

ADSORPSI ION SIANIDA DALAM LARUTAN MENGGUNAKAN ADSORBEN HIBRIDA AMINOPROPIL SILIKA GEL DARI SEKAM PADI TERIMPREGNASI ALUMINIUM

(Adsorption of Cyanide Ions in Solution Using a Hybrid Adsorbent Aminopropyl Silica Gel from Rice Husks of Impregnated With Aluminum)

Amaria

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya

Kampus Unesa Ketintang Surabaya Gedung C3 Lt 1, Telp. 031-8298761

e-mail: amariajeng@yahoo.com

Diterima: 2 Januari 2012

Disetujui: 2 Maret 2012

Abstrak

Telah dibuat dua macam adsorben hibrida aminopropil silika gel yang terimpregnasi aluminium (APSG-Al) dan silika gel terimpregnasi aluminium (SG-Al) dari silika gel sekam padi sebagai bahan untuk adsorpsi ion sianida dalam larutan.

Interaksi antara adsorben dengan ion sianida dalam larutan dilakukan dalam sistem *batch*. Parameter-parameter yang dikaji dalam penelitian ini adalah pengaruh pH medium, pengaruh waktu interaksi dan pengaruh konsentrasi awal ion sianida terhadap kemampuan adsorpsi adsorben hibrida amino silika gel terimpregnasi aluminium. Analisis kuantitatif ion-ion sianida yang tersisa di dalam filtrat diuji dengan alat elektroda selektif ion. Data hasil pengaruh waktu interaksi dianalisis dengan model kinetika adsorpsi, data hasil pengaruh konsentrasi ion sianida dianalisis dengan model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Di samping itu gugus fungsional yang diperkirakan terlibat dalam adsorpsi diidentifikasi dengan spektrofotometer infra merah dan kristalinitas adsorben diuji dengan defraksi sinar X.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa hasil identifikasi spektroskopi infra merah menunjukkan adsorben APSG-Al memiliki gugus silanol (Si-OH), siloksil (Si-O-Si), gugus amina primer, NH₂. Hasil analisis XRD nilai 2θ pada 65,51 menunjukkan bahwa aluminium yang terimpregnasi pada silika berbentuk alumina Al₂O₃. Hasil adsorpsi ion sianida oleh hibrida aminopropil silika gel terimpregnasi aluminium (APSG-Al) menunjukkan adsorpsi sianida terjadi maksimum pada pH 5 sebesar 67,62 %, sedangkan SG-Al mengadsorpsi sianida secara maksimum pada pH 8 sebesar 51,11%. Kajian kinetika dari pengaruh waktu interaksi menunjukkan bahwa adsorben APSG-Al maupun SG-Al memiliki konstanta laju adsorpsi *k*₁ masing-masing adalah 2,7. 10³ dan 1,9.10³ min⁻¹. Data kapasitas adsorpsi menunjukkan bahwa adsorben APSG-Al dan SG-Al cenderung mengikuti model isoterm adsorpsi Freundlich.

Kata kunci: hibrida aminopropil silika gel terimpregnasi aluminium, sekam padi, isoterm Langmuir, kapasitas adsorpsi, konstanta laju adsorpsi.

Abstract

This research has made two kinds of adsorbents, namely hybrid aminopropyl silica gel from rice husk that has been impregnated with aluminum (APSG-Al) and silica gel impregnated with aluminum (SG-Al) of rice husk silica gel as the material for the adsorption of cyanide ions in solution.

The interaction between the adsorbent with cyanide ions in solution performed in a batch system. The parameters examined in this study were the influence of medium pH, the effect of interaction time and the effect of initial concentration of cyanide ion adsorption ability of adsorbent hybrid amino silica gel impregnated with aluminum. Quantitative Analysis of cyanide ions left in the filtrate was tested by means of ion selective electrode. The effect of interaction time data were analyzed with kinetic model, the data of the influence of cyanide ion concentration was analyzed by Langmuir adsorption isotherm model and Freundlich.

The results showed that the infrared spectroscopic identification results show APSG-Al adsorbent has silanol groups (Si-OH), siloxil (Si-O-Si), primary amine group, NH₂. The result of XRD analysis of the price of 2θ at 65.51 indicates that the aluminum impregnated with the silica in the form of alumina Al₂O₃. The result of adsorption of cyanide by the hybrid silica gel impregnated with aluminum aminopropil

(APSG-Al) showed maximum adsorption occurred at pH 5 was 67.62%, silica gel impregnated with aluminum was 51,11%. Study the kinetics of the effect of interaction time showed that the adsorbent APSG-Al and SG-Al-Al has the adsorption rate constant k_1 is $2.7, 10^{-3}$ and $1.9, 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectively. Adsorption equilibrium data showed that the adsorbent APSG-Al and SG-Al tend to follow the adsorption isotherm model Freundlich.

Keywords: hybrid of aminopropil silica gel impregnated with aluminum, rice husk, Langmuir isotherm, adsorption capacity, adsorption rate constant

PENDAHULUAN

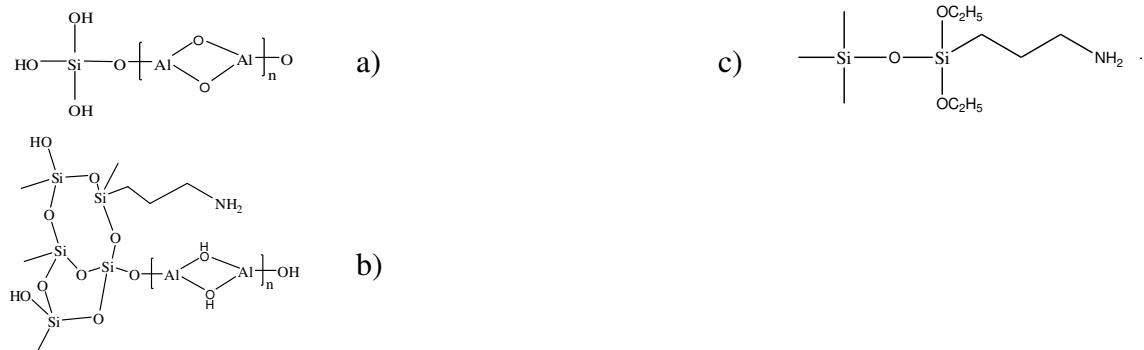
Sekam padi merupakan limbah pertanian yang cukup melimpah di Indonesia. Saat ini pemanfaatan sekam padi masih terbatas untuk bahan bakar batu bata, industri keramik, genteng, abu gosok dan arang. Sekam padi terdiri dari senyawa organik dan anorganik. Komponen organik terdiri dari protein, lemak, senyawa nitrogen, serat, pentosa, selulosa dan lignin. Senyawa-senyawa ini merupakan hasil proses metabolisme dalam tanaman. Komponen anorganik merupakan mineral-mineral yang dibutuhkan tanaman untuk pertumbuhan. Pada pembakaran sekam padi semua komponen organik diubah menjadi gas karbodioksida (CO_2) dan air (H_2O) dan tinggal abu yang merupakan komponen anorganik. Abu sekam padi mengandung kadar silika tinggi (SiO_2) sekitar 94,5 % (Priyosulistyo, 1999). Oleh karena itu pembuatan silika gel dari abu sekam padi dapat meningkatkan nilai tambah limbah sekam padi.

Penggunaan silika sangat luas, antara lain untuk detergen, komponen alat elektronik, mekanik, medis, adesif, kolom kromatografi dan keramik. Silika gel sebagai bahan dasar adsorben dapat mengadsorpsi ion-ion logam atau polutan-polutan yang berbahaya, karena silika gel memiliki gugus fungsional silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si). Modifikasi permukaan silika gel dengan menambahkan gugus fungsional organik akhir-akhir ini telah banyak dikembangkan (Jal, *et al.* 2004). Hal ini dilakukan dengan tujuan meningkatkan fungsi bahan/material tersebut. Modifikasi dengan gugus fungsional organik atau logam dapat menghasilkan selektivitas pengikat ion yang lebih besar. Modifikasi permukaan silika gel dengan aminopropil-trimetoksisilan melalui proses sol gel untuk mengadsorpsi Ni(II) telah dilakukan Sriyanti,

dkk (2005). Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa bahan hibrida amino silika pada pH gelasi 7 memiliki kapasitas adsorpsi Ni(II) duabelas kali lebih besar daripada silika gel tanpa modifikasi aminopropil-trimetoksisilan. Amaria,dkk (2010) telah melakukan modifikasi permukaan silika gel dari sekam padi dengan 3-aminopropil-triethoksisilan untuk mengadsorpsi ion sianida. Hasilnya menunjukkan bahwa bahan hibrida amino silika memiliki kapasitas adsorpsi dua kali lebih besar daripada silika gel sekam padi tanpa modifikasi. Aminopropiltriethoksisilan merupakan senyawa organosilika dengan gugus amina primer (Melde, *et al.*, 2008) akan membentuk gugus $-\text{NH}_3^+$ dalam air atau asam. Dengan sifat tersebut, hibrida amino silika gel dapat mengadsorpsi spesies anionik seperti CN^- dalam air.

Modifikasi permukaan silika gel juga dapat dilakukan dengan cara impregnasi (memasukkan) logam aluminium agar permukaannya lebih elektropositif (Shin, *et al.* 2004). Aluminium dalam boehmit (AlOOH) diterapkan untuk mengadsorpsi anion IO_3^- , F^- , dan SO_4^{2-} (Brinker and Scherer, 1990). Jang, *et al.*, (2002) juga menyatakan bahwa silika gel yang diimpregnasi dengan oksida-oksida logam aluminium, besi dan seng dapat mengadsorpsi arsen dengan daya adsorpsi yang lebih besar daripada tanpa impregnasi.

Dalam penelitian ini, untuk memperbesar kapasitas adsorpsi adsorben terhadap ion sianida, dilakukan impregnasi aluminium terhadap silika gel (SG-Al), sehingga meningkatkan sifat elektropositif permukaan silika gel. Untuk menambah sifat elektropositif permukaan silika gel dalam penelitian ini juga dilakukan modifikasi permukaan silika gel yang terimpregnasi aluminium dengan 3-aminopropiltriethoksisilan (APSG-Al), sehingga diharapkan kapasitas adsorpsi



**Gambar 1. Struktur kimia adsorben a) Silika gel terimpregnasi aluminium (SG-Al)
b) Silika gel termodifikasi aminopropil trietoksisilan, c) Aminopropil silika
gel terimpregnasi aluminium**

terhadap sianida juga meningkat. Struktur kimia adsorben silika gel yang terimpregnasi aluminium dan yang termodifikasi dengan 3-aminopropil trietoksisilan disajikan pada Gambar 1a dan 1b.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini: limbah sekam padi dari penggilingan padi Jagir Wonokromo Surabaya Jawa Timur, HCl, NaOH, AlCl₃.6H₂O 10%, KCN, AgNO₃, etanol, toluena, dietileter berkualitas analitik dari Merck, 3-aminopropiltrioksisilan dari Aldrich, aquademineral, kertas saring Whatman 42 dan kertas indikator universal.

Alat

Seperangkat alat Elektroda Selektif Ion (Cole Palmer-Eutech Instruments ION 510), Spektrofotometer IR (Buck M-500), Difraktometer sinar X (Philips), tanur (Heraeus), Hot plate, oven, pH meter (Eutech Ion 510), Sentrifuse Centurion K 60, Shacker type VXR, lumpang dan alu, magnetik stirrer, tabung sentrifuge, neraca analitik, seperangkat alat gelas, ayakan ukuran 200, 400 mesh, botol polietilen dan pompa vakum.

Prosedur

Pengabuan sekam padi dan Pencucian abu

Tahap pertama dilakukan pencucian sekam padi dengan menggunakan air panas

yang bertujuan untuk menghilangkan pengotor-pengotor pada sekam padi. Kemudian dikeringkan di bawah sinar matahari selama 48 jam. Sekam padi yang telah kering dihaluskan dengan mesin peng-gilingan. Pengabuan sekam padi dilakukan dalam tanur pada suhu 750°C selama 4 jam. Abu digerus dan diayak dengan ayakan 200 mesh. Tahap kedua dilakukan pencucian terhadap abu sekam padi dengan pengasaman dan dengan larutan Na₂EDTA 0,1M, kemudian disaring, dicuci dan dinetralkan dengan aquades.

Pembuatan natrium silikat

Lima gram abu sekam padi dimasukkan ke dalam gelas kimia dan ditambah masing-masing dengan aquademineral sebanyak 50 mL dan diasamkan dengan HCl 6M sampai pH 1. Setelah itu campuran diaduk dengan pengaduk magnet selama 2 jam. Campuran tersebut kemudian disaring dan dicuci dengan aquademineral sampai pH 7 (Kalapathy, *et al.*, 2002). Residu yang diperoleh ditambah larutan Na₂EDTA 0,1M. Campuran diaduk kembali dengan pengaduk magnet selama 1 jam, selanjutnya disaring dan dicuci dengan aquademineral. Residu ditambahkan larutan NaOH 3,5M dan didihkan selama 1 jam. Campuran disaring dengan kertas saring Whatman 42 dan filtrat yang dihasilkan adalah natrium silikat, kemudian diukur volumenya dan disimpan dalam botol yang bersih (Amaria, dkk 2010).

Pembuatan silika gel

Larutan natrium silikat sebanyak 1:1 ditambahkan larutan HCl 2M, kemudian diaduk dengan pengaduk magnet sampai terbentuk gel dan pHnya 7. Kemudian disimpan selama 24 jam. Gel dihancurkan dan dicuci dengan aquades sampai netral (pH air cucian = 7) dan bebas klor (air cucian ditetesi larutan AgNO_3 0,1 M), kemudian dioven pada suhu 120°C selama 48 jam. Silika gel digerus dan diayak dengan ukuran 200-400 mesh. Selanjutnya silika gel dikalsinasi pada suhu 500°C selama 1 jam. Silika gel diaktifkan dengan HCl 3 M selama 5 jam dan dicuci sampai pHnya netral serta bebas klor. Setelah itu dioven pada 120°C selama 48 jam.

Impregnasi Aluminium pada Silika gel dan Pembuatan Hibrida Amino Silika Gel Terimpregnasi Aluminium

Sepuluh gram silika gel ditambah dengan 100 ml larutan AlCl_3 10% (Qadeer and Ikram, 2005) dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 2 jam, kemudian didiamkan selama 24 jam dalam suhu ruang, setelah itu dicuci dengan aquadest sampai netral dan disaring. Endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 3 jam. Silika gel terimpregnasi logam aluminium yang diperoleh dikalsinasi pada 550°C selama 4 jam (Shin, *et al.*, 2004).

Enam gram silika gel terimpregnasi aluminium (SG-Al) tersebut disuspensi dalam 20 mL larutan 3-aminopropil-trietoksisilan yang dibuat dalam toluena kering (10% v/v, yang dibuat dengan penambahan natrium sulfat anhidrat ke dalam toluen), kemudian diaduk dengan pengaduk magnet pada suhu kamar selama 12 jam dengan direfluks. Setelah diperoleh *slury* (bubur) hibrida amino silika gel terimpregnasi aluminium (APSG_{Al}), dikeringkan, kemudian dicuci dengan toluena, etanol, dan dietileter secara bergantian. Setelah kering APSG-Al dikeringkan secara vakum pada suhu 100°C selama 8 jam (Goswami, *et al.*, 2003).

Karakterisasi Bahan dengan XRD

Karakterisasi bahan dilakukan dengan menggunakan difraktometer sinar X (XRD).

Data difraktogram memberikan informasi mengenai 2θ, d-spacing dan intensitas bahan.

Adsorpsi Sianida

Pengaruh pH

Sebanyak 50 mg adsorben diinteraksikan dengan 25 mL larutan KCN konsentrasi 5 mg/L. Pada percobaan ini dilakukan lima macam satuan pH sistem yaitu 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 kemudian dikocok dengan alat pengocok pada kecepatan 500 rpm selama 120 menit, dan disentrifus pada 2500 rpm selama 20 menit. Filtrat diukur dengan alat Elektroda Selektif Ion.

Variasi Waktu

Sebanyak 50 mg adsorben diinteraksikan dengan 25 mL larutan KCN 50 mg/L dengan pH optimum dari percobaan pengaruh pH di atas. Waktu interaksi dilakukan secara bervariasi yaitu 5-120 menit dengan dikocok pada 500 rpm selama 60 menit. Selanjutnya disentrifugasi. Filtrat yang didapat diukur dengan alat Elektroda Selektif Ion untuk menentukan kadar sianida sisa.

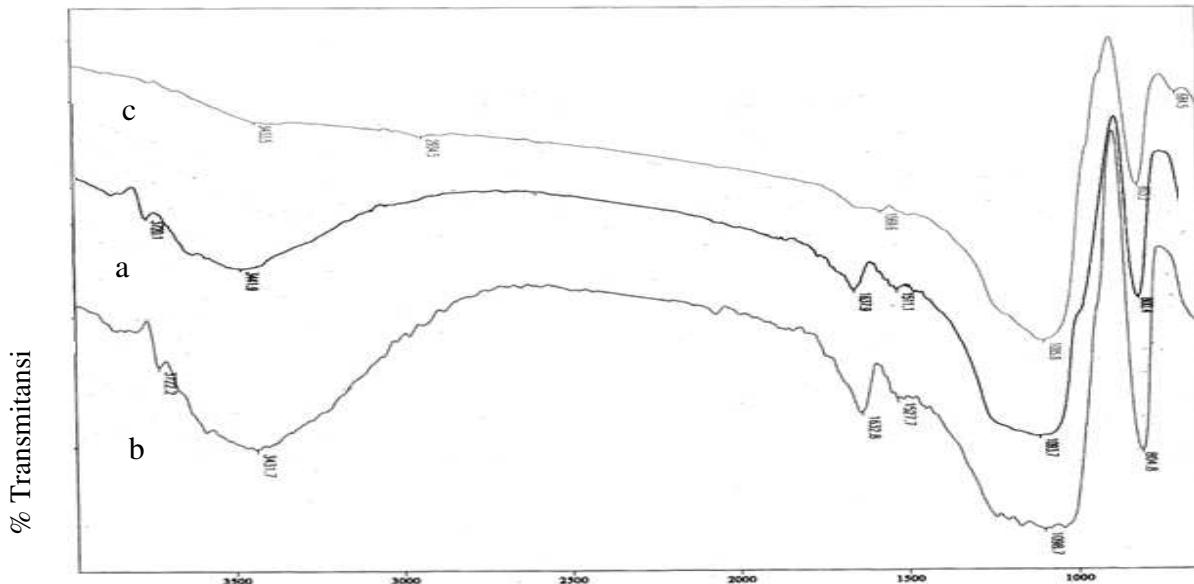
Variasi Konsentrasi Adsorbat

Sebanyak 50 mg adsorben diinteraksikan dengan 25 mL larutan KCN dengan pH optimum hasil dari percobaan variasi pH di atas. Dalam percobaan ini berbagai konsentrasi sianida dibuat 1- 200 mg/L. Kemudian dikocok dengan alat pengocok pada 500 rpm selama 60 menit dan disentrifugasi. Filtrat yang diukur dengan alat Elektroda Selektif Ion untuk menentukan kadar sianida sisa.

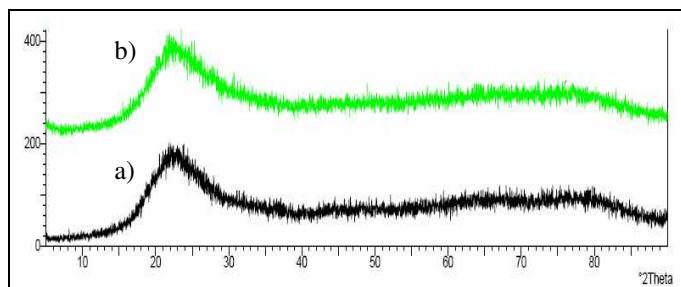
Metode Pengukuran Kadar Sianida

Elektroda Selektif Ion adalah salah satu metode yang sering direkomendasikan oleh para peneliti untuk penentuan ion sianida dalam air. Pada percobaan adsorpsi pengaruh pH, waktu dan konsentrasi awal sianida, penentuan kandungan sianida yang tersisa di dalam larutan diukur dengan alat Elektroda Selektif Ion (ESI). Jumlah sianida yang teradsorpi oleh adsorben pada saat setimbang dihitung dengan persamaan (Vijayaraghavan, *et al.*, 2004) berikut di bawah ini:

$$q = \frac{(C_o - C_f)V}{W}$$



Gambar 2. Spektra IR a) Silika gel (SG), b) Silika gel terimpregnasi Aluminium(SG-Al) dan c) Hibrida Aminopropil silikagel terimpregnasi aluminium (APSG-Al)



Gambar 3. Difraktogram a) silika gel sekam padi dan b) silika gel sekam padi terimpregnasi aluminium

dengan q adalah adsorbat yang teradsorpt (mg/g); C_o dan C_f adalah konsentrasi adsorbat di dalam larutan pada keadaan awal dan akhir (mg/L), V adalah volume larutan (L) dan W adalah berat (adsorben) (g)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Identifikasi Gugus Fungsional Adsorben

Spektra inframerah hibrida aminopropil silika gel terimpregnasi aluminium dan silika gel terimpregnasi aluminium disajikan pada Gambar 2. Pada Gambar 2a, tampak ada pita pada bilangan gelombang $3431,7\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur-OH dari Si-OH (Silverstein, *et al.*, 1991). Ini diperkuat adanya

pita $1632,8\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi tekuk -OH dari Si-OH. Pada bilangan gelombang $1098,7\text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas tajam menunjukkan vibrasi ulur asimetri Si-O dari siloksan Si-O-Si (Viart dan Rehspinger, 1994). Ini diperkuat adanya vibrasi ulur simetri Si-O dari Si-O-Si pada bilangan gelombangnya $804,8\text{ cm}^{-1}$.

Pada Gambar 2b, tampak adanya serapan khas $-NH_2$ $3419,2\text{ cm}^{-1}$ yang telah bergeser dari $3433,5\text{ cm}^{-1}$ (Amaria, dkk 2010) dan intensitas peak silika gel yang terimpregnasi Al menjadi berkurang dibandingkan dengan intensitas peak aminopropil silika gel. Penurunan intensitas ini disebabkan adanya aluminium yang terimpregnasi pada silika gel dapat merusak struktur dan mengganggu vibrasi ulur-OH. Bilangan gelombang

siloksan (Si-O-Si) juga berubah menjadi $1085,8\text{ cm}^{-1}$, ini beraser dari $1095,7\text{ cm}^{-1}$ (Amaria, dkk 2010) yang disebabkan adanya gangguan vibrasi oleh aluminium pada regang tak simetris dari siloksan. Vibrasi ulur C-H untuk senyawa hidrokarbon jenuh tampak pada bilangan gelombang $2934,5\text{ cm}^{-1}$ (Sastrohamidjojo, 1992).

Karakterisasi dengan Difraktometer Sinar X

Hasil karakterisasi adsorben dengan difraktometer sinar X disajikan pada Gambar 3. Untuk mengetahui bahwa aluminium (III) telah terimpregnasi pada sistem silika gel, dapat dikaji dengan memperhatikan hasil difraktometer sinar-X pada *peak* Al_2O_3 . Data difraktometer sinar X dengan standar *peak* Al_2O_3 disajikan pada Tabel 1. Standar Al_2O_3 dengan 2θ sebesar $66,52^\circ$ dan intensitasnya sebesar 23% pada $h\ k\ l$ (2 1 4) dari kartu data PDF. Standar Al_2O_3 digunakan sebagai pembanding karena spesi Al(III) yang tersubstitusi pada silika gel akan membentuk Al_2O_3 berdasarkan perlakuan dan proses kalsinasi. Angka *d-spacing* dan intensitas Al_2O_3 yang tersubstitusi pada silika gel telah mengalami pergeseran, hal ini dikarenakan pengaruh yang diberikan oleh sistem silika gel itu sendiri.

Pengaruh pH

Adsorpsi ion sianida oleh SG-Al dengan pengaruh pH medium (Gambar 3) terjadi maksimum pada pH 8 sebesar 51,11 %. Hal ini dimungkinkan karena pada pH di atas 7 silika gel mengalami hidrolisis (Schubert dan Hushing, 2000), sehingga bila suatu ion menyerang atom silikon akan terjadi meka-

nisme reaksi S_2N_2 , ion sianida akan mengantikan ion hidroksida (OH^-), seperti disajikan persamaan reaksi di bawah.

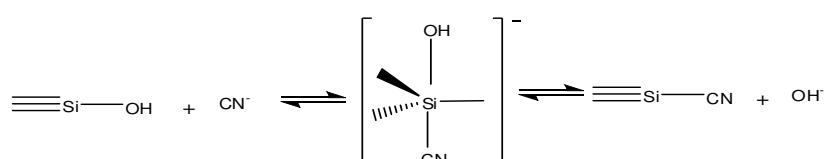
Sementara itu pada pH di atas 9 adsorpsi menurun, dikarenakan struktur silika gel mulai rusak. Seperti hasil pengujian kestabilan silika gel pada kondisi asam sampai basa, yang dilakukan Amaria, dkk (2008) menunjukkan bahwa silika gel pada pH 10 kestabilannya mulai menurun karena silika gel larut pada kondisi basa.

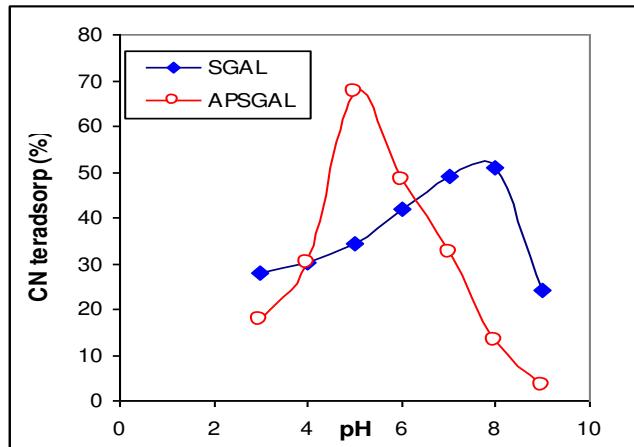
Pada Gambar 4, menunjukkan bahwa adsorpsi sianida oleh aminopropil silika gel terimpregnasi aluminium (APSG-Al) terjadi maksimum pada pH 5 sebesar 67,62 %. Adanya aluminium mempengaruhi pH sistem karena aluminium mampu berikatan dengan ligan H_2O atau OH^- dari pelarut, sehingga mempengaruhi kebasaan amina dari APSG.

Pada suasana asam, aluminium hadir dalam spesi $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ dan $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$. Kehadiran spesies tersebut diduga mencapai maksimal pada pH 5 dan turun pada pH yang lebih besar. Kehadiran spesies-spesies tersebut menyebabkan terjadinya pertukaran ion-ion CN^- dengan ligan OH^- . Reaksi pertukaran juga didukung data kekuatan ligan, dimana kekuatan ligan CN^- lebih besar dari kekuatan ligan OH^- , sehingga mampu mendorong ligan OH^- keluar (Douglas, *et.al.* 2994). Ligan OH^- yang dikeluarkan dari pertukaran tersebut menyebabkan pH diakhir reaksi bersifat basa. Peningkatnya pH larutan menyebabkan jumlah situs aktif amina pada APSG-Al yang terprotonasi mengalami penurunan, sehingga menyebabkan daya adsorpsi APSG-Al lebih rendah daripada APSG terhadap CN^- .

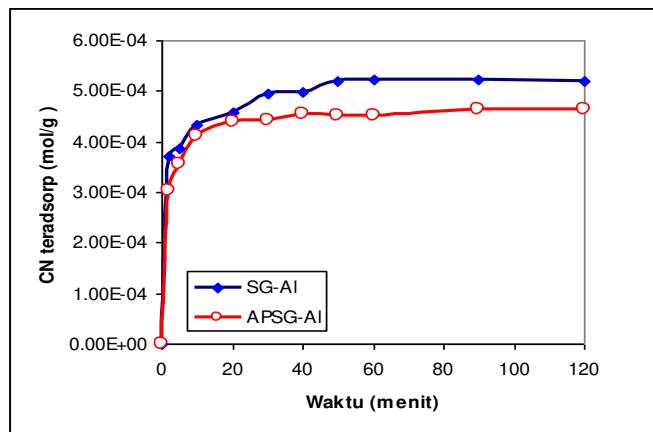
Tabel 1. Hasil uji kristalinitas SGAl menggunakan Difraktometer Sinar-X, dengan standar Al_2O_3 yang menunjukkan 2θ sebesar $66,52^\circ$ dan intensitas sebesar 23% pada $h\ k\ l$ (2 1 4) dari kartu data PDF.

Adsorben	<i>d-spacing</i> (\AA)	Intensitas (%)	$2\theta(\circ)$
Standar Al_2O_3	-	23	$66,52^\circ$
SG-Al ₁₀	1,42	48,05	65,51





Gambar 4. Pengaruh pH medium pada adsorpsi ion sianida dengan adsorben SG-Al dan APSG-Al.



Gambar 5. Pengaruh waktu adsorpsi ion sianida dengan adsorben SG-Al dan APSG-Al

Pada suasana asam, aluminium hadir dalam spesi $[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$ dan $[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$. Kehadiran spesi tersebut diduga mencapai maksimal pada pH 5 dan turun pada pH yang lebih besar. Kehadiran spesi - spesi tersebut menyebabkan terjadinya pertukaran ion - ion CN^- dengan ligan OH^- . Reaksi pertukaran juga didukung data kekuatan ligan, dimana kekuatan ligan CN^- lebih besar dari kekuatan ligan OH^- , sehingga mampu mendorong ligan OH^- keluar (Douglas, *et.al.* 1994). Ligan OH^- yang dikeluarkan dari pertukaran tersebut menyebabkan pH diakhir reaksi bersifat basa. Peningkatnya pH larutan menyebabkan jumlah situs aktif amina pada

APSG-Al yang terprotonasi mengalami penurunan, sehingga menyebabkan daya adsorpsi APSG-Al lebih rendah daripada APSG terhadap CN^- .

Kinetika Adsorpsi

Adsorpsi ion sianida oleh kedua adsorben SG-Al dan APSG-Al mula-mula berlangsung cepat dan kemudian menjadi lebih lambat. Adanya gugus aminopropil pada silika gel yang terimpregnasi aluminium menurunkan laju adsorpsi (Gambar 4). Adsorpsi sianida oleh kedua adsorben berlangsung relatif cepat pada menit ke 30. Model kinetika adsorpsi orde satu yang mencapai keseimbangan yang dikembangkan Santoso, *et*

al. (2007) dapat digunakan untuk menetapkan laju adsorpsi ion sianida pada silika gel yang terimpregnasi aluminium maupun pada bahan hibrida aminopropil silika gel terimpregnasi aluminium. Model kinetika adsorpsi ini ditunjukkan dengan persamaan 1:

$$\frac{\ln \frac{C_{A_0}}{C_A}}{C_A} = k_1 \frac{t}{C_A} + Q \quad (1)$$

Dengan C_{A_0} adalah konsentrasi ion logam mula-mula, C_A adalah konsentrasi ion logam dalam larutan, t adalah waktu dalam satuan menit, $Q = \frac{k_1}{k_{-1}}$ adalah konstanta

kesetimbangan adsorpsi desorpsi, dan k_1 adalah konstanta laju adsorpsi. Penerapan model kinetika dilakukan dengan membuat kurva $\ln(C_{A_0}/C_A)/C_A$ terhadap t/C_A , sehingga diperoleh slope yang merupakan harga k_1 dan intersep sebagai harga Q.

seperti yang disajikan Gambar 5, menunjukkan bahwa bertambahnya senyawa aminopropiltrioksilan pada silika gel terimpregnasi aluminium malah menurunkan laju adsorpsi. Hal ini diperkuat dengan data konstanta laju adsorpsi k_1 menurun 1,42 kali dari $2,7 \cdot 10^{-3}$ untuk adsorben SG-Al menjadi $1,9 \cdot 10^{-3}$ untuk APSG-Al (Tabel 2). Penurunan konstanta laju adsorpsi ini diperkirakan aluminium yang terimpregnasi pada silika gel,

mengalami dekomposisi ketika proses hibridasi dengan aminopropiltrioksilan.

Kapasitas adsorpsi

Data kapasitas adsorpsi ion sianida oleh SG-Al dan APSG-Al ditentukan dengan menerapkan model isoterm adsorpsi Langmuir dan Freundlich. Model isoterm adsorpsi Langmuir ion sianida, dinyatakan dengan rumus (Oscik, 1982):

$$\frac{C}{m} = \frac{1}{bK} + \frac{C}{b} \quad (2)$$

m adalah kadar ion sianida yang teradsorpsi oleh adsorben, C adalah konsentrasi ion sianida pada saat setimbang (mg/L). Persamaan garis lurus dihasilkan dibuat melalui plot C/m terhadap C, digunakan untuk menentukan konstanta kesetimbangan (K) dan kapasitas adsorpsi (b) yaitu dari intersep ($1/bK$) dan slope ($1/b$). Energi total adsorpsi per mol dapat ditentukan dari harga konstanta kesetimbangan dengan persamaan $E = -\Delta G^\circ = RT \ln K$.

Model isoterm adsorpsi Freundlich juga diterapkan untuk mengetahui proses adsorpsi berlangsung secara multilayer atau monolayer, dinyatakan dengan rumus (Santosa, et al. 2007) $\log m = \log B + 1/n \log C$, dengan m = ion yang teradsorp per gram adsorben saat setimbang, B kapasitas adsorpsi Freundlich, dan n adalah konstanta.

Tabel 2. Parameter Kinetika Adsorpsi ion sianida pada Adsorben SG-Al dan APSG-Al

Adsorben	Q (mol/L) $^{-1}$	k_1 (min $^{-1}$)	$k_{1,I}$ (min $^{-1}$) (mol/L)	R^2
SG-Al	570,24	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$4,73 \cdot 10^{-6}$	0,8854
APSG-Al	195,29	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$9,73 \cdot 10^{-6}$	0,8839

Tabel 3. Kapasitas adsorpsi (n_m), Energy (E) dan afinitas adsorpsi dari isoterm Langmuir dan afinitas adsorpsi (K)

Adsorben	Langmuir				Freundlich		
	n_m (mol/g) 10^{-5}	K	E (kJ/mol)	R^2	B (mol/g) 10^{-5}	n	R^2
SG-Al	74,560	437,871	15,271	0,945	2321,667	1,4149	0,989
APSG-Al	66,789	491,353	15,560	0,839	1687,772	1,5216	0,968

Penerapan dua model isoterm adsorpsi dihasilkan data seperti yang disajikan pada Tabel 3. Seperti yang telah teramatii bahwa konstanta laju adsorpsi adanya gugus organik aminopropiltrioksisilan pada silika gel terimpregnasi ternyata menurunkan kapasitas adsorpsi. Isoterm adsorpsi Langmuir diterapkan untuk adsorpsi monolayer dari adsorben yang situs permukaannya homogen, sedangkan model isoterm Freundlich diterapkan untuk adsorpsi multilayer pada permukaan yang heterogen. Penurunan adsorpsi sianida oleh karena adanya gugus amina pada silika gel adalah sebesar 1,12 kali untuk kapasitas adsorpsi monolayer dan 1,38 kali untuk kapasitas adsorpsi multilayer. Pada adsorben SG-Al terdapat penambahan logam Al(III) yang terikat pada gugus silanol dari permukaan silika gel yang telah terimpregnasi logam aluminium dan memiliki muatan parsial positif, sehingga dapat berikatan secara kuat dengan sianida yang mempunyai muatan negatif. Pada adsorben APSG-Al, adanya gugus amina pada silika gel terimpregnasi aluminium menurunkan afinitas permukaan SG-Al, sehingga interaksi dengan ion sianida menjadi lemah.

Berdasarkan harga R^2 penerapan model isoterm Langmuir diperoleh adalah 0,839 untuk adsorben APSG-Al dan 0,945 untuk adsorben SG-Al. Hal ini menunjukkan bahwa adsorben SG-Al sesuai dengan model isoterm Langmuir, yang artinya situs-situs aktif pada permukaan SG-Al adalah homogen. Penerapan Freundlich untuk adsorben SG-Al diperoleh R^2 0,989 ini lebih besar dari harga R^2 dari model isoterm Langmuir. Sementara itu pada adsorben APSG-Al jika diterapkan model isoterm Freundlich, diperoleh R^2 = 0,968.

KESIMPULAN

Berdasarkan data eksperimen dapat disimpulkan bahwa hasil identifikasi spektroskopi infra merah menunjukkan adsorben APSG-Al memiliki gugus silanol (Si-OH), siloksil (Si-O-Si), gugus amina primer, NH_2 . Hasil analisis XRD nilai 20 pada 65,51 menunjukkan bahwa aluminium yang terimpregnasi pada SG-Al berbentuk

alumina Al_2O_3 . Adsorpsi ion sianida oleh hibrida amino silika gel terimpregnasi aluminium (APSG-Al) dan silika gel terimpregnasi aluminium (SG-Al) secara maksimum terjadi pada pH 5 dan pH 8, yaitu sebesar 67,62 % dan pH 8 sebesar 51,11%. Impregnasi aluminium pada silika gel meningkatkan konstanta dan kapasitas adsorpsi sianida, sedangkan modifikasi aminopropiltri-ekoksisilan pada silika gel terimpregnasi aluminium menurunkan konstanta laju dan kapasitas adsorpsinya. Kajian kinetika dari pengaruh waktu adsorpsi menunjukkan bahwa adsorben APSG-Al dan SG-Al memiliki konstanta laju adsorpsi k_1 masing-masing adalah $2,7 \cdot 10^{-3}$ dan $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Data kapasitas adsorpsi menunjukkan bahwa adsorben APSG-Al dan SG-Al cenderung mengikuti model isoterm Freundlich.

UCAPAN TERIMA KASIH

Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terimakasih kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional melalui Program Penelitian Strategi Nasional yang telah mendanai penelitian ini dan kepada Wahyu, Yudi, Rahmad dan Eka dalam hal pengumpulan data.

DAFTAR PUSTAKA

- Amaria, Agustini, R. dan Mitalis, 2008. Pengembangan Material Berbasis Silika dari Sekam Padi sebagai Bahan Adsorben dan Aplikasinya untuk Penghilangan Polutan Anorganik dan Organik, Laporan Penelitian Program Payung Riset Unggulan Universitas Negeri Surabaya.
- Amaria, Rudiana Agustini dan Dina Kartika Maharani, 2010. Hibrida Aminopropil Silika Gel dari Sekam Padi Sebagai Adsorben Untuk Adsorpsi Ion Sianida Dalam Larutan, *Prosiding Seminar Nasional Kimia, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Surabaya, 20 Pebruari 2010*.

- Brinker and Scherer, 1990. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press Limited, London.
- Douglas, B., Mc Daniel, D., and Alexander, J. 1994. *Concepts and Models of Inorganik Chemistry. Thrid Edition*. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- Goswami, A., Singh, A.K., Venkataramani, B. 2003. 8-Hidroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination. *Talanta* 60: 1141-1154.
- Jal, P.K., Patel, S., and Mishra, B.K. 2004. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. Elsevier: *Talanta* 62, 1005-1028.
- Jang, M., Shin, E. W., Park, J. K. 2002. Removal of Arsenic Using Mesoporous Silicate Media Impregnated Metal Oxides Nano-Particles. *The Proceedings of the WEFTEC02 meetings, The Water Environment Federation: Chicago, IL*.
- Kalapathy, U., Proctor, A., and Shultz, J., 2002, An Improved Method for Production of Silica From Rice Hull Ash. *Bioresource Technology*, 85.285-289.
- Melde, B. J., Johnson, B. J., Charles, P. T. 2008. *Mesoporous Silicate Materials in Sensing, Sensor*, 8, 5202-5228 ; DOI : 10.33390/s8085202.
- Oscik, J. 1982, *Adsorption*, England: Ellis Horwood Limited
- Priyosulistiyo, HRC., Sudarmoko, Bambang Supriyadi, Bambang Suhendro dan P Sumardi, 1999, *Pemanfaatan Limbah Abu Sekam Padi Untuk Peningkatan Mutu Beton*, Laporan Penelitian Hibah Bersaing VI/2, Lembaga Penelitian, Universitas Gadjah Mada.
- Santosa, S.J., Siswanta, D., Kurniawan, A., Rahmanto, W.H., 2007. *Hybrid of Chitin and Humic Acid as High Performance Sorbent for Ni(II)*. Surface Science.2007.04.163
- Sastrohamidjojo, H. 1992. *Spektroskopi Inframerah*. Yogyakarta: Liberty.
- Schubert dan Husing, 2000. *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany.
- Shin, E. W., Han, J. S., Jang, M., Park, J. K., Rowell, R. M. 2004. Phosphate Adsorption on Aluminium-Impregnated Mesoporous Silikates: Surface Structure and Behavior of Adsorben, *Environ. Sci. Technol*, Vol. 38, p.912-917. .
- Silverstein, R.M.; Bassler,G.C. and Morrill T.C., 1991, *Spectroscopic Identification of Organic Compounds* fifth Edition , John Wiley & Sons, Inc, New York.
- Sriyanti, Taslimah, Nuryono, dan Narsito, 2005. Sintesis Bahan Hibrida Amino Silika Dari Abu Sekam Padi Melalui Proses Sol Gel, *JKSA. Vol. VIII. No. 1. April 2005 hal 1-10*.
- Viart, N and Rehspringer J.L., 1994, *Study of Formation Mechanisms of Sol-Gel Silica*, Internet.
- Vijayaraghavan, K.; Jegan, J.R.; and Velan, M., 2004. Copper Removal from Aqueous Solution by Marine Green Alga *Ulva reticulata*. *Electron ic Journal of Biotechnology*, 7.1, 61-71.