

**ADSORPSI ION LOGAM Cr(III) PADA SILIKA GEL DARI ABU SEKAM PADI
TERMODIFIKASI LIGAN DIFENILKARBAZON (Si-DPZon)**

Ni Ketut Suminten, I Wayan Sudiarta, dan I Nengah Simpen

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran

Email : chumix_inten@yahoo.co.id

ABSTRAK

Telah dipelajari mengenai adsorpsi Cr(III) menggunakan adsorben silika gel dari abu sekam padi termodifikasi ligan difenilkarbazon (Si-DPZon). Penelitian ini bertujuan untuk menentukan pH optimum larutan, waktu kontak optimum, pola isoterm dan kapasitas adsorpsi, jenis interaksi antara ion logam Cr(III) dalam silika gel dari abu sekam padi termodifikasi ligan difenilkarbazon melalui (desorpsi sekuensial).

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan diperoleh adsorben Si-DPZon mempunyai keasaman permukaan (K_{a1}) sebesar 2,9836 mmol/gram dan jumlah situs aktif sebesar $17,9672 \times 10^{20}$ atom/gram. pH dan waktu kontak optimum adsorben Si-DPZon didapatkan pada pH 3,0 dengan waktu kontak optimum adsorpsi Cr(III) pada Si-DPZon adalah 30 menit dengan jumlah Cr(III) yang terserap sebesar 24,5047 mg/g. Pola isoterm adsorpsi yang terjadi cenderung mengikuti pola isoterm Freundlich. Interaksi yang terjadi pada adsorpsi logam Cr(III) dengan adsorben Si-DPZon dominan adalah interaksi fisik daripada antaraksi ionik, ikatan kovalen, dan ikatan kompleks.

Kata kunci : adsorpsi, silika gel, ligan difenilkarbazon, kromium (III)

ABSTRACT

The adsorption of Cr (III) using silica gel from rice husk ash modified with diphenylcharbazon ligand (Si-DPZon) was investigated. The aim of this study was to determine the optimum pH and contact time, the pattern of adsorption isotherm as well as the type of interaction between metal ion and the silica gel through sequential desorption.

The result showed that the silica gel resulted has a surface acidity (K_{a1}) of 0.1046 mmol/g and number of active sites of $17,9672 \times 10^{20}$ atoms/gram. The adsorption optimum pH is 3.0 with the optimum contact time of 30 minutes where the Cr(III) adsorbed is 24,5047 mg/g. The adsorption follows the Freundlich isotherm. Interaction that occurs between the Cr (III) and the Si-DPZon adsorbent is dominated by physical interaction.

Keywords : adsorption, silica gel, ligand of diphenylcharbazon, metal cation of Cr(III)

PENDAHULUAN

Logam kromium dan senyawanya banyak digunakan dalam industri elektroplating, penyamakan kulit, pendingin air, plup, dan proses pemurnian bijih serta petroleum. Kromium (III) umumnya hanya toksik terhadap pertumbuhan pada konsentrasi yang tinggi, kurang toksik bahkan non toksik terhadap binatang. Walaupun Cr(III) kurang toksik dibandingkan

Cr(VI), jika tubuh terpapar oleh Cr(III) dalam jangka waktu yang panjang dapat menyebabkan reaksi alergi kulit dan kanker (Sengupta and Clifford, 1986; Anderson, 1997).

Keberadaan kromium pada limbah cair selalu dihadapkan pada kendala dalam bentuk spesi krom yang berbeda yaitu dari bentuk yang paling stabil yaitu trivalen (Cr(III)) dan heksavalen (Cr(VI)). Kromium heksavalen merupakan suatu oksidator kuat yang cenderung stabil bila berada di

lingkungan asam, sedangkan kromium trivalen lebih stabil bila berada di lingkungan yang cenderung netral. Tahapan penghilangan spesi kromium apapun harus didahului dengan proses deteksi keberadaan jenis spesi kromium agar proses pemisahan kromium yang akan dilakukan berjalan dengan baik (Narin dkk., 2006).

Menurut Reynolds dan Paul (1995), Adsorpsi adalah pengumpulan substansi pada permukaan adsorben berbentuk padatan. Metode adsorpsi ini salah satu metode alternatif yang potensial karena prosesnya yang relatif sederhana, dapat bekerja pada konsentrasi rendah, dapat di daur ulang, dan biaya yang dibutuhkan relatif murah. Salah satu cara untuk mengurangi adanya kromium dalam limbah adalah dengan adsorpsi. Adsorpsi merupakan suatu gejala permukaan dimana terjadi penyerapan atau penarikan molekul-molekul gas atau cairan pada permukaan adsorben. Pada proses adsorpsi, adsorben merupakan zat yang mempunyai sifat mengikat molekul pada permukaannya (Dewi, 2006). Adsorpsi terjadi pada permukaan zat padat dan disebabkan oleh gaya valensi (*valence force*) atau gaya tarik menarik (*attractive forces*) dari atom atau molekul pada lapisan paling luar dari zat padat tersebut (Respati, 1992). Metode yang sering digunakan untuk mengurangi bahkan menghilangkan ion logam kromium salah satunya Cr(III) adalah dengan metode adsorpsi menggunakan sorben bahan anorganik seperti silika gel (Reynolds dan Paul, 1995).

Silika gel merupakan substrat yang menarik untuk organosilanisasi, sebab permukaannya yang didominasi gugus hidroksil dapat bereaksi cepat dengan agen organosilan. Ikatan antara Si-O-Si yang terbentuk mempunyai sifat ganda dengan stabilitas kimia yang tinggi. Kualitas dan daya tahan dari material organosilan tergantung terutama pada sifat alamiah dari ikatan dengan permukaannya (Cestari, 2000). Rumus kimia silika gel secara umum adalah $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Struktur satuan mineral silika pada dasarnya mengandung kation Si^{4+} yang terkoordinasi secara tetrahedral dengan anion O^{2-} . Namun susunan tetrahedral SiO_4 pada silika gel tidak beraturan, yang mengakibatkan gugus-gugus -OH yang terikat pada permukaan Si tidak sama dengan daya adsorptifitasnya (Oscik, 1982).

Pada penelitian dilakukan sintesis silika gel dari abu sekam padi dan memodifikasinya dengan difenilkarbazon. Ligan difenilkarbazon masuk ke dalam golongan ligan polidentat karena dapat menyumbangkan lebih dari dua atom donor dalam pembentukan ikatan. Ligan difenilkarbazon merupakan suatu molekul dengan rumus $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ dan memiliki berat molekul 240,27 g/mol serta titik leleh $153-158^\circ\text{C}$. Sifat difenilkarbazon tidak larut dalam air dan asam mineral encer tetapi larut dalam ammonia. Reagen ini digunakan dalam penentuan kromium tersebut (Anonim, 2008).

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: abu sekam padi, silika gel termodifikasi ligan difenilkarbazon (Si-DPZon), CrCl_3 , HCl, NaOH, Na_2EDTA , HNO_3 , aquades, dan kertas saring.

Peralatan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas (erlenmeyer, gelas ukur, kaca arloji, gelas beker, labu ukur, pipet tetes, pipet volume, batang pengaduk), pengaduk magnetik, desikator, pH meter, ayakan $250 \mu\text{m}$, plastik klip, bola hisap, statif, klem, spatula, hot plate, neraca analitik dan cawan porselin dan AAS.

Cara Kerja

Penentuan Keasaman Permukaan Adsorben

Sebanyak 0,1 gram adsorben Si-DPZon yang sudah dikeringkan dalam desikator lalu masing-masing dimasukkan kedalam dua erlenmeyer 50 mL kemudian ditambahkan masing-masing 10 mL NaOH 0,1M, selanjutnya erlenmeyer ditutup rapat dan diaduk selama 1 jam pada temperatur kamar. Perlakuan yang sama juga dilakukan pada larutan blanko yang hanya mengandung 10 mL larutan NaOH 0,1M. Setelah 1 jam larutan disaring menggunakan kertas saring dan residunya dibilas dengan menggunakan aquades. Filtrat ditambahkan 2 tetes indikator pp lalu dititrasasi dengan larutan standar HCl 0,1M yang sudah dibakukan.

Penentuan pH Optimum Adsorpsi Cr(III)

Ke dalam 7 buah erlenmeyer 50 mL, dimasukkan masing-masing 0,1 g Si-DPZon dan ditambahkan 20,0 mL larutan Cr(III) 200 ppm dengan pH larutan masing-masing 1, 2, 3, 4, 5, 6, dan 7. Penetapan pH dilakukan dengan penambahan NaOH dan HNO₃. Larutan kontrol dibuat dengan memasukkan 20 mL larutan Cr(III) 200 ppm ke dalam erlenmeyer 50 mL, bertujuan untuk mengoreksi kesalahan adsorpsi Cr(III) dengan kertas saring. Pengaturan pH larutan Cr(III) dilakukan dengan cara penambahan sejumlah tertentu asam atau basa. Semua campuran dan larutan kontrol diaduk dengan pengaduk magnet selama 1 jam, kemudian disaring untuk menentukan konsentrasi Cr(III) yang tersisa dengan menggunakan SSA pada panjang gelombang 669 nm. Nilai adsorpsi yang diperoleh, dimasukkan dalam persamaan regresi linier Cr(III) untuk mendapatkan konsentrasi Cr(III) dalam filtrat.

Penentuan Waktu Optimum Adsorpsi Cr(III)

Ke dalam 8 buah erlenmeyer 50 mL dimasukkan masing-masing 0,1 g Si-PDZon dan ditambahkan masing-masing 20 mL larutan Cr(III) dengan pH optimum yang diperoleh. Campuran diaduk dengan pengaduk magnet dengan kecepatan 200 rpm selama masing-masing 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, dan 60 menit. Campuran kemudian disaring dan filtratnya diambil untuk dianalisis menggunakan SSA.

Nilai adsorpsi yang diperoleh dimasukkan dalam persamaan regresi linier Cr(III) untuk mendapatkan konsentrasi Cr(III) pada masing-masing filtrat. Waktu kontak optimum dapat diketahui dengan membuat grafik antara banyaknya Cr(III) yang diserap (mg/g) dan waktu interaksi (menit), yaitu waktu adsorpsi minimum menyerap Cr(III) secara maksimum (Mahmoud, 2007).

Penentuan Isoterm Adsorpsi

Ke dalam 7 buah erlenmeyer 50 mL dimasukkan masing-masing 0,1 g Si-PDZon dan ditambahkan 20,0 mL larutan Cr(III) dengan konsentrasi berturut-turut 200, 300, 400, 500, 750, 1000, dan 1200 ppm, kemudian diinteraksikan selama waktu kontak dan setimbang pada pH optimumnya dengan kecepatan pengadukan 200

rpm pada temperatur kamar. Dengan kondisi yang sama, juga diperlakukan untuk larutan kontrol.

Pola isoterm adsorpsi diperoleh dengan membuat grafik hubungan antara konsentrasi logam Cr(III) dalam larutan pada kesetimbangan terhadap berat Cr(III) yang terserap per gram sampel. Data pola isoterm adsorpsi diterapkan ke dua model isoterm yang digunakan yaitu Langmuir dan Freundlich.

Desorpsi Sekuensial

Ke dalam erlenmeyer 200 mL 2 g adsorben Si-DPZon dimasukkan masing-masing 100,0 mL larutan Cr(III) dengan konsentrasi dan pH optimum yang diperoleh. Kedua erlenmeyer diaduk selama waktu setimbang dengan kecepatan 200 rpm. Campuran selanjutnya disaring dan residunya dikeringkan dibawah udara atmosfer. Logam krom yang terserap pada adsorben kemudian dielusi desorpsi sekuensial. Residu dari erlenmeyer satu dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan direndam dengan 100 mL akuades. Campuran kemudian diaduk selama 60 menit dan disaring, filtratnya dianalisis dengan SSA, sedangkan residunya direndam kembali dengan 100 mL HCl 1 M sambil diaduk selama 60 menit. Perlakuan yang sama dilakukan untuk larutan CH₃COONa dan Na₂EDTA 1 M. Campuran disaring, filtrat yang diperoleh di analisis dengan SSA untuk mengetahui banyaknya Cr(III) yang terlepas. Persentase logam Cr(III) yang terekstrak oleh setiap pelarut dihitung dengan membandingkan jumlah Cr(III) yang terlepas dengan jumlah Cr(III) yang terikat (awal).

HASIL DAN PEMBAHASAN

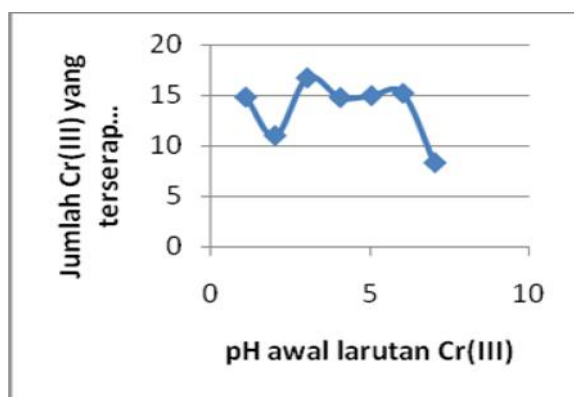
Keasaman Permukaan Adsorben

Penentuan keasaman permukaan adsorben silika gel termodifikasi difenil-karbazon dilakukan dengan cara titrasi asam basa. Situs-situs asam dari adsorben direaksikan dengan NaOH berlebih dan sisa OH⁻ yang tidak bereaksi dengan situs-situs asam dari adsorben ditentukan dengan titrasi menggunakan HCl 0,1M. Keasaman adsorben dihitung dari selisih jumlah HCl untuk mentitrasi blanko dengan jumlah HCl untuk titrasi adsorben. Sehingga diketahui bahwa adsorben Si-DPZon mempunyai keasaman permukaan sebesar 2,9836

mmol/gram dengan jumlah situs aktifnya sebesar $17,9672 \times 10^{20}$ atom/gram.

pH Optimum Adsorpsi Cr(III)

Pengaruh pH terhadap adsorpsi Cr(III) pada adsorben Si-DPZon dipelajari dengan menginteraksikan adsorben dengan larutan Cr(III) pada pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, dan 7. Hasil penelitian menunjukkan bahwa jumlah Cr(III) yang terserap pada adsorben sangat dipengaruhi oleh pH, seperti terlihat pada Gambar 1.



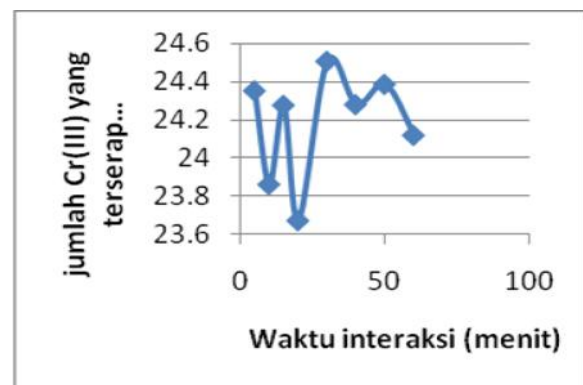
Gambar 1. Kurva pengaruh pH dengan jumlah Cr(III) yang terserap pada adsorben Si-DPZon

Gambar 1 menunjukkan bahwa pH optimum yang didapat dari adsorpsi Cr(III) pada adsorben adalah pada pH 3 dengan jumlah Cr(III) yang terserap pada adsorben Si-DPZon sebesar 16,7590 mg/g. Pada pH < 3 dan pH 4-7 jumlah Cr(III) yang terserap cenderung menurun, karena dipengaruhi oleh spesi pada larutan yang kondisinya semakin tidak stabil ditandai dengan terbentuknya endapan pada filtrat. Spesiasi Cr dalam perairan sangat dipengaruhi oleh pH. Pada pH 1-3 dalam larutan dominan dalam bentuk Cr^{3+} , sedangkan pada pH di atas 3 Cr dominan berada dalam bentuk $Cr(OH)_2^+$ dan untuk pH di atas 5 Cr sudah mulai membentuk endapan $Cr(OH)_3$ (Yun, 2001).

Waktu Kontak Optimum Adsorpsi Cr(III)

Waktu kontak optimum merupakan waktu minimum yang dibutuhkan adsorben silika gel termodifikasi ligan difenilkarbazon dalam menyerap Cr(III) secara maksimum. Penentuan

waktu kontak optimum dilakukan pada kondisi pH 3 dengan memvariasikan waktu interaksi Si-DPZon dengan larutan Cr(III) yaitu 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 dan 60 menit. Pengaruh waktu interaksi terhadap jumlah Cr(III) yang terserap oleh masing-masing adsorben seperti terlihat pada Gambar 2.

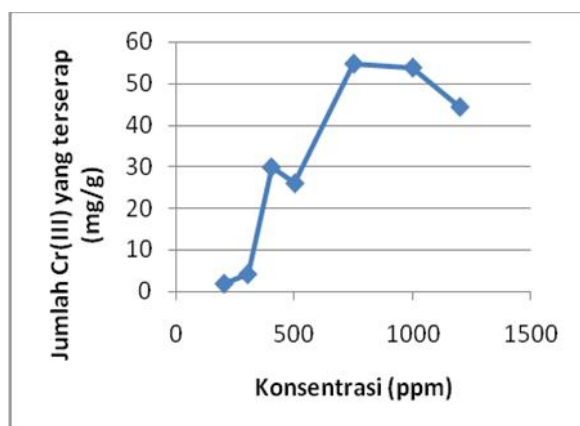


Gambar 2. Grafik pengaruh waktu interaksi dengan jumlah Cr(III) yang terserap pada adsorben Si-DPZon

Grafik Gambar 2 menunjukkan bahwa adsorben Si-DPZon memiliki waktu kontak optimum 30 menit, dan sebelum tercapai waktu optimum jumlah Cr(III) yang terserap lebih rendah daripada kondisi optimumnya karena Cr(III) yang teradsorpsi terlepas. Terlepasnya Cr(III) dengan mudah pada adsorben disebabkan oleh interaksi fisik yang bersifat sangat lemah. Jumlah Cr(III) yang terserap pada adsorben silika gel termodifikasi ligan difenilkarbazon pada waktu 30 menit adalah sebesar 25,8063 mg/g (Widihati, 2008).

Persamaan Isoterm Adsorpsi

Variasi konsentrasi Cr(III) yang diinteraksikan dengan adsorben Si-DPZon dilakukan untuk mengetahui isoterm dan kapasitas adsorpsi. Data yang diperoleh diterapkan kedalam persamaan isoterm Freundlich dan isoterm adsorpsi Langmuir dengan variasi konsentrasi yaitu 200, 300, 400, 500, 750, 1000, dan 1200 ppm. Adsorpsi Cr(III) pada adsorben silika gel termodifikasi ligan difenilkarbazon dilakukan pada pH 3 dengan waktu kontak 30 menit. Variasi konsentrasi Cr(III) terhadap banyaknya Cr(III) yang teradsorpsi seperti terlihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Grafik antara jumlah Cr(III) yang terserap (mg/g) terhadap variasi konsentrasi Cr(III) pada adsorben silika gel termodifikasi difenilkarbazon (mg/L)

Gambar 3 menunjukkan bahwa dengan bertambahnya konsentrasi adsorbat yang diinterasikan, maka jumlah logam Cr(III) yang terserap tiap gram adsorben semakin bertambah sampai titik optimum. Jumlah logam Cr(III) yang teradsorpsi per gram adsorben silika Si-DPZon mencapai nilai optimum pada konsentrasi awal Cr(III) 750 ppm dengan jumlah Cr(III) yang terserap sebesar 54,6639 mg/g.

Penentuan pola isoterm adsorpsi pada adsorben silika gel termodifikasi ligan difenilkarbazon ditentukan melalui pendekatan menggunakan persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Berdasarkan nilai korelasi linier (R^2) dari kedua kurva isoterm

adsorpsi, maka adsorpsi Cr(III) pada silika gel yang termodifikasi ligan difenilkarbazon dapat diketahui. Pola isoterm adsorpsi Cr(III) pada adsorben silika gel termodifikasi ligan difenilkarbazon cenderung mengikuti pola isoterm Freundlich. Isoterm adsorpsi Freundlich memiliki nilai kapasitas yang lebih besar dari Isoterm Adsorpsi Langmuir. Persamaan isotermis adsorpsi Freundlich memiliki nilai R^2 mendekati 1 yaitu 0,8266. Hal ini menunjukkan adsorpsi untuk persamaan isotermis adsorpsi Freundlich terjadi secara fisika dan situs adsorbennya dominan berpori atau bersifat heterogen (Pope, 2004).

Desorpsi Sekuensial

Desorpsi sekuensial terhadap Cr(III) yang terserap pada adsorben Si-DPZon bertujuan untuk mengetahui jenis interaksi yang terjadi pada Cr(III) dalam adsorben. Desorpsi sekuensial dilakukan secara bertahap menggunakan aquades, HCl 1M, CH_3COONa 1M, dan Na_2EDTA 1M. Hasil yang diperoleh dipaparkan pada Tabel 1.

Tabel 1 menunjukkan jumlah Cr(III) yang dapat didesorpsi relatif lebih banyak menggunakan aquades dibandingkan desorpsi pada HCl, CH_3COONa dan Na_2EDTA . Hal ini mengindikasikan bahwa mekanisme interaksi antara Cr(III) dengan adsorben relatif dominan melalui ikatan fisika (ikatan hidrogen dan ikatan van der Waals) dibandingkan interaksi lainnya (Sekhar, dkk., 2003).

Tabel 1. Data hasil desorpsi sekuensial Cr(III) dari silika gel termodifikasi ligan difenilkarbazon

C_1 (ppm)	A	V	B	C_2 (ppm)	T (dt)	pH	Zat	Jumlah Cr(III) yang terdesorpsi (%)
593,502	0,5202	30	2	13,4705	60	3,060	Aquades	13,6179
593,502	1964	30	2	52,512	60	3,060	HCl	8,847
593,502	0,0537	30	2	0,9973	60	3,060	CH_3COONa	0,1680
593,502	0,0445	30	2	0,7513	60	3,060	Na_2EDTA	0,1265

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Berdasarkan dari penelitian yang telah dilakukan, kondisi optimum adsorpsi Cr(III) pada adsorben silika gel termodifikasi ligan difenilkarbazon terjadi pada pH 3 dan waktu interaksi 30 menit. Adsorpsi Cr(III) pada adsorben silika gel termodifikasi ligan difenilkarbazon cenderung mengikuti pola isoterm Freundlich dengan nilai R^2 0,8266. Interaksi yang terjadi pada adsorpsi Cr(III) dari adsorben silika gel termodifikasi ligan difenilkarbazon dominan melalui interaksi fisika (ikatan van der Waals dan ikatan hidrogen), dibandingkan interaksi lainnya.

Saran

Berdasarkan dari hasil penelitian, maka dapat disarankan agar melakukan penelitian lebih lanjut tentang adsorpsi Cr(III) yang terdesorpsi dengan memvariasikan waktu agar diketahui kondisi optimum jumlah adsorpsi secara kuantitatif. Selanjutnya pengujian adsorpsi bisa dengan menggunakan logam yang lain.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak dan Ibu penguji Dra. Emmy Sahara, M.Sc(Hons)., Putu Suarya, S.Si, M.Si., dan I.A. Gede Widihati, S.Si. atas saran dan masukannya.

DAFTAR PUSTAKA

- Anderson, R. A., 1997, Chromium As an Essential Nutrient for Human, *Reg. Toxicol. Pharmacol.*, 26 : 534-541
- Anonim, 2008, *Reaction Coordinates of Biomolecular isomerization*, <http://www.pnas.org/content/97/11/587.full?ck=nck>, 8 Januari 2013
- Cestari, A.R., Viera, E.F.S., Simoni, J.d.A., and Airoldi, C., 2000, Thermochemical Investigation on The Adsorption of Some Divalent Cations on Modified Silicas

obtained from Sol-Gel Process, *Thermochemica Acta*, 348 : 25-31

- Dewi, L., 2005, Termodinamika Adsorpsi Zn(II) dan Cd(III) pada Adsorben Hibrida Amino-Silika Hasil Pengolahan Dari Abu Sekam Padi, *Skripsi*, FMIPA UGM, Yogyakarta
- Mahmoud, M. and Al-Saadi, M.S.M., 2007 Silica Physically adsorbed - diphenylcarbazone as a selective solid phase extractor and pre-concentrator for chromium(III) and iron(III), *J Saudi Chem. Soc.*, 2007, 11 (2) : 331-340
- Narin, I., Surme, Y., Soylak, M., and Dogan M., 2006, Speciation of Cr(III) and Cr(VI) in Environmental Samples by Solid Phase Extraction on Amberlite MB3 Mixed Bed Resin, *J. Hazard Mater B.*, 136 : 579-584
- Oscik, J., 1982, *Adsorption*, John Wiley & Sons, Inc, New York
- Pope, JP., 2004, Activated Carbon And Some Application For The Remediation Of Soil And Groundwater Pollution, <http://www.cee.vt.edu/program_areas/environmental/each/gwprimer/group23.webpage.html>, 8 Januari 2013
- Respati, IR., 1992, *Dasar-dasar Ilmu Kimia*, Penerbit Rineka Cipta, Jakarta
- Reynolds, T.D. dan Paul A.R., 1995, Unit Operations And Processes In Environmental Engineering, PWS Publishing Company, Boston
- Sekhar, K.C, Kamala, C.T., Chary, N.S., dan Anjaneyulu, Y., 2003, *Int. J. Miner. Process*, 68, 37-45
- Sengupta, A. K. and Clifford, D., 1986, Chromate Ion Exchange Mechanism for Cooling Water, *Ind. Eng. Chem Fundam.*, 25 : 249-258
- Widihati, I. A. G., 2002, Sintesis Lempung Monmorilonit Terpillar Fe₂O₃ dan kajian sifat-sifat kimia fisiknya, *Tesis*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta
- Yun, Y-S., Park, D., Park, J. M., and Volesky, B., 2001, Biosorption of Trivalent Chromium on The Brown Seaweed Biomass, *Environ. Sci. Technol.*, 35 : 4353-4358