

**STUDI FAKTOR pH PADA ADSORPSI KATION Ca(II) OLEH SILIKA
TERMODIFIKASI SULFONAT**

**STUDY OF pH FACTOR ON THE ADSORPTION OF DIVALENT CALCIUM USING
SULFONATE MODIFIED SILICA**

Adlina Amalia dan Erfan Priyambodo*

Departemen Pendidikan Kimia, Universitas Negeri Yogyakarta, Jalan Colombo No 1, Karang
Malang, Caturtunggal, Depok, Sleman, Yogyakarta, Indonesia, 55281

*Korespondensi: erfan.priyambodo@gmail.com

Abstrak

Silika memiliki luas permukaan spesifik tinggi dan gugus hidroksil yang reaktif, menjadikan silika berpotensi untuk dimanfaatkan sebagai pengemban kation yang baik. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh pH pada sifat adsorpsi kation Ca(II) oleh silika termodifikasi sulfonat dan silika non modifikasi. Subjek dari penelitian ini adalah silika dan silika termodifikasi sulfonat. Objek dari penelitian ini adalah daya adsorpsi logam Ca(II) oleh silika termodifikasi sulfonat maupun silika non modifikasi. Data dikumpulkan melalui eksperimen adsorpsi, di mana 0,2 gram silika hasil sintesis dilarutkan dalam 20 mL larutan yang berisi Ca^{2+} 0,001 M, dan diaduk selama waktu kesetimbangan, yaitu 1 jam. pH suspensi divariasikan dengan variasi pH yaitu 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, dan 10. Sampel yang telah diaduk kemudian di *centrifuge*, diambil sentrifugatnya dan diukur konsentrasi logam Ca(II) sisa dalam larutan dengan *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS). Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa sintesis silika termodifikasi sulfonat berhasil dilakukan dengan ciri-ciri, hilangnya gugus $-\text{SH}$ pada panjang gelombang $2569,18 \text{ cm}^{-1}$ dan naiknya intensitas pada daerah bilangan gelombang $3451,57 \text{ cm}^{-1}$ yang meningkat dari 4,215 menjadi 20,380. Semakin tinggi pH semakin besar daya adsorpsi Ca^{2+} oleh silika maupun silika termodifikasi sulfonat. pH yang baik untuk adsorpsi Ca^{2+} oleh silika atau silika termodifikasi sulfonat terdapat pada pH 7. Pada pH 7, silika mampu menjerap Ca^{2+} sebanyak 71% dan silika termodifikasi sulfonat menjerap Ca^{2+} 82,6%.

Kata kunci: adsorpsi, Ca^{2+} , pH, silika, sulfonat

Abstract

Silica has a high specific surface area and highly reactive hydroxyl groups which makes it a good potential of cation bearer. This study aimed to determine the effect of pH on Ca (II) cation adsorption by sulfonate-modified silica and non sulfonate-modified silica. The subject of this study is silica and sulfonate-modified silica. The object of this study is the adsorption capacity of Ca (II) by sulfonate-modified silica or non sulfonate-modified silica. The research data were collected through adsorption experiment, in which 0.2 grams of synthesized silica was dissolved in 20 ml of $\text{Ca}^{2+} 0.001 \text{ M}$ solution, and stirred for a time of equilibrium, i.e. 1 hour. The pH suspension was diversified by a variation of pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, and 10. The samples were then stirred in a centrifuge, after that the centrifugate was taken and lastly, left over Ca (II) concentration in the

solution was measured using Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS). The results from this study established that the synthesis of sulfonate-modified silica was carried out successfully, the loss of functional groups at a wavelength of 2569.18 cm^{-1} and the increase in the intensity at 3451.57 cm^{-1} from 4.215 to 20.380. The higher the pH is the greater the adsorption capacity of Ca^{2+} by both silica and sulfonate-modified silica. The best pH for the adsorption of Ca^{2+} by silica or sulfonate-modified silica is at pH 7. At pH 7, the silica entrapped Ca^{2+} as much as 71% and sulfonate-modified silica adsorbed Ca^{2+} as much as 82.6%.

Keywords: adsorption, Ca^{2+} , pH, silica, sulfonate

Pendahuluan

Silika gel merupakan salah satu pada anorganik yang memiliki situs aktif dipermukaannya berupa gugus silanol (-Si-OH) dan siloksan (-Si-O-Si-). Silika gel banyak digunakan dalam jumlah yang cukup banyak untuk keperluan industri maupun laboratorium sebagai sorben air, fasa diam pada kromatografi lapis tipis (KLT), sorben anorganik, dan kromatografi gas [7]. Silika gel juga dapat digunakan untuk menyerap ion-ion logam dengan prinsip pertukaran ion. Selain kelebihan, silika gel mempunyai kelemahan pada rendahnya efektivitas dan selektivitas permukaan silika gel dalam berinteraksi dengan ion logam. Hal tersebut disebabkan oleh situs aktif yang dimiliki silika gel yaitu siloksan (-Si-O-Si-) dan silanol (-Si-OH) [1].

Untuk meningkatkan daya adsorpsi silika terhadap ion logam, dilakukan modifikasi silika yang bermaksud untuk memperbanyak sisi aktif permukaan silika gel berupa gugus O^- sehingga daya adsorpsi silika dalam berinteraksi dengan ion logam meningkat. Berdasarkan prinsip HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*) adsorben bersifat basa keras akan lebih mudah mengadsorpsi ion logam yang bersifat asam keras. Gugus O^- pada silika termodifikasi sulfonat merupakan basa keras, sehingga diharapkan dengan modifikasi silika memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih baik terhadap ion logam.

Mayang Marindhu (2009) berhasil memodifikasi silika menjadi silika termodifikasi sulfonat yang ditandai dengan hilangnya daerah serapan pada $2600\text{-}2550\text{ cm}^{-1}$ yaitu gugus merkaptto (-SH) yang terdapat dalam spektra hasil uji dengan instrumen spektrofotometri inframerah (FTIR).

Ada beberapa faktor yang mempengaruhi proses adsorpsi salah satunya adalah pH media. pH dapat mempengaruhi perubahan distribusi muatan pada permukaan mineral sebagai akibat terjadinya protonasi dan deprotonasi pada situs aktif. Pada pH rendah, permukaan ligan cenderung terprotonasi. Pada pH tinggi, permukaan ligan cenderung terdeprotonasi [2]. Dalam penelitian ini akan dilakukan adsorpsi dengan pengaruh pH media, hal ini dilakukan untuk mengetahui pH optimum, daya adsorpsi, dan efisien adsorpsi ion logam $\text{Ca}(\text{II})$ oleh silika non modifikasi maupun silika termodifikasi sulfonat. Ion adsorben dihitung berdasarkan konsentrasi sebelum dan konsentrasi sesudah proses adsorpsi dilakukan dengan menggunakan metode *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS).

Metode

Alat dan Bahan

Natrium silikat, HCl 1M, merkaptopropiltrimetoksisilan (MPTS), HNO_3 65%, NaOH 1M, HNO_3 1M, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aquademineralisata, akuades. Pengaduk, Peralatan yang digunakan seperangkat alat gelas, *centrifuge*, pH meter, FTIR, AAS.

Pembuatan Silika Non Modifikasi

Larutan natrium silikat ditetesi HCl 1M sambil diaduk sampai pH netral. Setelah pH netral pengadukan dihentikan, sintesis natrium silikat tersebut dibiarkan selama semalaman. Setelah itu, disaring menggunakan penyaring buchner, sambil di cuci dengan akuades sampai pH benar-benar netral dan diperoleh silika. Kemudian mengeringkan dengan oven dengan suhu 80°C sampai massa konstan.

Pembuatan Silika Termodifikasi Merkпто

Natrium silikat dicampurkan dengan merkaptotrimetoksisilan (MPTS). Kemudian ditetesi HCl 1M, sambil diaduk sampai pH netral. Setelah pH netral pengadukan dihentikan dan didiamkan selama semalaman. Kemudian disaring dengan penyaring buchner sambil dicuci dengan aquademineralisata sampai pH benar-benar netral dan diperoleh silika termodifikasi merkпто. Kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 80°C sampai massa konstan.

Pembuatan Silika Termodifikasi Sulfonat

Sorben silika termodifikasi merkпто dicampurkan dengan HNO₃ 65% dan diaduk selama 60 menit menggunakan *strirrer*. Pengadukkan ini dilakukan di lemari asam. Kemudian disaring menggunakan penyaring buchner sambil dicuci dengan aquademineralisata sampai pH netral. Dikeringkan dalam oven dengan suhu 80°C sampai massa konstan.

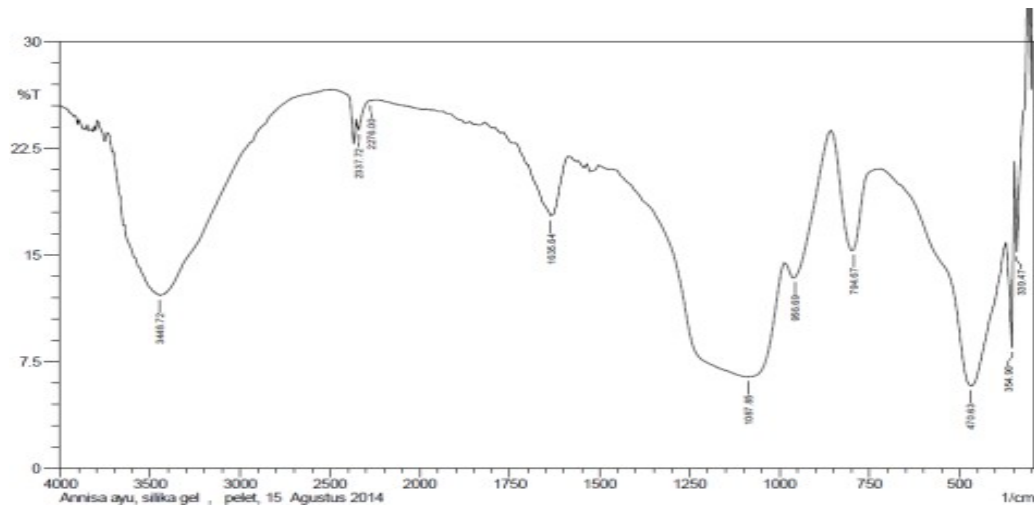
Adsorpsi Kation Ca(II)

Sebanyak 0,2 gram sorben dilarutkan ke dalam 20 mL 0,001M CaCl₂. pH campuran suspensi disesuaikan menjadi pH 10 dengan menambahkan tetes demi tetes larutan NaOH 1M dan diaduk menggunakan shaker selama 1 jam. Kemudian sampel diambil dan dipusingkan (*centrifuge*) untuk memisahkan supernatan dengan sentrifugatnya. Sentrifugat dianalisis untuk mengetahui konsentrasi sisa dari Ca(II). Perbedaan konsentrasi Ca(II) dengan konsentrasi Ca(II) akhir merupakan jumlah Ca(II) yang terjerap oleh sorben pada pH 10. Hal ini diulangi dengan variasi pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, dan 10. Untuk mengatur pH digunakan HNO₃ dan NaOH.

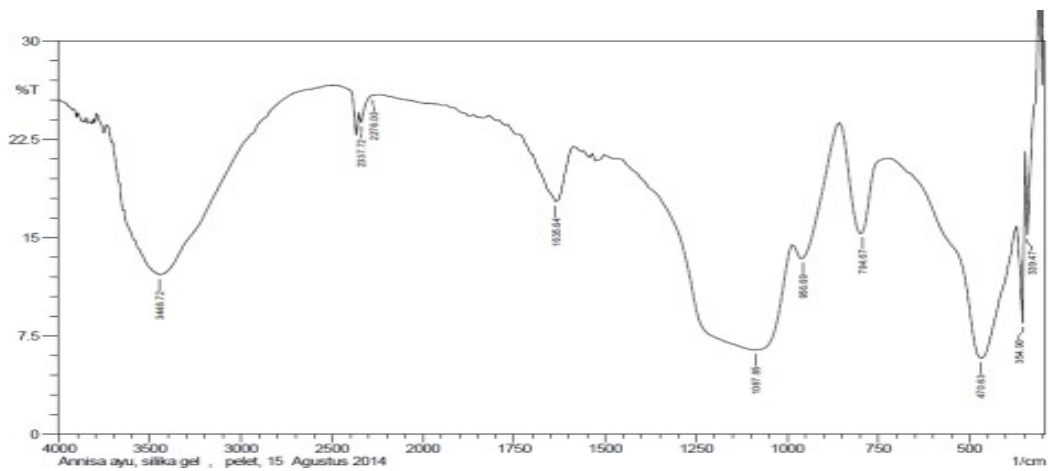
Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi Gugus Fungsi

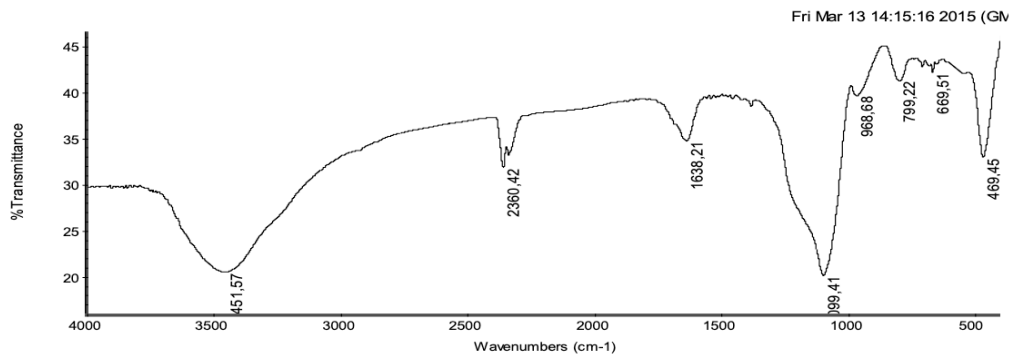
Keberhasilan sintesis silika termodifikasi sulfonat ditandai dengan hilangnya gugus fungsi (-SH) pada daerah serapan 2569,8 cm⁻¹ dan meningkatnya intensitas frekuensi pada daerah panjang gelombang 3451,57 cm⁻¹ yang meningkat dari 4,215 pada spektra silika termodifikasi merkпто menjadi 20,380 pada spektra silika termodifikasi sulfonat. Kenaikan intensitas ini dikarenakan oleh serapan Hal ini dapat dilihat pada spektra infra merah pada Gambar 1, Gambar 2, dan Gambar 3: gugus -OH dari kelompok sulfonik.



Gambar 1. Silika non modifikasi



Gambar 2. Silika termodifikasi merkapto



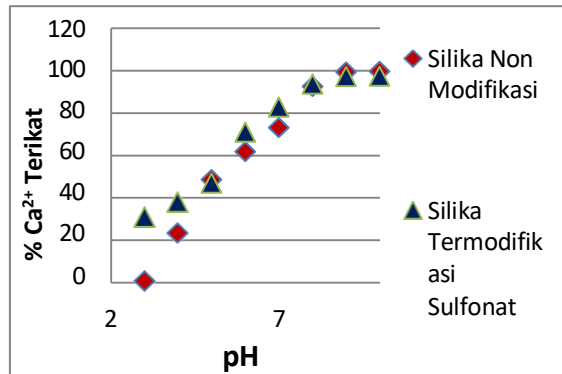
Gambar 3. Silika termodifikasi sulfonat

Pengaruh pH pada Adsorpsi Ca²⁺

Pengaruh pH pada adsorpsi Ca²⁺ ditunjukkan oleh Gambar 4. Pada Gambar 4 dapat dilihat bahwa daya adsorpsi silika termodifikasi sulfonate lebih besar dibandingkan daya adsorpsi silika non modifikasi. Hal ini diakibatkan oleh bertambahnya jenis dan jumlah situs aktif yang berperan dalam adsorpsi karena proses modifikasi, dimana selain terdapat gugus Si-OH dan Si-O-Si juga terdapat gugus sulfonat (-SO₃H). Gugus sulfonat (-SO₃H) akan memberikan kapasitas adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan silika non modifikasi. Gugus sulfonat (-SO₃H)

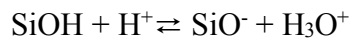
bersifat asam kuat sehingga lebih mudah untuk melepaskan H^+ . Pada silika termodifikasi sulfonat asam kuat dihasilkan dari reaksi oksidasi antara gugus mercapto (-SH) dengan HNO_3 yang menghasilkan gugus sulfonat (-SO₃H).

Modifikasi gugus sulfonat akan memperbanyak sisi aktif permukaan silika gel berupa gugus O⁻. Berdasarkan prinsip HSAB (*hard soft acid and base*), suatu spesies yang berfungsi sebagai basa keras akan berikatan dengan asam keras. Dalam penelitian ini Ca(II) merupakan asam keras dan gugus O⁻ merupakan basa keras, sehingga silika termodifikasi sulfonat memiliki kemampuan adsorpsi yang jauh lebih baik dari pada silika non modifikasi [1].



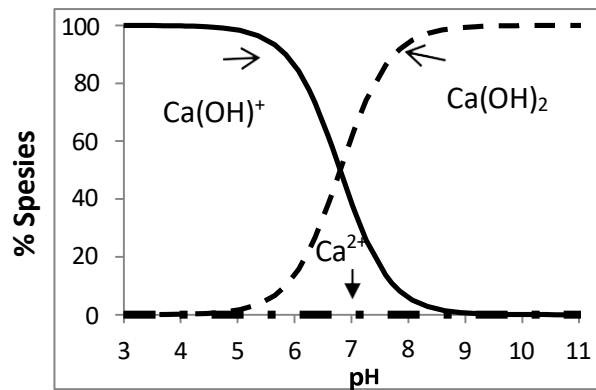
Gambar 4. Grafik perbedaan %Ca²⁺ terikat terhadap silika non modifikasi dan silika termodifikasi sulfonat

Pada Gambar 4 dapat dilihat juga bahwa seiring bertambahnya pH bertambah pula persen adsorben yang teradsorpsi. Hal ini dikarenakan pH dapat mengubah sifat permukaan dan sifat kation. Dalam hal ini yang dimaksud dengan mengubah sifat permukaan adalah gugus aktif SiOH silika mengalami protonasi pada pH rendah dan pada pH tinggi mengalami deprotonasi, hal ini mengikuti persamaan berikut [8], [5].



Tinggi rendahnya pH dapat menentukan protonasi dan deprotonasi hal ini ditentukan oleh *point zero charge* (PZC). Pada pH dibawah PZC, permukaan silika cenderung positif, dan pada pH lebih dari PZC permukaan silika bermuatan negatif. Hal ini dapat mengakibatkan meningkatnya afinitas kation terhadap gugus aktif silika pada pH tinggi sehingga daya adsorpsi silika terhadap kation meningkat.

Naiknya pH mengakibatkan berkurangnya muatan kation. Hal ini terjadi karena kecenderungan kation membentuk spesies-hidroksida dalam air pada pH tinggi. Dalam air, kation Ca²⁺ membentuk spesies Ca(OH)⁺. Distribusi spesies kalsium dalam hidrolisis sebagai fungsi pH dapat dilihat pada Gambar 5:



Gambar 5. Distribusi spesies kalsium-hidroksi sebagai fungsi pH

Dapat dilihat dari Gambar 5, pada pH rendah yaitu $\text{pH} < 5.0$ kalsium cenderung berada dalam spesies Ca(OH)^+ . Keberadaan spesies Ca^{2+} pada semua rentang pH eksperimen sangat kecil dan dapat diabaikan. Sehingga kemungkinan kation Ca terikat oleh permukaan silika menggunakan muatan plus satu (+1). Kation tersebut terikat oleh gugus silanol yang bermuatan minus satu (SiO^-). Ion H^+ dari silanol ditukar oleh Ca(OH)^+ . Persamaan reaksi yang terjadi dalam adsorpsi kation Ca oleh silika adalah:



Pada Gambar 4, pH 9 dan 10 daya adsorpsi silika non modifikasi terhadap kation Ca(II) dapat lebih besar dari daya adsorpsi silika termodifikasi sulfonat. Silika non modifikasi dapat menyerap kation Ca^{2+} sebanyak 99 hampir 100% sedangkan silika termodifikasi sulfonat mampu menyerap kation Ca sebanyak 97%. Hal ini kemungkinan dikarenakan pada pH diatas 8, kalsium tidak temuan bebas dalam larutan karena membentuk endapan. Pada eksperimen adsorpsi, pengurangan konsentrasi Ca^{2+} karena adsorpsi tidak dapat dibedakan dengan pengurangan pengendapan [3] [4]. Hal ini juga dapat dilihat pada Gambar 5 yang menunjukkan bahwa pada pH tinggi terjadi pembentukan endapan Ca(OH)_2 dalam jumlah yang signifikan. Berdasarkan kelimpahan spesies Ca(OH)^+ pada rentang pH 3–8, maka spesies ini merupakan satu-satunya spesies yang mungkin berikatan dengan gugus aktif di permukaan silika.

Penelitian ini dapat disimpulkan bahwa silika termodifikasi sulfonat lebih baik digunakan untuk adsorpsi Ca(II) dan pH yang baik untuk adsorpsi Ca(II) oleh silika maupun silika termodifikasi sulfonat berada pada pH 7 atau netral. Pada pH inilah silika menjerap Ca^{2+} sebanyak 71% dan silika termodifikasi sulfonat menjerap Ca^{2+} 82,6%.

Kesimpulan

1. Sintesis silika termodifikasi sulfonat berhasil dilakukan dengan ciri-ciri, hilangnya gugus –SH pada panjang gelombang $2569,18 \text{ cm}^{-1}$ dan naiknya intensitas pada daerah bilangan gelombang $3451,57 \text{ cm}^{-1}$ yang meningkat dari 4,215 menjadi 20,380.
2. Pengaruh pH pada adsorpsi kation Ca(II) oleh silika dan silika termodifikasi sulfonat adalah semakin tinggi pH semakin tinggi pula daya adsorpsinya.
3. pH yang baik untuk adsorpsi kation Ca(II) oleh silika termodifikasi sulfonat maupun silika non modifikasi yaitu pada pH 7 atau netral.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada Bapak Jaslin Ikhsan, Ph. D ketua penelitian payung “Pengaruh pH Pada Adsorpsi Kation Unsur Hara Ca^{2+} dan K^+ Oleh Silika Dari Lumpur Lapindo” yang didanai oleh DP2M Ditjen DIKTI melalui BOPTN UNY.

Daftar Pustaka

- [1]. Azmiyawati, C. Modifikasi Silika Gel Dengan Gugus Sulfonat Untuk Meningkatkan Kapasitas Adsorpsi Mg(II). *Jurnal Sains Kimia dan Aplikasi*. 7(1) (2004).
- [2]. Fahmiati. (2004). Adsorpsi Ion Logam Cd(II), Ni(II), dan Mg(II) pada 3-merkpto-1,2,4 Triazol yang diimmobilisasikan pada Silika Gel. *Tesis Program Pascasarjana UGM, Yogyakarta*.
- [3]. Farley, K.J., Dzombak, D.A. & Morel, F.M.M. A Surface Precipitation Model for the Sorption of Cations on Metal Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 106 (1985), 226-242.
- [4]. Gunneriusson, L., Lövgrén, L. & Sjöberg, S. Complexation of Pb(II) at Goethite (-FeOOH)/Water Interface: The influence of Chloride. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58 (1994), 4973- 4983.
- [5]. Ikhsan, J., Widjajanti, E.L.F.X. & Sunarto. Thermodynamic Parameters on the Sorption of Phosphate Ions by Montmorillonite. *International Conference of the Indonesian Chemical Society* 2012.
- [6]. Marindhu, M. Sintesis dan Karakteristik Hibrida Sulfonato Silika dari Abu Sekam Padi dengan Oksidator Asam Nitrat, Universitas Negeri Yogyakarta, Skripsi, 2009.
- [7]. Bakri, R., Utari, T. & Sari, I. P. Kaolin sebagai sumber SiO_2 untuk pembuatan katalis Ni/ SiO_2 : Karakterisasi dan Uji Katalis pada Hidrogenasi Benzena Menjadi Sikloheksana. *MAKARA, SAINS* 12(1) (2008) 37-43.
- [8]. Sposito, G. (1984). *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, Oxford, 1984.

