made to increase the ability of silica to adsorb ions, one of which is Pb^{2+} ion. The modifier compound used is a sulfonic salt (4-amino-5-hydroxy-2,7-naphthalenedisulfonic acid) with a glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) linking compound. The modified adsorbents were characterized by FTIR and the adsorption results were characterized by AAS. The modified adsorbent was to determine the optimum conditions for adsorption of Pb^{2+} ions using silica sulfonate. Adsorption was carried out using the batch method. The optimum adsorption conditions for Pb^{2+} metal ions using silica sulfonate were obtained at pH 3, contact time of 45 minutes.

Keywords — Adsorption, silica, ion Pb^{2+} , sulfonic group, batch method

I. PENGANTAR

Kadar logam dalam perairan dipengaruhi oleh dari mana air itu berasal. Logam berat seperti Pb adalah salah satu logam yang ikut andil pada proses enzimatik serta dapat menyebabkan polusi. Ion logam Pb^{2+} merupakan suatu ion logam berat yang bersifat toksik terhadap lingkungan [1]. Pb adalah logam lunak dengan bilangan oksidasi +2 dan warna abu-abu kebiruan mengkilat. [2].

Adsorpsi adalah proses akumulasi atom atau ion dalam larutan pada permukaan adsorben yang berbentuk padat [3]. Metode adsorpsi terbilang murah dan memiliki proses yang sederhana [4]. Proses adsorpsi terjadi ketika ion logam berinteraksi dengan gugus fungsional pada adsorbat. Adsorben yang ideal untuk mengadsorpsi ion logam harus memiliki biaya yang rendah, afinitas yang tinggi untuk ion logam, kapasitas adsorpsi yang tinggi, dan regenerasi mudah seperti halnya silika [5].

Silika adalah suatu mineral yang terangkai dari satu atom silikon (Si) dengan dua atom oksigen (O_2) [6]. Silika dapat dijadikan sebagai adsorben dikarenakan silika bersifat inert, hidrofilik, memiliki stabilitas termal dan mekanik yang tinggi serta tidak membengkok dalam pelarut organik. Silika memiliki dua situs aktif yaitu gugus silanol (Si-OH) dan gugus siloksan (Si-O-Si), gugus silanol dapat bereaksi dengan air, menyebabkan air terdeaktivasi pada permukaan silika dan turunya daya retensi mengakibatkan pemisahan menjadi lemah sehingga silika perlu dimodifikasi untuk meningkatkan kemampuan modifikasi silika [7].

Modifikasi silika dengan penambahan material pada permukaannya sudah sering dilakukan. Menurut Lessi (1996)

pengikatan senyawa organik pada silika lebih efektif menggunakan senyawa penghubung. Senyawa penghubung yang digunakan seperti penambahan *mercaptopropylmethoxysilane* (MPTS) agar didapatkan gugus merkapto, modifikasi dengan *aminopropyltrimethoxysilane* (APTS), agar didapatkan gugus amino, modifikasi dengan *cloropropyltrimethoxysilane* (CPTS) untuk memperoleh gugus kloro dan silan non reagen seperti 1-amino-2 hidroksi-4-naftalena asam disulfonat, digunakan senyawa penghubung yaitu *glycidoxypropyltrimethoxysilane* (GPTMS). GPTMS ini digunakan sebagai senyawa penghubung yang membentuk jaringan epoksi [8]. GPTMS merupakan senyawa yang memiliki gugus epoksi [9]. Senyawa yang terbentuk direaksikan dengan gugus organik yang nantinya dimanfaatkan sebagai fasa diam dalam kromatografi. Modifikasi silika menggunakan gugus sulfonat berhasil dilakukan oleh Azmiyawati (2004) untuk mengadsorpsi ion logam Mg^{2+} dan Amalia & Priyambodo (2014) untuk mengadsorpsi logam Ca^{2+} . Sulfonat dapat digunakan sebagai resin penukar kation [11].

Fasa diam yang digunakan dalam kolom kromatografi ion dikenal sebagai resin penukar ion. Pada tahun 2020, Oktavia dan Kardi membuat kolom monolit dari bahan silika menggunakan modifikator dimetilamina (DMA,) *ethylene dimethacrylate* sebagai *crosslinker*. Fasa diam ini diaplikasikan pada kolom kromatografi ion. [12]. Keunggulan dari kromatografi ion adalah memiliki metode pemisahan yang sederhana serta andal untuk membedakan dan mengidentifikasi ion organik maupun anorganik dalam larutan [13]. Kromatografi penukar kation dapat memisahkan

berbagai jenis analit termasuk ion logam [14]. Diharapkan pada penelitian ini Silika gel termodifikasi sulfonat ini dapat mengadsorpsi ion logam berat yang diwakili logam timbal yang nantinya dapat diaplikasikan sebagai resin penukar kation pada kolom kromatografi.

II. METODA PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Peralatan yang dipakai pada penelitian ini yaitu FTIR tipe PerkinElmer Universal ATR Accessory (UATR) dan AAS Shimadzu tipe flame, peralatan gelas, kertas pH, kertas saring, neraca analitik, *magnetic stirrer*, desikator, termometer, *shaker*, batang pengaduk, spatula, pipet takar dan pipet tetes.

Bahan yang dipakai pada penelitian ini ialah silika gel (*Merck*), GPTMS (Sigma A), asam nitrat p.a (*Merck*), natrium hidroksida p.a (*Merck*), aseton p.a (*Smart-Lab*), dietil eter p.a (*Smart-Lab*), metanol p.a (*Merck*), toluen p.a (*Smart-Lab*), garam mononatrium asam 4-amino-5-hidroksi-2,7-naftalenadisulfonat (*Merck*), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (*Smart-Lab*), natrium bikarbonat p.a (*Smart-Lab*) dan aquades.

B. Pembuatan Silika-GPTMS

Menimbang silika gel 25 gram, kemudian menambahkan GPTMS sebanyak 25 mL serta toluen anhidrat ditambahkan sebanyak 87,5 mL, kemudian dilakukan penstiriran selama 24 jam pada suhu 90°C. Didapatkan residu, setelah itu dicuci metanol [7].

C. Pemoifikasi Silika-GPTMS dengan Gugus Sulfonat

Menimbang silika epoksi sebanyak 23 gram lalu dimodifikasi dengan garam mononatrium asam-4-amino-5-hidroksi-2,7-naftalenadisulfonat dalam larutan NaHCO_3 0,1 M. Reaksi dilakukan 20 jam hingga didapatkan residu, cuci residu dengan aquades, aseton dan dietil eter. Setelah itu dilakukan pengeringan dalam desikator [10].

D. Pengujian

1. Pengaruh variasi pH

Memipet Larutan Timbal (II) 10 ppm 20 mL, memvariasikan pH (2, 3, 4, 5, & 6). Karakterisasi dengan AAS. Lalu dikontakkan 0,1 gram silika-sulfonat. Setelah itu, campuran di-*shaker* dengan kecepatan 150 rpm selama 60 menit. Kemudian menyaring larutan agar filtrat dan endapan terpisah. Filtrat yang didapat dikarakterisasi dengan AAS.

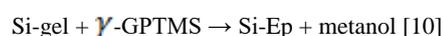
2. Pengaruh Variasi Waktu Kontak

Menimbang Silika yang sudah termodifikasi sebanyak 0,1 gram dikontakkan dengan larutan Pb^{2+} 20 ml 10 ppm pada pH optimum. Kemudian di-*shaker* selama beberapa variasi yaitu 15, 30, 45, 60, 75 menit kemudian di *shaker* dengan kecepatan 150 rpm. Saring larutan, konsentrasi logam Pb^{2+} yang tidak terserap dikarakterisasi dengan AAS dan diperoleh waktu kontak optimum.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Silika memiliki dua gugus aktif, yakni gugus silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si), karena adanya gugus aktif ini memungkinkan silika untuk dimodifikasi [15]. Tidak hanya itu, silika gel memiliki kekuatan ikatan dan stabilitas ikatan yang tinggi serta tidak membengkak.

Modifikasi silika dilakukan guna menambah manfaat dari silika. Pada penelitian, silika dimodifikasi dengan penambahan garam sulfonat (garam mononatrium asam 4-amino-5-hidroksi-2,7-naftalenadisulfonat), untuk modifikasi dengan gugus sulfonat ini ditambahkan senyawa penghubung GlisidoksiPropilTriMetoksisilan (GPTMS) yang mengandung senyawa silan. Hal ini dikarenakan gugus fungsi yang reaktif untuk proses silanisasi tidak terdapat dalam gugus yang membentuk kelat dengan ion [16]. Proton pada gugus silanol akan dilepas untuk berikatan dengan O^- gugus metoksi dari gugus epoksi sehingga dihasilkan silika epoksi (Si-Ep). Berikut merupakan reaksi antara gugus epoksi dengan silika gel :



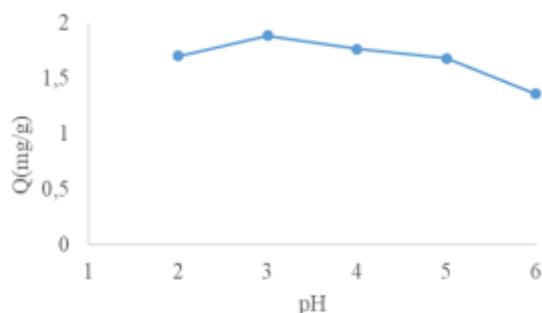
Silika-GPTMS yang sudah terbentuk kemudian dimodifikasi dengan gugus sulfonat (garam 4-amino-5-hidroksi-2,7-naftalenadisulfonat) dalam NaHCO_3 yang akan membentuk silika sulfonat. Bertambahnya ion O^- pada silikamodifikasi akibat lepasnya ion Na^+ serta proton dari gugus pemodifikasi tersebut, penambahan gugus O^- ini akan meningkatkan kemampuan silika sulfonat dalam mengikat kation yang nantinya akan di aplikasikan pada fasa diam kromatografi tepatnya sebagai resin penukar kation. Silika sulfonat ini dikarakterisasi menggunakan FTIR. Berdasarkan hasil FTIR, terdapat getaran pada panjang gelombang 2940,84 dan 2844,75 cm^{-1} menunjukkan kelompok C-H dari gugus propil GPTMS yang terikat dengan baik pada silika gel.

Dalam silika termodifikasi sulfonat, gugus sulfonat ditemukan pada panjang gelombang daerah 3494 cm^{-1} , yang berasal dari pembukaan cincin epoksi oleh gugus sulfonat, dan pada panjang gelombang daerah 1147,69 cm^{-1} , yang berasal dari vibrasi uluran asimetri $\text{S}(\text{=O})_2$, yang mengindikasikan bahwa gugus sulfonat telah terikat baik pada silika-GPTMS. Selain itu, ada peningkatan intensitas OH pada panjang gelombang daerah 1605 dan 1501 cm^{-1} yang berasal dari vibrasi tekukan gugus N-H dari amina sekunder [10].

Silika sulfonat yang sudah dimodifikasi kemudian dijadikan sebagai adsorben. Berdasarkan penelitian Azmiyawati (2004) kapasitas serapan silika sulfonat lebih besar dibandingkan silika gel dikarenakan adanya penambahan sisi aktif berupa O^- pada saat proses adsorpsi. Adsorpsi dilakukan dengan menggunakan metode batch. Adsorpsi dipengaruhi oleh beberapa faktor. Beberapa diantaranya pengaruh variasi pH dan waktu kontak.

A. Pengaruh Variasi pH

Distribusi muatan pada permukaan adsorben dipengaruhi oleh pH yang diakibatkan oleh reaksi protonasi ataupun deprotonasi yang terjadi pada situs aktif adsorben serta oleh spesi adsorbat dalam suatu larutan. pH larutan dikontrol dengan menggunakan HNO_3 dan NaOH .



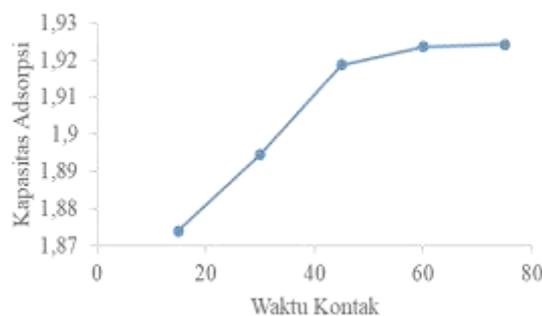
Gambar 1. Grafik Pengaruh variasi pH

Terlihat dari gambar didapatkan penyerapan optimum Ion Pb^{2+} terjadi pada pH 3 dengan kapasitas penyerapan 1,882 mg/g. Pada pH 2 kapasitas adsorpsi logam Pb 1,698 mg/g, hal ini dikarenakan pada permukaan adsorben bermuatan positif pada suasana asam akibat protonasi gugus-gugus fungsional [17]. Tolakan antara ion logam dan adsorben terjadi karena permukaan adsorben bermuatan positif sehingga ion H^+ dari HNO_3 yang terdapat dalam larutan lebih banyak sehingga ion Pb^{2+} akan berkompetisi dengan proton untuk menempati sisi aktif pada adsorben sehingga penyerapan ion Pb^{2+} berkurang.

Selanjutnya pada pH 4 sampai 6 penyerapan ion Pb^{2+} menurun, dikarenakan pada pH tinggi sisi aktif adsorben menjadi deaktif sebab reaksi antara ion logam yang bermuatan positif dengan ion OH^- . Tidak hanya itu pada pH yang lebih tinggi, terbentuk kompleks hidroksilasi yang larut dari ion logam yang berkompetisi dengan situs aktif adsorben [18].

B. Pengaruh Variasi Waktu Kontak

Proses difusi serta penempelan molekul adsorbat dipengaruhi oleh waktu kontak pada permukaan adsorben ketika proses penyerapan berlangsung [19]. Penelitian ini menggunakan variasi waktu kontak 15, 30, 45, 60, dan 75 menit pada pH 3 serta konsentrasi larutan 10 ppm. Pengaruh variasi waktu kontak pada penyerapan ion Pb^{2+} menggunakan silika-GPTMS termodifikasi sulfonat dapat dilihat pada gambar di bawah.



Gambar 2. Grafik Pengaruh Waktu kontak

Berdasarkan grafik di atas, didapatkan waktu optimumnya yaitu pada 45 menit dengan kapasitas serapan 1,918 mg/g. Kapasitas serapan optimum ion Pb^{2+} terjadi pada waktu kontak 45 menit ditandai dengan grafik yang mulai mendatar untuk variasi waktu selanjutnya. Hal tersebut dikarenakan

situs aktif dari adsorben mengalami kejenuhan ketika permukaannya tertutup oleh molekul adsorbat. Setelah permukaan adsorben menjadi jenuh, atau sepenuhnya tertutup oleh adsorbat, adsorben tidak lagi mampu menyerap molekul adsorbat. Pada saat inilah tercapai kesetimbangan [20]

Pada gambar terlihat proses penyerapan pada 45 menit kontak meningkat, hal ini disebabkan jumlah situs aktif pada silika termodifikasi juga semakin banyak. Akan tetapi pada waktu 60 dan 75 menit adsorben mulai jenuh. Hal ini ditandai dengan adanya perubahan kapasitas adsorpsi yang tidak signifikan. Pada waktu di atas 45 menit terjadi kesetimbangan adsorpsi, dimana jumlah zat terserap nyaris sebanding dengan zat sebelum diserap. Jadi, karena adsorben telah jenuh, mereka tidak dapat mengadsorpsi adsorbat meskipun waktu kontak ditingkatkan [21].

IV. KESIMPULAN

- 1) Parameter Ph dan waktu kontak mempengaruhi proses adsorpsi kation Pb^{2+} , dimana didapatkan pH optimumnya 3 dan waktu kontak 45 menit.
- 2) Kapasitas Serapan ion logam Pb pada kondisi optimum yaitu 1,91 mg/g

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada pembimbing serta Bapak/Ibu Staf Departemen Kimia, Universitas Negeri Padang atas segala arahan dan bimbingannya. Selanjutnya, ucapan terima kasih kepada Laboratorium Kimia Universitas Negeri Padang yang telah memfasilitasi penelitian ini.

REFERENSI

- [1] V. Kayadoe and S. S. M. Yusuf, "Pemanfaatan Arang Aktif Dari Limbah Sabut Kelapa Sawit (*elaeis guineensis jacq*) Sebagai Adsorben Logam Pb," vol. 12, no. 1, pp. 1–7, 2022.
- [2] F. Ikhsan, H. Herayati, S. Abdullah, and Y. Rukmayadi, "Eksplorasi bakteri penyerap logam Pb dari air Sungai Ciujung," *Tek. J. Sains dan Teknol.*, vol. 16, no. 2, p. 261, 2020, doi:
- [3] X. Guo and J. Wang, "A general kinetic model for adsorption: Theoretical analysis and modeling," *J. Mol. Liq.*, vol. 288, p. 111100, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111100.
- [4] I. Syauijah, M. Amalia, and H. A. Kartini, "Analisis Variasi Waktu dan Kecepatan Pengadukan Pada Proses Adsorpsi," *Info Tek.*, vol. 12, no. 1, pp. 11–20, 2011.
- [5] P. K. Jal, S. Patel, and B. K. Mishra, "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions," *Talanta*, vol. 62, no. 5, pp. 1005–1028, 2004, doi: 10.1016/j.talanta.2003.10.028.
- [6] A. Rahayu, F. Fadhillah Hanum, J. Aldilla Fajri, W. Dwi Anggraini, and U. Khasanah, "Review: Pengolahan Limbah cair Industri dengan Menggunakan Silika A Review: Industrial Liquid Waste Treatment Using Silica," *Open Sci. Technol.*, vol. 02, no. 01, pp. 2776–169, 2021, [Online]. Available: <https://opscitech.com/journal>
- [7] 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.
- [8] A. Amalia and E. Priyambodo, "Studi Faktor pH Pada Adsorpsi Kation Ca(Ii) Oleh Silika Termodifikasi Sulfonat pH Factor Study On Ca(Ii) Cation Adsorption By Sulfonate Modified Silica," no. Ii, pp. 1–10.
- [9] Y. Arianti and B. Oktavia, "Optimization of Nitrate and Nitrite Anions Adsorption on Modified Silica using Batch Method," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1940, no. 1, p. 012042, 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1940/1/012042.
- [10] 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.
- [11] A. R. Razak, N. K. Sumarni, and B. Rahmat, "Optimalisasi Hidrolisis Sukrosa Menggunakan Resin Penukar Kation Tipe Sulfonat," *J. Nat. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 119–131, 2012.
- [12] B. Oktavia and R. Prasmi Kardi, "Fabrication of methacrylate polymer-based on the silica capillary modified with dimethylamine," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1481, no. 1, 2020, doi: 10.1088/1742-6596/1481/1/012016.
- [13] A. Zainudin, A. Anggraeni, T. Sofyatin, and H. H. Bahti, "Pembuatan Resin Penukar Ion Polistiren Sulfonat," *Chim. Nat. Acta*, vol. 3, no. 1, pp. 1–4, 2015, doi: 10.24198/cna.v3.n1.9172.
- [14] H. Luo, L. Ma, Y. Zhang, and P. W. Carr, "Synthesis and characterization of silica-based hyper-crosslinked sulfonate-modified reversed stationary phases," *J. Chromatogr. A*, vol. 1182, no. 1, pp. 41–55, 2008, doi: 10.1016/j.chroma.2007.11.104.
- [15] V. Chaniasi, B. Oktavia, I. Dewata, and A. Putra, "Penentuan Kondisi Optimum Penyerapan Anion Kromat Pada Silika Termodifikasi Dimetilamina," *Chem. J.*, vol. 11, no. 2, pp. 93–96, 2022, [Online]. Available: <http://ejournal.unp.ac.id/index.php/kimia>
- [16] 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.
- [17] (2014) Mawardi et al., "Larutan Dengan Menggunakan Biomassa Alga," *Pemisahan Ion Krom(II) Dan Krom(IV) Dalam Larutan Dengan Menggunakan Biomassa Alga Hijau Spirogyra Subsalsa Sebagai Biosorben*, vol. 15, no. 1, pp. 27–36, 2014.
- [18] D. Arifiyana and V. A. Devianti, "Biosorpsi Logam Besi (Fe) Dalam Media Limbah Cair Artifisial Menggunakan Adsorben Kulit Pisang Kepok (*Musa acuminata*)," *J. Kim. Ris.*, vol. 5, no. 1, p. 1, 2020, doi: 10.20473/jkr.v5i1.20245.
- [19] D. I. Hikmawati, "Studi Perbandingan Kinerja Serbuk dan Arang Biji Salak Pondoh (*Salacca zalacca*) pada Adsorpsi Metilen Biru," *Chim. Nat. Acta*, vol. 6, no. 2, p. 85, 2018, doi: 10.24198/cna.v6.n2.18478.
- [20] T. Setyaningtyas and U. Sulaeman, "Pengaruh pH Larutan Dan Ukuran Partikel Abu Sekam Padi Terhadap Penurunan Kadar Congo Red," *Molekul*, vol. 2, no. 1, p. 7, 2007, doi: 10.20884/1.jm.2007.2.1.26.
- [21] H. Irawati, N. H. Aprilita, and E. Sugiharto, "Adsorpsi Zat Warna Kristal Violet Menggunakan Limbah Kulit Singkong (*Manihot esculenta*)," *Bimipa*, vol. 25, no. 1, pp. 17–31, 2018.
- [22] H. I. Sholikhah, H. R. Putri, and I. Inayati, "Pengaruh Konsentrasi Aktivator Asam Fosfat (H₃PO₄) pada Pembuatan Karbon Aktif dari Sabut Kelapa terhadap Adsorpsi Logam Kromium," *Equilib. J. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 1, p. 45, 2021, doi: 10.20961/equilibrium.v5i1.53572.