



Pemanfaatan Abu Sekam Padi sebagai Sumber Silika untuk Pembuatan Adsorben Ion Logam Cd(II) melalui Teknik *Imprinted Ionic*

Sri Hastuti*, Ilham Tri Utomo, Tri Martini, Pranoto Pranoto, Candra Purnawan, Abu Masykur, Atmanto Heru Wibowo

Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret, Jl. Ir. Sutami No. 36A, Surakarta, 57126 Indonesia

*Corresponding author: srihastuti71@staff.uns.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.17.1.44241.113-123

Received 09 September 2020, Accepted 23 February 2021, Published 08 March 2021

Kata kunci:

abu sekam padi;
adsorben;
Cd(II);
imprinted ionic.

ABSTRAK. Banyaknya pencemaran ion logam dalam perairan menjadi perhatian yang serius para peneliti, terutama untuk mengurangi keberadaan ion logam Cd yang terkandung dalam perairan dengan menggunakan adsorben. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk membuat adsorben berbasis silika dengan kapasitas dan selektivitas tinggi terhadap ion Cd(II). Dalam penelitian ini, sintesis material *imprinted ionic* Cd(II) (SiO₂-TMPDT-Cd-Imp) telah berhasil dilakukan menggunakan prekursor natrium silikat dari abu sekam padi. Proses sintesis diawali dengan pembuatan natrium silikat. Selanjutnya, trimetoksisililpropildietilentrilamin (TMPDT), ion logam Cd(II) dan HCl ditambahkan hingga terbentuk gel. Gel dielusi dengan etilenadiaminatetraasetat (EDTA) untuk membentuk cetakan (*template*). Hasil karakterisasi dengan FTIR menunjukkan TMPDT terikat pada silika ditandai dengan munculnya vibrasi ulur dari C-H alkana pada 2908 cm⁻¹ dan vibrasi tekuk gugus N-H pada 1471 cm⁻¹. Karakterisasi dengan *Surface Area Analyzers* (SAA) menunjukkan bahwa material tersebut memiliki luas permukaan sebesar 12,674 m²/g, volume pori total sebesar 0,017 cc/g, dan jari-jari pori rerata sebesar 18,783 Å. Karakterisasi dengan SEM-EDX memperlihatkan adanya unsur C dan N pada SiO₂-TMPDT-Cd-Imp. Kondisi optimum adsorpsi ion logam Cd(II) oleh SiO₂-TMPDT-Cd-Imp terjadi pada pH 6, waktu kontak 10 menit dan konsentrasi awal sebesar 10 ppm. Model kinetika adsorpsi ion logam Cd(II) pada SiO₂-TMPDT-Cd-Imp mengikuti *pseudo* orde 2. Proses adsorpsi SiO₂-TMPDT-Cd-Imp cenderung mengikuti isoterm Freundlich dengan nilai faktor heterogenitas (n) sebesar 1,617 dan konstanta Freundlich (K_F) sebesar 2,768. Kapasitas adsorpsi maksimum untuk Langmuir (q_m) sebesar 19,16 mg/g. Urutan selektivitas (K) ion logam Cd(II) terhadap ion logam lain pada SiO₂-TMPDT-Cd-Imp adalah Cd-Pb < Cd-Ni < Cd-Co.

Keywords:

rice husk ash;
adsorbent;
Cd(II);
imprinted ionic.

ABSTRACT. Utilization of Rice Husk Ash as a Silica Source for the Preparation of Cd (II) Metal Ion Adsorbents through Imprinted Ionic Technique. The amount of metal ion contamination in the waters is a serious concern for researchers, especially in reducing the presence of Cd metal ions contained in waters by using adsorbents. Therefore, this study aims to make a silica-based adsorbent with high capacity and selectivity to Cd (II) ions. In this research, the synthesis of imprinted ionic Cd (II) (SiO₂-TMPDT-Cd-Imp) was successfully carried out using sodium silicate precursor from rice husk ash. The synthesis process begins with the production of sodium silicate. Furthermore, trimethoxysilpropildethylentriamine (TMPDT), metal ion Cd(II) and HCl were added to form a gel. The gel was eluted with ethylenediaminetetraacetate (EDTA) to form a template. The FTIR analysis showed that the binding of TMPDT to silica was indicated by the appearance of stretching vibrations C-H alkanes at 2908 cm⁻¹ and bending vibrations of N-H groups at 1471 cm⁻¹. The *Surface Area Analyzers* (SAA) data showed that the material had a surface area of 12.674 m²/g, total pore volume of 0.017 cc/g, and average pore radius of 18.783 Å. Further characterization using SEM-EDX showed the presence of elements of C and N in SiO₂-TMPDT-Cd-Imp. The optimum conditions for adsorption of Cd(II) metal ions by SiO₂-TMPDT-Cd-Imp occurred at pH 6, the contact time of 10 minutes, and the initial concentration of 10 ppm. The adsorption kinetics model of Cd(II) metal ion on SiO₂-TMPDT-Cd-Imp follows a *pseudo* second order. The adsorption process of SiO₂-TMPDT-Cd-Imp follows the Freundlich isotherm with a heterogeneity factor value (n) of 1.617 and a Freundlich constant (K_F) of 2.768. The maximum adsorption capacity for Langmuir (q_m) is 19.16 mg/g. The selectivity (K) metal ion Cd(II) to other metal ions in SiO₂-TMPDT-Cd-Imp is Cd-Pb < Cd-Ni < Cd-Co.

PENDAHULUAN

Logam kadmium (Cd) adalah logam berat yang dapat mencemari lingkungan dan banyak ditemukan pada limbah cair industri cat, minuman ringan, industri peleburan, pelapisan logam, limbah pada baterai kadmium-nikel, pupuk fosfat, pertambangan, pigmentasi, dan industri *alloy*. Logam kadmium (Cd) berpotensi menyebabkan kerusakan ginjal, emfisema, hipertensi, dan lain-lain (Sembiring *et al.*, 2008). Hal ini dikarenakan adanya proses biotransformasi dan bioakumulasi logam kadmium (Cd) dalam organisme hidup.

Proses adsorpsi merupakan teknik pemurnian dan pemisahan yang efektif dipakai dalam industri karena lebih ekonomis dalam pengolahan air dan limbah (Al-Asheh *et al.*, 2000) dan merupakan teknik yang sering digunakan untuk mengurangi ion logam dalam air limbah (Selvi *et al.*, 2001). Silika banyak digunakan sebagai adsorben, dikarenakan kemudahan dalam memproduksi dan juga beberapa kelebihan antara lain yaitu *inert*, hidrofilik, mempunyai kestabilan termal dan mekanik yang tinggi serta relatif tidak mengembang dalam pelarut organik jika dibandingkan dengan padatan resin polimer organik. Selain mempunyai beberapa kelebihan, silika masih mempunyai kekurangan dalam menyerap ion logam. Atom oksigen sebagai situs aktif pada silika merupakan spesies yang berukuran relatif kecil dan bersifat basa keras (*hard*), sehingga kecenderungannya untuk berinteraksi dengan logam berat yang pada umumnya memiliki ukuran besar dan bersifat asam lunak (*soft*) tidak kuat.

Modifikasi silika gel telah banyak dilakukan untuk meningkatkan kinerja proses adsorpsi logam berat sesuai dengan keperluannya. Hastuti *et al.* melakukan modifikasi silika menggunakan L-arginin untuk adsorpsi ion logam Au(III) (Hastuti *et al.*, 2015). Djatmiko dan Amaria berhasil memodifikasi silika gel dari sekam padi dengan 8-hidroksiquinolin sebagai adsorben ion logam Ni(II) dalam medium air (Djarmiko and Amaria, 2012). Azmiyawati telah melakukan modifikasi silika gel dengan gugus sulfonat dan hasil modifikasi tersebut berhasil meningkatkan kapasitas adsorpsi ion logam Mg(II) (Azmiyawati, 2004). Sudjarwo mensintesis silika gel dari abu sekam padi terimobilisasi APTMS (3-aminopropiltrimetoksisilan) sebagai adsorben ion logam Cu(II) (Sudjarwo, 2011). Modifikasi silika dengan senyawa APTMS melalui metode *grafting* sebagai adsorben ion logam Cu(II) juga telah dilakukan dalam penelitian sebelumnya dimana adsorpsi logam meningkat dengan adanya imobilisasi gugus fungsi amina (-NH₂) (Quang *et al.*, 2012).

Salah satu upaya untuk meningkatkan selektivitas dan kapasitas adsorpsi, dilakukan modifikasi dengan teknik *imprinted ionic*. Pada proses sintesis polimer ini terdapat ion logam sebagai *template* dan monomer yang mengandung gugus fungsional. Pelepasan ion logam akan menyebabkan terbentuknya rongga *imprinted ionic* yang akan mengadsorpsi logam target secara selektif.

Beberapa penelitian tentang *imprinted ionic* di antaranya adalah: Zhang *et al.* membuat material *imprinted ionic* Dy(III) menggunakan *modifier thenoyltrifluoroacetone* (TTA) selanjutnya material tersebut digunakan untuk ekstraksi fasa padat (EFP) (Zhang *et al.*, 2007). Zhao *et al.* membuat material polimer *imprinted ionic* Zn(II) secara kopolimerisasi monomer *8-acryloxyquinoline* (8-AOQ) dan *crosslinker ethylene glycol dimethacrylate* (EGDMA) dengan hadirnya *2,2 azobisisobutyronitrile* (Zhao *et al.*, 2007). Material tersebut digunakan untuk ekstraksi fase padat (EFP). Lebih lanjut, Gao *et al.* mensintesis material *imprinted ionic* dari silika gel yang diaktivasi, kemudian dimodifikasi menggunakan kloro propil trimetoksisilan dan molekul polietilendiamin (PEI) dengan ion logam Cu(II) dan Cd(II) sebagai *template* (Gao *et al.*, 2007). Sakti *et al.* juga telah melakukan sintesis material *imprinted ionic* Au(III) secara sol-gel (Sakti *et al.*, 2013). Sintesis material tersebut menggunakan natrium silikat sebagai sumber silika dan aminopropiltrimetoksisilan (APTMS) sebagai *modifier* dengan *template* ion logam Au(III). Teknik *imprinted ionic* sangat potensial untuk prekonsentrasi logam dimana selektivitas dan kapasitasnya menjadi lebih tinggi dibanding material adsorben tanpa proses *imprinted ionic*. Modifier merupakan senyawa organik yang mempunyai situs aktif (O, N dan S) untuk berikatan dengan logam. Modifier tersebut digunakan untuk meningkatkan kemampuan dan kapasitas adsorpsi.

Abu sekam padi memiliki kandungan silika sekitar 86,90% – 97,30%. Silika yang terdapat dalam sekam padi dapat dimanfaatkan dalam pembuatan berbagai material berbahan dasar silika, seperti natrium silikat (Sriyanti *et al.*, 2005). Natrium silikat dapat digunakan sebagai prekursor dalam pembuatan material *imprinted ionic*. Penelitian ini mempelajari sintesis material *imprinted ionic* dengan ion logam Cd(II) sebagai cetakan (*template*) dan TMPDT sebagai senyawa organik aktif untuk memodifikasi permukaan silika. TMPDT mengandung tiga gugus amina sehingga atom N dari gugus amina tersebut dapat berikatan kovalen dengan ion logam Cd(II).

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah abu sekam padi, akuades, TMPDT (Merck), NaOH (Merck), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck), serbuk EDTA (Merck), serbuk $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ (Merck), larutan HNO_3 65% (Merck), larutan HCl 37% (Merck), kertas saring (Whatman No.42).

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah AAS (*Atomic Absorption Spectrophotometer*, Shimadzu tipe AA-6650 F), FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrophotometer*, tipe Shimadzu IR Prestige-21), SAA (*Surface Area Analyzer*, NovaWin Quantachrome tipe 112), SEM-EDX (*Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive X-ray*, Quanta 400 FEG A), *furnace* (Mettler), oven (Mettler), neraca analitik (Sartorius BP 110 (maks : 110 g; min : 0,001 g)), *shaker* (Mitsuboshi Riken), penyaring *buchner*, pengaduk *magnetic*, pH meter (Eutech Instrument pH 700), ayakan (200 mesh), penggerus (lumpang porselin), peralatan gelas standar (Pyrex).

Prosedur

Sintesis Material Imprinted Ionic Cd(II) (SiO₂-TMPDT-Cd-Imp)

Sintesis material *imprinted ionic Cd(II) (SiO₂-TMPDT-Cd-Imp)* diawali dengan pembuatan natrium silikat (Na_2SiO_3) terlebih dahulu. Pembuatan Na_2SiO_3 mengacu pada penelitian sebelumnya (Sakti *et al.*, 2013). Abu sekam padi diperoleh melalui proses pembakaran sekam padi yang selanjutnya dipanaskan dalam tanur (*furnace*) sampai menjadi abu. Sebanyak 20 gram abu sekam padi lolos ayakan 200 mesh ditambahkan HCl 0,1 M dan dicuci dengan akuades hingga pHnya netral. Selanjutnya, ditambah 160 mL NaOH 4 M kemudian diaduk dan dididihkan hingga kental. Tahapan selanjutnya, dipanaskan dalam *furnace* pada suhu 500 °C selama 30 menit. Padatan didinginkan dan direndam dalam 200 mL akuades dan disaring. Filtrat yang diperoleh merupakan Na_2SiO_3 . Pembuatan material *imprinted ionic Cd(II) (SiO₂-TMPDT-Cd-Imp)* juga merujuk pada penelitian sebelumnya (Sakti *et al.*, 2013) yang dilakukan melalui proses sol-gel, dengan mencampurkan 50 mL (Na_2SiO_3), 5 mL trimetoksisilil propildietilen triamin (TMPDT) dan 5 mL larutan logam Cd(II) 1000 ppm. Campuran kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama kurang lebih 2 jam baru kemudian ditambahkan HCl 6 M tetes demi tetes hingga terbentuk gel dan didiamkan selama 24 jam. Selanjutnya, gel dinetralkan dengan NaOH dan dicuci dengan akuades.

Tahap selanjutnya, gel dipanaskan dalam oven pada suhu 70 °C selama kurang lebih 6 jam hingga mengering. Hasil yang diperoleh berupa gel kering dan dihaluskan hingga ukurannya mencapai 200 mesh. Gel kering yang dihasilkan dielusi dengan reagen pendesorpsi (EDTA 0,1 M). Gel yang basah akibat proses desorpsi kemudian dipanaskan dalam oven hingga gel kering kembali. Adsorben yang dihasilkan adalah material *imprinted ionic Cd(II) (SiO₂-TMPDT-Cd-Imp)*. Sebagai pembandingan, disintesis pula silika gel (SiO_2), silika termodifikasi TMPDT ($\text{SiO}_2\text{-TMPDT}$) dan silika termodifikasi TMPDT mengikat Cd ($\text{SiO}_2\text{-TMPDT-Cd}$). Prosedur pembuatan ketiga material tersebut hampir sama dengan proses sintesis $\text{SiO}_2\text{-TMPDT-Cd-Imp}$ hanya pada sintesis SiO_2 tidak ditambahkan TMPDT dan logam Cd(II), sintesis $\text{SiO}_2\text{-TMPDT}$ tidak ditambahkan dengan ion logam Cd(II) dan pada sintesis $\text{SiO}_2\text{-TMPDT-Cd}$ tidak dilakukan proses desorpsi dengan reagen pendesorpsi (EDTA 0,1 M). $\text{SiO}_2\text{-TMPDT-Cd-Imp}$ selanjutnya dikarakterisasi dengan *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*, *Surface Area Analyzer (SAA)*, dan *Scanning Electron Microscopy (SEM)-EDX*.

Variasi pH Adsorpsi

Sebanyak 10 mg $\text{SiO}_2\text{-TMPDT-Cd-Imp}$ diinteraksikan dengan 10 mL larutan Cd(II) 10 ppm pada variasi pH 2 – 8 menggunakan pH meter dengan menambahkan larutan HNO_3 dan NaOH. Selanjutnya campuran dikontakkan selama 1 jam, kemudian disaring dan filtrat dianalisis dengan spektroskopi analisis atom (AAS). Perlakuan di atas diulang kembali dengan mengganti $\text{SiO}_2\text{-TMPDT-Cd-Imp}$ dengan $\text{SiO}_2\text{-TMPDT}$.

Variasi Waktu Kontak Adsorpsi

Sebanyak 10 mg $\text{SiO}_2\text{-TMPDT-Cd-Imp}$ diaduk dengan 10 mL larutan Cd(II) 10 ppm dengan variasi waktu kontak (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100 dan 120) menit pada pH optimum. Selanjutnya, campuran disaring dan filtrat dianalisis dengan spektroskopi analisis atom (AAS). Perlakuan di atas diulang kembali dengan mengganti $\text{SiO}_2\text{-TMPDT-Cd-Imp}$ dengan $\text{SiO}_2\text{-TMPDT}$. Selanjutnya, data digunakan untuk mempelajari kinetika adsorpsi dengan beberapa model: orde 1 (persamaan (1)), orde 2 (persamaan (2)), *pseudo* orde 1 (persamaan (3)) dan *pseudo* orde 2 (persamaan (4)).

$$\ln C_e = -k_1 \cdot t + \ln C_0 \quad (1)$$

$$\frac{1}{C_e} = \frac{1}{C_0} + k_2 t \quad (2)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_3}{2,302} t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_4 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

Keterangan:

C_e = konsentrasi A pada saat $t=t$

C_0 = konsentrasi A pada saat $t=0$

k = konstanta kinetika (menit⁻¹)

t = waktu (menit)

q_e = jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada saat kesetimbangan (mg/g)

q_t = jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada saat t (mg/g)

Nilai q_e dihitung dengan mencari $(C_0 - C_e)$ dikalikan volume larutan ion logam yang di adsorpsi dan dibagi berat adsorben yang digunakan.

Variasi Konsentrasi

Sebanyak 10 mg SiO₂-TMPDT-Cd-Imp diaduk dengan 10 mL larutan Cd(II) pada variasi konsentrasi (0, 5, 10, 20, 40, dan 60) ppm pada pH dan waktu kontak optimum. Selanjutnya, campuran disaring dan filtrat dianalisis dengan spektroskopi analisis atom (AAS). Perlakuan di atas diulang kembali dengan mengganti SiO₂-TMPDT-Cd-Imp dengan SiO₂-TMPDT. Selanjutnya, data digunakan untuk mempelajari model adsorpsi Langmuir (persamaan (5)) dan Freundlich (persamaan (6)).

$$\frac{[C_e]}{[q_e]} = \frac{1}{q_m K} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n \log \log C_e} \quad (6)$$

Keterangan:

K_F = konstanta freundlich

n = faktor heterogenitas

K = konstanta langmuir

q_m = kapasitas adsorpsi maksimum

C_e = konsentrasi larutan saat $t=t$ (mg/L)

Uji Selektivitas

Sebanyak 25 mL larutan biner (Cd-Co), (Cd-Pb) dan (Cd-Ni) dengan konsentrasi 10 ppm tiap masing masing logamnya dikondisikan pada pH optimum kemudian diaduk dengan 25 mg SiO₂-TMPDT-Cd-Imp selama waktu optimum. Selanjutnya, campuran disaring dan filtrat dianalisis dengan spektroskopi analisis atom (AAS). Perlakuan di atas diulang kembali dengan mengganti SiO₂-TMPDT-Cd-Imp dengan SiO₂-TMPDT. Selektivitas (K) yang ditunjukkan persamaan (7) (Madikizela *et al.*, 2016).

$$K = \frac{K_d(\text{analit})}{K_d(\text{kompetitor})}, \text{ dengan } K_d = \frac{(C_0 - C_1)m}{(C_1 \times V)} \quad (7)$$

Keterangan:

K_d = koefisien distribusi

K = koefisien selektivitas

V = volume larutan (L)

C_0 = konsentrasi awal larutan (mg/L)

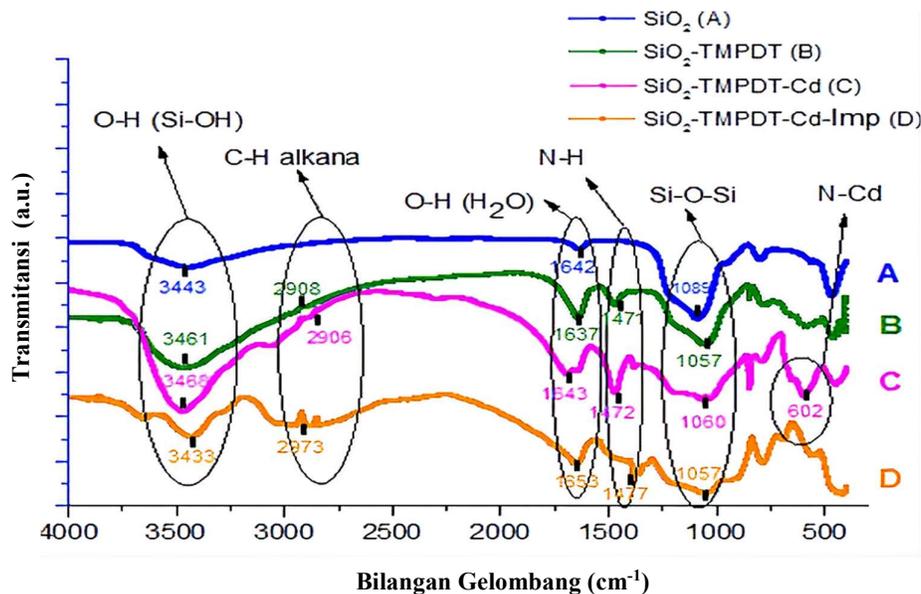
C_1 = konsentrasi setelah adsorpsi (mg/L)

m = massa adsorben (g)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi dengan *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

Analisis FTIR diperlukan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi yang terikat pada adsorben baik silika (SiO_2), SiO_2 termodifikasi TMPDT (SiO_2 -TMPDT), SiO_2 -TMPDT mengikat logam Cd (SiO_2 -TMPDT-Cd) dan material *imprinted ionic* Cd(II) (SiO_2 -TMPDT-Cd-Imp). Hasil karakterisasi FTIR keempat jenis adsorben tersebut ditampilkan dalam Gambar 1.



Gambar 1. Spektra FTIR adsorben SiO_2 (A), SiO_2 -TMPDT (B), SiO_2 -TMPDT- Cd (C), dan SiO_2 -TMPDT-Cd-Imp (D).

Gambar 1 Spektra SiO_2 (A) dan SiO_2 -TMPDT (B) memiliki kemiripan pola. Terikatnya TMPDT pada silika ditandai dengan munculnya serapan baru pada 2908 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur dari C-H alkana (Sastrohamidjojo, H., 1992). Selain itu, serapan baru bisa terlihat di 1471 cm^{-1} yang merupakan vibrasi tekuk gugus N-H. Pada spektra SiO_2 -TMPDT yang telah mengikat ion logam Cd(II) (SiO_2 -TMPDT-Cd) (C) ada sedikit perbedaan yaitu munculnya serapan baru di 602 cm^{-1} . Hal ini dimungkinkan terbentuknya ikatan antara atom N dari amina dengan ion Cd(II). Pada spektra dari SiO_2 -TMPDT-Cd-Imp (D) ditandai dengan hilangnya serapan di daerah 602 cm^{-1} dimungkinkan telah terlepas ion Cd(II) membentuk template pada SiO_2 -TMPDT-Cd-Imp.

Karakterisasi dengan *Surface Area Analyzer (SAA)*

Analisis dari SAA ini digunakan untuk melihat sifat material seperti luas permukaan, volume pori, dan jari jari pori di tunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Analisis Adsorben dengan SAA.

Material	Luas Permukaan Spesifik (m^2/g)	Volume Pori Total (cc/g)	Jari-jari Pori Rerata (Å)
$\text{SiO}_2^{(1)}$	285,56	0,66	38,35
SiO_2 -TMPDT	54,68	0,17	19,19
SiO_2 -TMPDT-Cd-Imp	12,67	0,02	18,78

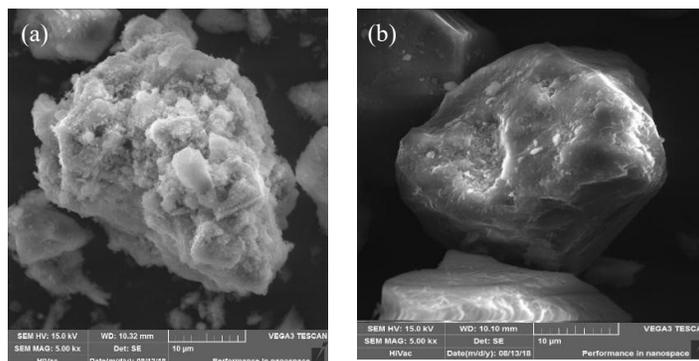
Ket: ⁽¹⁾ Sulastrri (2013)

Tabel 1 terlihat bahwa luas permukaan spesifik silika gel (SiO_2) berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Sulastrri (Sulastrri, 2013) yaitu sebesar $285,555\text{ m}^2/\text{g}$, volume pori total sebesar $0,661\text{ cc/g}$ dan jari-jari pori rerata sebesar $38,347\text{ Å}$. Apabila hasil ini dibandingkan dengan SiO_2 -TMPDT dan SiO_2 -TMPDT-Cd-Imp hasil sintesis tentunya sangat terlihat sekali perbedaannya. Luas permukaan pada silika gel jauh lebih besar daripada kedua adsorben tersebut begitu pula dengan volume pori total dan jari- jari pori reratanya, dikarenakan pada silika gel sendiri masih terdapat pori-pori yang kosong. Adanya senyawa organik aktif seperti TMPDT dapat menurunkan luas permukaan spesifik, volume pori total dan jari-jari pori rerata. Hal ini diduga karena pori-pori pada SiO_2 -

TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp telah tertutupi dengan TMPDT dan juga menandakan bahwa sebagian besar TMPDT telah terdistribusi pada gugus silika gel (Sulastris *et al.*, 2013).

Karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) – *Energy Dispersive X-Ray* (EDX)

Adsorben yang dianalisis menggunakan SEM adalah silika termodifikasi TMPDT (SiO₂-TMPDT) yang hasilnya dibandingkan dengan material *imprinted ionic* Cd(II) (SiO₂-TMPDT-Cd-Imp). Hasil analisis morfologi dari SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp secara berurutan ditunjukkan oleh Gambar 2.



Gambar 2. Pencitraan SEM dari SiO₂-TMPDT (a) dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp (b) dengan perbesaran 5000X, skala bar 10µm

Berdasarkan perbandingan diantara gambar (a) dan (b) tersebut, dapat teramati bahwa SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp menunjukkan bentuk morfologi yang tidak beraturan sebagaimana yang dilaporkan dari penelitian sebelumnya (Sakti *et al.*, 2013). Hal ini dimungkinkan karena proses pengikatan TMPDT pada silika terjadi pada fasa yang homogen. Silika, TMPDT, dan larutan ion Cd(II) dalam bentuk larutan selanjutnya terjadi proses sol-gel. Pembentukan gel yang tidak serentak menyebabkan bentuk morfologinya tidak beraturan.

Tabel 2. Hasil Analisis Unsur dari SiO₂, SiO₂-TMPDT, dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp dengan EDX.

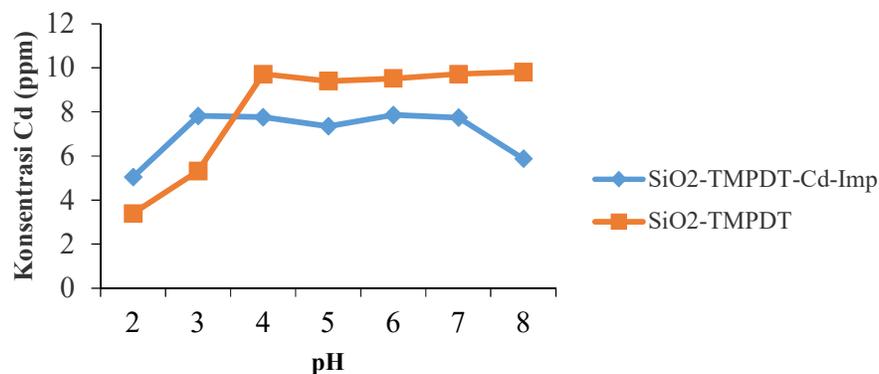
Material	Kandungan Unsur (% Wt)				
	Si	O	C	N	Cd
SiO ₂ ⁽²⁾	44,08	45,75	10,18	-	-
SiO ₂ -TMPDT	13,70	36,40	46,5	2,1	-
SiO ₂ -TMPDT-Cd-Imp	18,10	40,90	36,0	4,9	0,1

Ket: ⁽²⁾ Sulastris (2013)

Tabel 2 menyajikan komposisi unsur yang terdapat dalam silika gel (SiO₂) berdasarkan literatur, SiO₂-TMPDT, dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp hasil sintesis. Berdasarkan tabel tersebut, dapat teramati bahwa diantara ketiga adsorben tersebut yang tidak memiliki atom N hanyalah SiO₂. Adanya atom N sebesar 2,1% pada SiO₂-TMPDT dan 4,9% pada SiO₂-TMPDT-Cd-Imp menunjukkan keberhasilan senyawa *modifier* TMPDT terikat (termobilisasi) pada SiO₂. Hal ini juga diperkuat dengan peningkatan persentase atom C dari SiO₂ ke SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp.

Penentuan pH Optimum Adsorpsi

Nilai pH merupakan salah satu parameter terpenting dalam proses adsorpsi dan dapat mempengaruhi kesetimbangan kimia pada adsorbat maupun pada adsorben. Dalam variasi pH ini dimungkinkan terjadi ikatan kimia antara adsorben dengan adsorbat. Hasil adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 3. Gugus fungsi yang paling berperan penting di dalam SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp untuk mengikat ion Cd(II) adalah gugus fungsi NH dan NH₂. Atom N dari gugus tersebut memiliki sepasang elektron bebas (*lone pair electron*) yang dapat disumbangkan pada orbital kosong dari Cd(II).



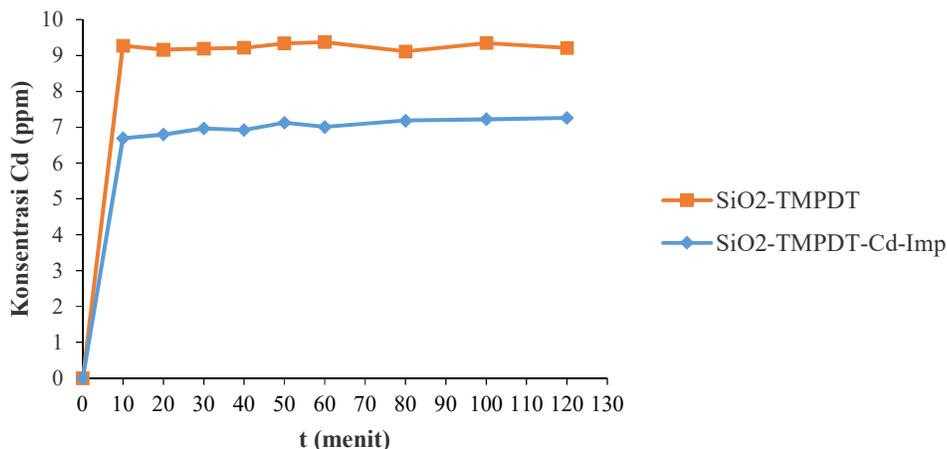
Gambar 3. Grafik penentuan pH optimum pada adsorpsi ion logam Cd(II) oleh SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp.

Gambar 3 menunjukkan pengaruh pH terhadap jumlah ion Cd(II) yang diadsorpsi. Pada pH yang rendah (2 dan 3), larutan HNO₃ yang ditambahkan dalam larutan ion logam Cd(II) cukup besar sehingga jumlah ion H⁺ dalam larutan semakin banyak dan menyebabkan permukaan adsorben dikelilingi oleh ion H⁺. Akibatnya, permukaan adsorben cenderung bermuatan positif sehingga akan mengalami tolak-menolak dengan ion logam Cd(II) yang bermuatan positif juga. Selain itu, banyaknya jumlah ion H⁺ dalam larutan menyebabkan gugus NH maupun NH₂ lebih memiliki kecenderungan untuk berikatan dengan ion H⁺ daripada dengan ion logam Cd(II) membentuk situs aktif baru NH₂⁺ dan NH₃⁺. Peristiwa ini disebut protonasi gugus fungsi.

Peningkatan pH selanjutnya dapat mengurangi jumlah ion H⁺ dalam sistem sehingga dapat meningkatkan kemampuan situs aktif (NH dan NH₂) untuk mengikat ion logam Cd(II). Hal ini dibuktikan dengan meningkatnya jumlah ion logam Cd(II) yang dapat teradsorpsi oleh SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp pada pH di atas 2 dan 3. Kondisi optimum adsorpsi ion logam Cd(II) oleh kedua adsorben terjadi pada pH 6. Pada pH ini kompetisi dengan ion H⁺ semakin kecil dan ion logam Cd(II) dalam larutan belum banyak yang mengendap.

Penentuan Waktu Kontak Optimum Adsorpsi

Penentuan waktu kontak optimum adsorpsi ion logam Cd(II) dilakukan pada variasi waktu kontak (0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, dan 120) menit pada pH optimumnya. Pada saat adsorpsi ion logam Cd(II) menggunakan adsorben SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp, pH larutan ion logam diatur pada pH 6. Hasil adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Grafik penentuan waktu kontak optimum adsorpsi ion logam Cd(II) oleh SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp.

Dari grafik tersebut dapat diketahui bahwa penyerapan ion logam Cd(II) oleh kedua adsorben baik SiO₂-TMPDT-Cd-Imp ataupun SiO₂-TMPDT optimum pada waktu kontak 10 menit. Pada kondisi tersebut sudah terjadi kesetimbangan, dimana laju adsorpsi sama dengan laju desorpsi.

Penentuan Kinetika Adsorpsi

Model kinetika adsorpsi didasarkan data variasi waktu menggunakan pendekatan model persamaan orde satu, orde dua, *pseudo* orde satu dan *pseudo* orde dua. Parameter kinetika adsorpsi ion logam Cd(II) meliputi R² dan k (konstanta laju adsorpsi) untuk SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp secara lengkap tersaji dalam Tabel 3.

Tabel 3. Parameter kinetika adsorpsi orde 1, orde 2, *pseudo* orde 1 dan *pseudo* orde 2 untuk SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp.

Model Kinetika	Parameter	SiO ₂ -TMPDT	SiO ₂ -TMPDT-Cd-Imp
Orde 1	k	0,01	0,01
	R ²	0,22	0,44
Orde 2	k	0,01	0,01
	R ²	0,20	0,72
<i>Pseudo</i> Orde 1	k	0,02	0,01
	R ²	0,12	0,21
<i>Pseudo</i> Orde 2	k	-9,74	0,11
	R ²	0,99	0,99

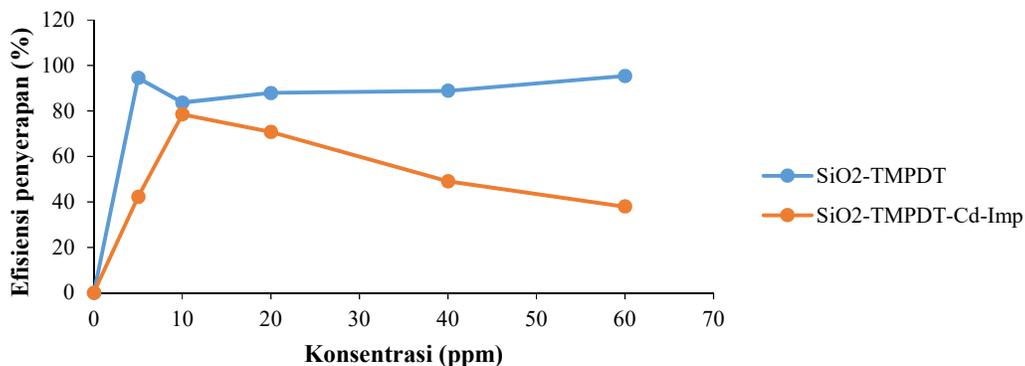
Tabel 3 di atas dapat dikatakan bahwa kinetika adsorpsi ion logam Cd(II) pada SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp mengikuti model kinetika *pseudo* orde 2. Model kinetika *pseudo* orde 2 menyatakan bahwa reaksi yang terjadi antara adsorben dengan adsorbat identik dengan reaksi kimia (Zafira, 2010). Pada proses adsorpsi ini cenderung dikontrol oleh mekanisme secara kimia. Nilai k (menit⁻¹) yang diperoleh menunjukkan kontanta kecepatan laju adsorpsi. Semakin besar nilai k yang diperoleh menunjukkan semakin cepat laju adsorpsinya. Selain melihat dari nilai koefisien determinasi (R²), penentuan model kinetika adsorpsi juga dapat didukung dengan nilai q_e yang diperoleh lewat persamaan dari regresi linier sederhana dan percobaan (*experiment*). Besarnya nilai q_e yang diperoleh menunjukkan jumlah adsorbat atau ion logam Cd(II) yang dapat terserap saat *equilibrium* atau keadaan dimana kesetimbangan telah tercapai. Nilai q_e perhitungan dicari menggunakan persamaan *pseudo* orde 1 (Persamaan (3)) dan *pseudo* orde 2 (Persamaan (4)). Nilai q_e hasil eksperimen (q_e_{eks}) diperoleh dari hasil eksperimen banyak yang terserap pada saat dicapai waktu kesetimbangan (t optimum). Berdasarkan Tabel 4, nilai q_e hasil perhitungan (q_e_{hitung}) dibandingkan q_e hasil eksperimen (q_e_{eks}) pada *pseudo* orde 1 untuk SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp nilainya sangat jauh, sedangkan untuk *pseudo* orde 2 nilainya hampir sama dengan demikian model kinetika yang sesuai untuk adsorpsi ion logam Cd(II) adalah *pseudo* orde 2 yang menunjukkan bahwa proses adsorpsi cenderung terjadi secara kimia (Hastuti *et al.*, 2020).

Tabel 4. Nilai q_e untuk SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp yang diperoleh dari hasil perhitungan dan percobaan

Material	Nilai q _e (mg/g)			
	<i>Pseudo</i> Orde 1		<i>Pseudo</i> Orde 2	
	q _e _{hitung}	q _e _{eks}	q _e _{hitung}	q _e _{eks}
SiO ₂ -TMPDT	0,78	9,27	9,25	9,27
SiO ₂ -TMPDT-Cd-Imp	1,76	6,69	7,29	6,69

Penentuan Konsentrasi Optimum Adsorpsi

Penentuan konsentrasi optimum adsorpsi ion logam Cd(II) dilakukan pada variasi konsentrasi (0, 5, 10, 20, 40, dan 60) ppm pada pH dan waktu kontak optimum. Hasil adsorpsi dapat dilihat pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik penentuan konsentrasi optimum pada adsorpsi ion logam Cd(II) oleh SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp.

Konsentrasi optimum penyerapan ion logam Cd(II) oleh SiO₂-TMPDT berlangsung pada 60 ppm sedangkan konsentrasi optimum penyerapan ion logam Cd(II) oleh SiO₂-TMPDT-Cd-Imp berlangsung pada konsentrasi yang lebih rendah yaitu 10 ppm. Hal ini di mungkinkan pada proses pembuatan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp, tidak semua Cd(II) terlepas membentuk template sehingga kemampuan adsorpsi (q_m) lebih rendah di dibandingkan dengan SiO₂-TMPDT seperti pada Tabel 5.

Penentuan Isoterm Adsorpsi

Jenis adsorpsi yang terjadi pada SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp terhadap ion logam Cd(II) menggunakan model isotermis adsorpsi Freundlich dan Langmuir. Isoterm adsorpsi Freundlich menjelaskan bahwa permukaan adsorben adalah heterogen sehingga penyerapan dapat berlangsung secara fisika membentuk lapisan *multilayer* (Kriswiyanti dan Danarto, 2007). Isoterm adsorpsi Langmuir berasumsi bahwa adsorben memiliki permukaan homogen sehingga adsorpsi dapat berlangsung secara kimia membentuk lapisan *monolayer* (P'erez-Martin *et al.*, 2007).

Hasil perbandingan nilai R^2 dari persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dan Langmuir beserta konstanta isotermal lainnya untuk SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp disajikan dalam Tabel 5.

Tabel 5. Perbandingan Nilai R^2 serta Konstanta Isotermal lainnya dari Persamaan Isoterm Adsorpsi Freundlich dan Langmuir.

Adsorben	Freundlich			Langmuir		
	R^2	n	K_F	R^2	q_m	K_L
SiO ₂ -TMPDT	0,72	1,24	11,11	0,80	25,90	0,78
SiO ₂ -TMPDT-Cd-Imp	0,63	1,62	2,77	0,29	19,16	0,11

Tabel 5 berdasarkan nilai R^2 bahwa isoterm adsorpsi untuk SiO₂-TMPDT cenderung mengikuti Langmuir, sedangkan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp cenderung mengikuti Freundlich. Kedua model isoterm tersebut tidak ada yang nilai R^2 mendekati 1, hal ini menunjukkan bahwa dalam proses adsorpsi melibatkan proses kimia dan proses fisika. Proses kimia terjadi pada saat interaksi antara Cd(II) dengan situs aktif gugus NH-pada adsorben sedangkan interaksi fisika terjadi antara Cd(II) melalui pori silika pada adsorben. K_F dan K_L adalah kontanta Freundlich dan Langmuir sedangkan q_m adalah kapasitas adsorpsi maksimum untuk isoterm Langmuir.

Selektivitas Adsorpsi terhadap Logam Bersaing

Selektivitas adsorpsi ion Cd(II) terhadap ion logam kompetitor (Co(II), Ni(II) dan Pb(II)) pada SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp ditunjukkan dalam Tabel 6. Tabel 6 jika dibandingkan selektivitas (K) untuk Cd-Co dan Cd-Ni pada SiO₂-TMPDT lebih besar dari SiO₂-TMPDT-Cd-Imp. Hal ini disebabkan pada SiO₂-TMPDT interaksi yang terjadi antara logam dan situs aktif lebih dipengaruhi sifat asam basa keras lunak pada logam dan situs aktif dari TMPDT. Pada SiO₂-TMPDT-Cd-Imp selain alasan diatas juga disebabkan ukuran ion dari logam, karena adanya template Cd(II) yang terbentuk. Fenomena ini terjadi karena ukuran jari-jari ion logam Co(II) dan

Ni(II) jauh lebih kecil apabila dibandingkan dengan Pb(II). Dengan demikian ion logam Co(II) dan Ni(II) akan mudah teradsorpsi dibandingkan Pb(II) yang mengakibatkan selektifitas (K) untuk Cd-Pb pada SiO₂-TMPDT lebih kecil dari SiO₂-TMPDT-Cd-Imp.

Tabel 6. Perbandingan Nilai Koefisien Selektifitas dari SiO₂-TMPDT dan SiO₂-TMPDT-Cd-Imp.

Adsorben	Koefisien selektifitas (K)		
	Cd-Co	Cd-Ni	Cd-Pb
SiO ₂ -TMPDT	9,12	25,34	0,92
SiO ₂ -TMPDT-Cd-Imp	1,78	2,91	8,65

KESIMPULAN

Hasil karakterisasi FTIR ditandai dengan munculnya vibrasi ulur dari C-H alkana pada 2908 cm⁻¹ dan vibrasi tekuk gugus N-H pada 1471 cm⁻¹. Selain itu, hasil karakterisasi dengan SEM-EDX ditemukan unsur C dan N. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi pengikatan TMPDT pada silika. Kondisi optimum adsorpsi ion logam Cd(II) oleh SiO₂-TMPDT-Cd-Imp terjadi pada pH 6, waktu kontak 10 menit dan konsentrasi awal sebesar 10 ppm. Berdasarkan data variasi waktu kontak, model kinetika adsorpsi ion logam Cd(II) pada SiO₂-TMPDT-Cd-Imp mengikuti *pseudo* orde 2. Proses adsorpsi ion Cd(II) pada SiO₂-TMPDT-Cd-Imp cenderung mengikuti isotherm Freundlich dengan nilai faktor heterogenitas (n) sebesar 1,617 dan konstanta Freundlich (K_F) sebesar 2,768. Kapasitas adsorpsi maksimum untuk Langmuir (q_m) sebesar 19,16 mg/g. Urutan selektifitas (K) ion logam Cd(II) terhadap ion logam lain pada SiO₂-TMPDT-Cd-Imp adalah Cd-Pb < Cd-Ni < Cd-Co.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Asheh, S., F., Banat, R., Al Omari and Duvjak, Z., 2000. Prediction of Binary Sorption Isotherm for The Sorption of Heavy Metal by Pine bark Using Single Isotherm Data. *Chemosphere* 41(5), 659–665. doi: 10.1016/S0045-6535(99)00497-X.
- Azmiyawati, C., 2004. Modifikasi Silika Gel dengan Gugus Sulfonat untuk Meningkatkan Kapasitas Adsorpsi Mg (II). *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi* 7(1), 10–16. doi: 10.14710/jksa.7.1.10-16.
- Djatmiko and Amaria., 2012. Modifikasi Silika Gel Sekam Padi dengan 8-Hidroksiquinolin sebagai Adsorben Ni(II) dalam Medium Air. *UNESA Journal of Chemistry* 1(2), 58–65.
- Gao, B., An, F., and Zhu, Y., 2007. Novel Surface Ionic Imprinting Materials Prepared Via Couple Grafting of Polymer and Ionic Imprinting on Surfaces of Silica Gel Particles. *Polymer* 48(2), 288–297. doi: 10.1016/j.polymer.2006.12.041.
- Hastuti, S., Nuryono, and Kuncaka, A., 2015. L-Arginine-Modified Silica For Adsorption Of Gold(III). *Indonesia Journal of Chemistry* 15(2), 108–115. doi: 10.22146/ijc.21203.
- Hastuti, S., Wahyuningsih, W., Martini, T., Fajariani, E.N., and Candraningrum, I.K., 2020. Synthesis of N¹- (3-trimethoxysilylpropyl)diethylentriamine modified silica (SiO₂(RHA)-TMPDT) for adsorption of gold(III). *AIP Conference Proceedings* 2237, 020047. doi: 10.1063/5.0008267.
- Kriswiyanti, E.A and Danarto, Y.C., 2007. Model Kesetimbangan Adsorpsi Cr Dengan Rumput Laut. *Ekulilibrium* 6(2), 47–52.
- Madikizela, L.M., Mdluli, P.S., and Chimuka, L., 2016. Experimental and Theoretical Study of Molecular Interactions between 2 - Vinyl Pyridine and Acidic Pharmaceuticals Used as Multi - Template Molecules in Molecularly Imprinted Polymer. *Reactive and Functional Polymer* 103, Doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2016.03.017.
- Quang, V.D., Jong, K.K., Pradib, S., Huu, T.D., and Talk, K., 2012. Preparation of Amino Functionalized Silica for Copper Removal from An Aqueous Solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18(1), 83–87. doi: 10.1016/j.jiec.2011.11.089.
- Sakti, S.C.W., Siswanta, D., and Nuryono., 2013. Adsorption of Gold (III) on Ionic Imprinted Amino-Silica Hybrid Prepared from Rice Hull Ash. *Pure and Applied Chemistry* 85(1), 211–213. doi: 10.1351/PAC-CON-12-01-02.
- Sastrohamidjojo, H. 1992. *Spektroskopi Inframerah*. Yogyakarta: Liberty.
- Selvi, K., Pattabhi, S., and Kardivelu, K., 2001. Removal of Cr (VI) from Aqueous Solution by Adsorption Onto Activated Carbon. *Bioresource Technology* 80(1), 87–89. doi: 10.1016/S0960-8524(01)00068-2.
- Sembiring, Z., Suharso, Regina, Faradila, and Murniyarti., 2008. Studi Proses Adsorpsi-Desorpsi Ion Logam Pb (II), Cu (II), dan Cd (II) terhadap pengaruh Waktu dan Konsentrasi pada Biomassa Nannochloropsis sp.

- yang terenkapsuli Aqua-Gel Silika dengan Metode Kontinyu. *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi-11*, 591–607.
- Sriyanti, Taslimah, Nuryono, and Narsito., 2005. Sintesis Bahan Hibrida Amino-Silika dari Abu Sekam Padi melalui Proses Sol-Gel. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi* 8(1), 1–8. doi: 10.14710/jksa.8.1.1-8.
- Sudjarwo, W. A. A. 2011. Teknik Imprinting Sol Gel dan Grafting dalam Pembuatan Hibrida Amino Silika untuk Adsorpsi Ion Logam Cd(II) dan Cr(VI). *Jurnal Atomik* 2(2), 221–226.
- Sulastri, Siti. 2013. Sintesis Silika termodifikasi Sulfonat dari Abu Sekam Padi melalui Proses Sol-Gel sebagai Penukar Kation Logam Berat dalam Larutan. *Laporan Akhir Penelitian Disertasi Doktor*. Universitas Negeri Yogyakarta.
- Zafira. 2010. *Studi Kemampuan Lumpur Alum untuk Menurunkan Konsentrasi Fluorida dalam Air Limbah Industri Pupuk*. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Zhang, N., Hu, B., and Huang, C., 2007. A New Ion Imprinted Silica Gel Sorbent for Online Selective Solid-Phase Extraction of Dysprosium (III) with Detection by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 597(1), 12–18. doi: 10.1016/j.aca.2007.06.045.
- Zhao, J., Han, B., Zhang, Y., and Wang, D., 2007. Synthesis of Zn(II) Ion-Imprinted Solid Phase Extraction Material and Its Analytical Application. *Analytica Chimica Acta* 603, 87–92. doi: 10.1016/j.aca.2007.09.024.