

## II. TINJAUAN PUSTAKA

### A. Adsorpsi

Adsorpsi merupakan proses akumulasi adsorbat pada permukaan adsorben yang disebabkan oleh gaya tarik antar molekul atau suatu akibat dari medan gaya pada permukaan padatan (adsorben) yang menarik molekul-molekul gas, uap atau cairan (Oscik, 1982). Sedangkan Alberty dan Daniel (1987) mendefinisikan adsorpsi sebagai fenomena yang terjadi pada permukaan.

Adsorpsi secara umum didefinisikan sebagai akumulasi sejumlah molekul, ion atau atom yang terjadi pada batas antara dua fasa. Adsorpsi menyangkut akumulasi atau pemusatan substansi adsorbat pada adsorben dan dalam hal ini dapat terjadi pada antar muka dua fasa. Fasa yang menyerap disebut adsorben dan fasa yang terserap disebut adsorbat. Kebanyakan adsorben adalah bahan-bahan yang memiliki pori karena berlangsung terutama pada dinding-dinding pori atau letak-letak tertentu didalam adsorben.

Gaya tarik-menarik dari suatu padatan dibedakan menjadi dua jenis yaitu gaya fisika dan gaya kimia yang masing-masing menghasilkan adsorpsi fisika (*physisorption*) dan adsorpsi kimia (*chemisorption*). Adsorpsi fisika adalah proses interaksi antara adsorben dengan adsorbat yang melibatkan gaya-gaya antar molekul seperti gaya van der Waals, sedangkan adsorpsi kimia terjadi

jika interaksi adsorben dan adsorbat melibatkan pembentukan ikatan kimia. Dalam proses adsorpsi melibatkan berbagai macam gaya yakni gaya van der Waals, gaya elektrostatik, ikatan hidrogen serta ikatan kovalen (Martell and Hancock, 1996).

Pada adsorpsi kimia terjadi pembentukan dan pemutusan ikatan, sehingga energi adsorpsinya berada pada kisaran yang sama dengan reaksi kimia. Ikatan antara adsorben dengan adsorbat cukup kuat sehingga tidak terjadi spesiasi, karena zat yang teradsorpsi menyatu dengan membentuk lapisan tunggal dan relatif reversibel. Batas minimal suatu adsorpsi dikategorikan sebagai kemisorpsi adalah memiliki harga energi adsorpsi sebesar 20,92 kJ/mol (Adamson, 1997). Energi yang menyertai adsorpsi kimia relatif tinggi yaitu berkisar 42-420 kJ/mol. Hal ini diperkuat oleh studi spektroskopi bahwa terjadi transfer elektron dan terbentuk ikatan kimia antara adsorben dan adsorbat.

Proses adsorpsi larutan secara teoritis umumnya berlangsung lebih lama dibandingkan proses adsorpsi pada gas, uap atau cairan murni (Shaw, 1983). Hal ini disebabkan pada adsorpsi larutan melibatkan persaingan antara komponen larutan dengan situs adsorpsi. Proses adsorpsi larutan dapat diperkirakan secara kualitatif dari polaritas adsorben dan komponen penyusun larutan. Kecenderungan adsorben polar lebih kuat menyerap adsorbat polar dibandingkan adsorbat non polar, demikian pula sebaliknya. Kelarutan adsorbat dalam pelarut merupakan faktor yang menentukan dalam proses adsorpsi, umumnya substansi hidrofilik sukar teradsorpsi dalam larutan encer.

Pada dasarnya, suatu adsorben harus memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi, yaitu memiliki pori-pori berdiameter kecil agar proses retensi partikel adsorbat oleh adsorben berlangsung lebih efektif. Secara spesifik, ukuran pori juga menentukan adsorpsi suatu senyawa tertentu dalam larutan. Jika ukuran pori adsorben semakin kecil maka kemampuan adsorpsinya semakin besar, dengan anggapan bahwa komponen yang teradsorpsi dapat memasuki rongga porinya. Jumlah adsorben yang makin banyak akan memberikan luas permukaan yang makin besar bagi adsorbat untuk terdesorpsi. Selain itu makin banyak jumlah adsorben juga akan memberi kesempatan kontak yang makin besar dengan molekul-molekul adsorbat (Sembodo, 2006).

### **B. Adsorpsi Ion Timbal (Pb(II))**

Kemampuan ion Pb untuk berinteraksi membentuk senyawa kompleks dengan ligan bergantung pada polaritasnya, semakin tinggi daya polarisasi cenderung akan lebih disenangi oleh ligan. Hal ini dikarenakan pusat kerapatan bermuatan positif sehingga menghasilkan interaksi yang kuat. Interaksi antara ion Pb(II) atau ion logam lainnya dengan adsorben dalam proses adsorpsi salah satunya adalah dipengaruhi oleh sifat logam dan ligan. Berdasarkan teori asam basa keras dan lunak (*HSAB / Hard Soft Acid and Bases*), suatu asam keras akan lebih menyukai basa keras, sedangkan asam lunak akan lebih menyukai basa lunak (Pearson, 1968).

Studi mekanisme untuk mengetahui jenis interaksi yang terjadi antara ion Pb(II) dengan adsorben dapat dilakukan dengan mengelusidasi ion logam yang teradsorpsi menggunakan beberapa jenis larutan sesuai dengan

kemampuannya dalam mengelusidasi ion Pb(II). Air dapat digunakan untuk mengelusi ion Pb(II) yang terjerat dalam rongga, kalium nitrat dapat untuk mengelusidasi ion yang terikat ionik lemah dan kuat, sedangkan hidrosiamonium klorida dan natrium etilendiamin untuk mengelusidasi ion yang berikatan hidrogen dan berikatan secara kovalen koordinat.

Proses elusi (desorpsi) yang menunjukkan mekanisme adsorpsi dari interaksi kation Pb(II) dengan adsorben yang terjadi pada sejumlah sisi aktif melalui suatu mekanisme. Interaksi antara ion Pb(II) dengan silika gel dan senyawa hibrida organo-silika berlangsung melalui berbagai mekanisme, bergantung pada sifat gugus fungsional pada silika gel dan hibrida organo-silika.

Menurut Martell dan Hancock (1996), adsorpsi dapat terjadi melalui beberapa mekanisme:

1. Mekanisme pemerangkapan

Silika gel maupun senyawa hibrida organo-silika merupakan adsorben yang berpori sehingga dimungkinkan untuk mengadsorpsi ion logam dengan menjebakannya dalam pori-pori. Mekanisme ini akan terjadi apabila ukuran pori dari adsorben lebih besar daripada ukuran ion yang akan diadsorpsi.

2. Mekanisme pertukaran ion

Mekanisme pertukaran ion dapat ditinjau dari nilai elektronegatifitas pada adsorben. Pada silika gel terdapat gugus silanol (Si-OH) dan gugus siloksan (Si-O-Si) yang diperkirakan berperan dalam proses adsorpsi ion logam.

Elektronegatifitas atom H, O, Si, berturut-turut sebesar 2,2; 3,44; 1,9. Dilihat

dari selisih nilai elektronegatifitas dari masing-masing atom, maka ikatan pada gugus silanol lebih bersifat ionik dibandingkan ikatan pada gugus silokson yang cenderung lebih bersifat kovalen. Akibatnya, atom H pada gugus silanol akan lepas dan tergantikan oleh ion logam yang bersifat elektropositif. Interaksi tersebut yang memungkinkan terjadinya adsorpsi ion logam melalui mekanisme pertukaran ion.

### 3. Pembentukan Ikatan Hidrogen

Dalam medium air, ion Pb(II) akan membentuk kompleks akuo oktahedral  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Ikatan hidrogen dapat terjadi antara oksigen dari gugus  $\text{H}_2\text{O}$  dalam kompleks oktahedral dengan gugus aktif siloksan dan silanol pada silika gel maupun gugus aktif pada hibrida organo-silika.

### 4. Pembentukan kompleks

Adsorpsi ion Pb(II) pada silika gel maupun hibrida organo-silika dapat terjadi melalui pembentukan kompleks antara gugus aktif adsorben sebagai ligan dengan ion Pb(II) sebagai atom pusat. Berdasarkan teori *HSAB*, ion Pb(II) merupakan golongan asam menengah, kemudian akan bereaksi dengan adsorben yang bersifat basa keras, menengah atau lunak yang memiliki gugus aktif dan membentuk suatu kompleks.

## C. Parameter Adsorpsi

### 1. Kapasitas Adsorpsi

Kinetika kimia mencakup suatu pembahasan tentang kecepatan (laju) reaksi dan bagaimana proses reaksi berlangsung. Definisi tentang laju reaksi adalah

suatu perubahan konsentrasi pereaksi maupun produk dalam satuan waktu (Keenan,1984). Orde reaksi merupakan bagian dari persamaan laju reaksi. Orde reaksi terhadap suatu komponen menurut Atkins (1999) merupakan pangkat dari konsentrasi komponen itu, dalam persamaan laju reaksi.

### 1.1 Isoterm Adsorpsi Langmuir

Model kinetika adsorpsi Langmuir ini berdasarkan pada asumsi sebagai berikut: laju adsorpsi akan bergantung pada faktor ukuran dan struktur molekul adsorbat, sifat pelarut dan porositas adsorben, situs pada permukaan yang homogen dan adsorpsi terjadi secara monolayer. Proses adsorpsi heterogen memiliki dua tahap, yaitu : (a) perpindahan adsorbat dari fasa larutan ke permukaan adsorben dan (b) adsorpsi pada permukaan adsorben. Tahap pertama akan bergantung pada sifat pelarut dan adsorbat yang terkontrol (Oscik,1982).

Bagian yang terpenting dalam proses adsorpsi yaitu situs yang dimiliki oleh adsorben yang terletak pada permukaan, akan tetapi jumlah situs-situs ini akan berkurang jika permukaan yang tertutup semakin bertambah (Husin and Rosnelly, 2005). Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir tersebut dapat ditulis dalam bentuk persamaan linier :

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

Dimana  $C$  adalah konsentrasi kesetimbangan,  $m$  adalah jumlah zat yang teradsorpsi per gram adsorben,  $b$  adalah kapasitas adsorpsi dan  $K$  adalah

tetapan kesetimbangan adsorpsi. Dari kurva linier hubungan antara  $C/m$  versus  $C$  maka dapat ditentukan nilai  $b$  dari kemiringan (slop) dan  $K$  dari intersep kurva. Energi adsorpsi ( $E_{ads}$ ) yang didefinisikan sebagai energi yang dihasilkan apabila satu mol ion logam teradsorpsi dalam adsorben dan nilainya ekuivalen dengan nilai negatif dari perubahan energi Gibbs standar,  $\Delta G^0$  dapat dihitung menggunakan persamaan :

$$E = -\Delta G^0_{ads} = RT \ln K \quad (2)$$

Dengan  $R$  adalah tetapan gas umum (8,314 J/mol K),  $T$  adalah temperatur (K) dan  $K$  adalah konstanta kesetimbangan yang diperoleh dari persamaan Langmuir, sehingga energi total adsorpsi  $E$  harganya sama dengan negatif energi bebas Gibbs (Oscik, 1982).

## 1.2 Isoterm Adsorpsi Freundlich

Model isoterm Freundlich menjelaskan bahwa proses adsorpsi pada bagian permukaan adalah heterogen dimana tidak semua permukaan adsorben mempunyai daya adsorpsi. Model isoterm Freundlich menunjukkan lapisan adsorbat yang terbentuk pada permukaan adsorben adalah *multilayer*. Hal tersebut berkaitan dengan ciri-ciri dari adsorpsi secara fisika dimana adsorpsi dapat terjadi pada banyak lapisan (multilayer) (Husin and Rosnelly, 2005). Bentuk persamaan Freundlich adalah sebagai berikut :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Dimana  $q_e$  adalah jumlah adsorbat yang terserap tiap satuan berat adsorben (mg/g),  $C_e$  adalah konsentrasi setimbang adsorbat dalam fase larutan (mg/L),

$K_f$  dan  $n$  adalah konstanta empiris yang tergantung pada sifat padatan, adsorben dan suhu (Soeprijanto *et al.*, 2006). Penentuan konstanta  $K_f$  dan  $n$  dapat dilakukan dengan linierisasi persamaan (3) :

$$\log (q_e) = \log (K_f) + \frac{1}{n} \log (C_e) \quad (4)$$

$K_f$  dan  $n$  dapat dicari dengan membuat kurva  $\ln(q_e)$  berbanding  $\ln(C_e)$ .  $K_f$  didapat dari titik potong dengan sumbu tegak dan  $n$  dari tangen arah garis lurus yang terbentuk. Koefisien  $K_f$  sering dikaitkan dengan kapasitas adsorpsi adsorben sehingga mencerminkan jumlah rongga dalam adsorben tersebut (Singh and Alloway, 2006).

### 1.3 Kinetika pseudo orde 1 dan orde 2

Analisa kinetika didasarkan pada kinetika reaksi terutama pseudo orde pertama atau mekanisme pseudo pertama bertingkat. Untuk meneliti mekanisme adsorpsi, konstanta kecepatan reaksi sorpsi kimia untuk ion-ion logam, digunakan persamaan sistem pseudo orde pertama oleh Lagergren dan mekanisme pseudo orde kedua (Buhani *et al.*, 2010). Persamaan ini digunakan untuk menguji data percobaan dari konsentrasi awal, suhu dan berat ion-ion logam dalam larutan pada pH 6 (Zhang *et al.*, 1998).

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e^2 k_2 t} \quad (7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2 t} + \frac{t}{q_e} \quad (8)$$

Dengan  $q_e$  adalah jumlah ion logam divalen yang teradsorpsi (mg/g) pada waktu keseimbangan,  $q_t$  adalah jumlah ion logam divalent yang teradsorpsi pada waktu  $t$  (menit),  $k_1$  dan  $k_2$  adalah konstanta kecepatan adsorpsi orde 1 dan orde 2 (menit<sup>-1</sup>).

## 2. Selektivitas Adsorpsi

Selektivitas adsorpsi merupakan kemampuan suatu adsorben untuk menyerap adsorbatnya. Selektivitas adsorpsi pada adsorben HAS (Hibrida Amino Silika) dan HMS (Hibrida Merkaptosilika) dipelajari dengan melakukan kompetisi adsorpsi ion Pb(II) terhadap pasangannya dengan ion Cd(II), Ni(II), Zn(II), dan Cu(II) dalam larutan. Ion-ion logam tersebut dipilih berdasarkan perbedaan jari-jari ionik dan perbedaan keasaman ion-ion logamnya (Buhani *et al.*, 2010).

Untuk menentukan jumlah logam teradsorpsi, rasio distribusi dan koefisien selektivitas pada proses adsorpsi ion logam terhadap adsorben hibrida amino silika dan merkaptosilika dapat digunakan persamaan berikut :

$$Q = (C_o - C_a)V/W \quad (9)$$

$$D = Q/C_a$$

$$\%A = (C_o - C_a)/C_o \times 100$$

$$\alpha = DM_1/DM_2$$

Dimana  $Q$  menyatakan jumlah logam teradsorpsi (mg/g),  $C_o$  dan  $C_a$  menyatakan konsentrasi awal dan kesetimbangan dari ion logam (mmol/L),  $W$

adalah massa adsorben (g), V adalah volume larutan ion logam (L), A (%) persentasi adsorpsi, D adalah rasio distribusi (mL/g), dan  $\alpha$  adalah koefisien selektivitas (Buhani *et al.*, 2009).

#### **D. Silika Gel**

Silika gel merupakan silika amorf yang tersusun dari tetrahedral  $\text{SiO}_4$  yang tersusun secara tidak beraturan dan beragregasi membentuk kerangka tiga dimensi yang terbentuk karena kondensasi asam ortosilikat (Oscik, 1982). Struktur satuan mineral silika pada dasarnya mengandung kation  $\text{Si}^{4+}$  yang terkoordinasi secara tetrahedral dengan anion  $\text{O}^{2-}$ . Rumus kimia silika gel secara umum adalah  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Silika gel memiliki sifat permukaan yang kompleks, gugus hidroksil yang tersebar tak berurutan dan masing-masing gugus terhidrasi dengan satu atau beberapa molekul air. Meskipun gugus silakson juga terdapat pada permukaan silika gel, namun adsorpsi spesifik pada material ini lebih tergantung pada gugus hidroksil (Oscik, 1982). Gugus hidroksil menempel kuat pada permukaan silika gel sehingga permukaan ini lebih didominasi asam Bronsted. Adanya situs asam Bronsted pada permukaan menggunakan berbagai jenis gugus organik agar memiliki afinitas terhadap adsorbat tertentu (Shriver *et al.*, 1990).

Silika gel merupakan salah satu adsorben yang paling sering digunakan dalam proses adsorpsi. Hal ini disebabkan oleh mudahnya silika diproduksi dan sifat permukaan (struktur geometri pori dan sifat kimia pada permukaan) yang dapat dengan mudah dimodifikasi (Fahmiati, 2004). Silika gel banyak

digunakan karena mempunyai beberapa kelebihan antara lain sangat inert, hidrofilik dan biaya sintesis yang cukup rendah. Di samping itu, bahan ini mempunyai kestabilan termal dan mekanik cukup tinggi, relatif tidak mengembang dalam pelarut organik jika dibandingkan dengan padatan polimer organik.

Kelemahan penggunaan silika gel adalah rendahnya selektivitas dan efektivitas permukaan dalam berinteraksi dengan logam berat sehingga silika gel tidak mampu berfungsi sebagai adsorben yang efektif untuk logam berat. Hal ini terjadi karena situs aktif yang ada hanya berupa gugus silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si). Akan tetapi kekurangan ini dapat diatasi dengan memodifikasi permukaan dengan menggunakan situs aktif yang sesuai untuk mengadsorpsi ion logam berat yang dikehendaki. Silika yang belum dimodifikasi terlebih dahulu dilaporkan dapat mengadsorpsi ion-ion logam berat seperti  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , dan  $\text{Fe}^{3+}$  (Nuzula, 2004).

#### **E. Modifikasi Permukaan Silika Gel**

Modifikasi permukaan silika gel berhubungan dengan keseluruhan proses yang bertujuan untuk mengubah komposisi permukaan. Modifikasi akan mempengaruhi secara signifikan proses adsorpsi. Silika gel dapat digunakan langsung sebagai adsorben. Akan tetapi, untuk sebagian ion logam interaksinya dengan permukaan silika gel lemah. Hal ini dikarenakan keasaman gugus silanol dan sifat donor dari permukaan atom oksigen yang lemah (Tokman *et al.*, 2003).

Menurut Jal *et al.* (2004), berdasarkan jenis senyawa yang digunakan, modifikasi permukaan silika gel dapat dibedakan menjadi 2 jenis yaitu fungsionalisasi organik dimana agen pemodifikasi berupa gugus organik dan fungsionalisasi anorganik dimana gugus pemodifikasi dapat berupa senyawa organometalik atau oksida logam. Agen pemodifikasi dapat berinteraksi dengan silika gel melalui interaksi fisik dan kimiawi. Permukaan silika gel dapat dimodifikasi secara fisika dengan tujuan untuk mengubah perbandingan konsentrasi gugus silanol dan silakson atau secara kimia yang bertujuan untuk mengubah karakteristik kimia permukaan silika gel.

***Modifikasi secara fisik.*** Modifikasi secara fisik dilakukan dengan penempelan secara fisik ligan pada padatan adsorben melalui impregnasi. Terada (1983) melaporkan bahwa 2-merkaptobenzimidazol (MBI) yang diimpregasikan pada padatan pendukung silika gel, karbon aktif dan politrifluorokloroetilen menggunakan bahan-bahan impregnan 2,5-dimerkapto-1,3,4-tiadizol (DMT), 2-merkaptobenzotiazol (MBT) dan 2-merkaptobenzimidazol (MBI) dapat digunakan untuk prekonsentrasi ion-ion logam pelarut air. Imobilisasi gugus tiol pada permukaan zeolit alam untuk adsorpsi Cu(II) dan Cd(II) juga telah dilakukan oleh Sriyanti *et al.* (2001) dan memberikan hasil rendah karena ligan kurang stabil dan dapat lepas kembali.

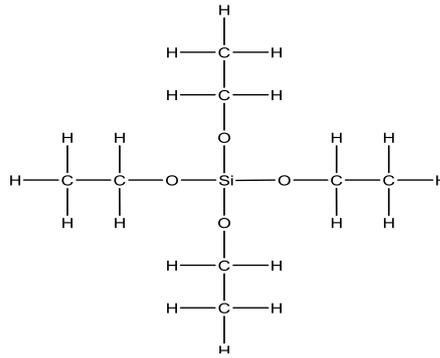
***Modifikasi secara kimia.*** Modifikasi ini dapat dilakukan dengan dua teknik, yaitu: imobilisasi reagen silan dan proses sol-gel. Teknik konvensional untuk memodifikasi permukaan silika gel dilakukan dengan mengembangkan reaksi antara gugus silanol dengan reagen silan yang berfungsi sebagai prekursor untuk imobilisasi molekul organik. Pada umumnya, reagen silan bereaksi

dengan permukaan gugus silanol dalam suatu langkah sehingga memungkinkan pengikatan gugus fungsional terminal yang diinginkan pada permukaan (Jal *et al.*, 2004).

Dalam suatu studi adsorpsi silika gel digunakan sebagai padatan pendukung yang diimpregnasikan dengan 2-merkaptobenzotiazol (MBT) atau 2-merkaptobenzimidazol (MBI), Terada *et al.* (1983) melaporkan bahwa adsorben ini sangat efektif mengadsorpsi Cu(II) dalam medium air. Lessi *et al.* (1996) kemudian memodifikasi permukaan silika gel dengan DMT dan menghasilkan adsorben yang sangat stabil dalam etanol dan digunakan untuk mengadsorpsi Hg(II), Pb(II), Fe(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II) dan Co(II) dalam etanol. Adsorben tersebut selanjutnya digunakan untuk pemisahan campuran biner ion-ion logam dalam etanol.

#### **F. Proses Sol-gel**

Sol-gel adalah suatu suspensi koloid dari partikel silika yang digelkan ke bentuk padatan. Sol adalah suspensi dari partikel koloid pada suatu cairan atau larutan molekul polimer (Rahaman, 1995). Didalam sol ini terdapat terlarut partikel halus dari senyawa hidroksida atau senyawa oksida logam. Proses tersebut kemudian dilanjutkan dengan proses gelasi dari sol tersebut untuk membentuk jaringan dalam suatu fasa cair yang kontinu, sehingga terbentuk gel (Sopyan *et al.*, 1997).



Gambar 1. Tetraetilortosilikat (TEOS)

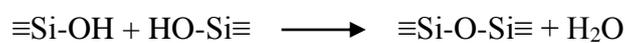
Pada proses sol-gel, bahan dasar yang digunakan untuk membentuk sol dapat berupa logam alkoksida seperti TEOS. Rumus kimia dari TEOS adalah  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

TEOS mudah terhidrolisis oleh air dan mudah digantikan oleh grup OH. Selanjutnya silanol (Si-OH) direaksikan antara keduanya atau direaksikan dengan grup alkoksida non hidrolisis untuk membentuk ikatan *siloxane* (Si-O-Si) dan mulailah terbentuk jaringan silika. Reaksi tersebut dapat dilihat dari persamaan (Prassas, 2002):

Hidrolisis

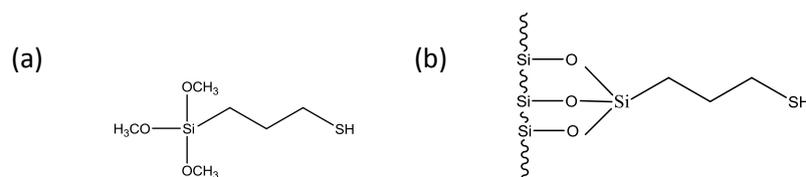


Polikondensasi



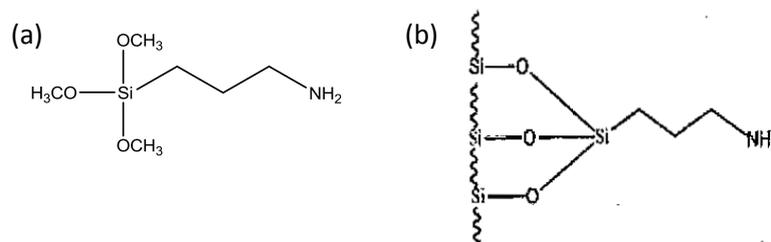
Jaringan silika amorf 3 dimensi (3D) dapat terbentuk pada temperatur ruang. Viskositas larutan secara kontinu meningkat dimana pada saat itu larutan akan menjadi gel. Parameter yang berpengaruh pada reaksi ini adalah pH, kandungan air, konsentrasi, temperatur dan pengeringan (Prassas, 2002).

Proses sol-gel telah banyak dikembangkan terutama untuk pembuatan hibrida, kombinasi oksida anorganik (terutama silika) dengan alkoksisilan dan digunakan sebagai adsorben. Adsorben hibrida amino silika dan hibrida merkapto silika merupakan adsorben yang efektif seperti yang telah dilakukan oleh Arakaki dan Airoidi (2000) dengan memodifikasi permukaan silika gel dengan cara mengikat gugus aktif merkapto (-SH) dari senyawa penghubung 3-merkaptopropiltrimetoksisilan (3-MPTMS) yang diikuti pengikatan etilenimin(etn) menghasilkan padatan terimobilisasi yang stabil dan mampu mengekstrak  $\text{Cu}^{2+}$  pada medium air.



Gambar 2. A) 3-MPTMS dan B) HMS (Sumber : Buhani *et al.*, 2009)

Sriyanti *et al.* (2005) membuat adsorben hibrida amino silika dari natrium silikat dan 3-aminopropiltrimetoksisilan (3-APTMS) menggunakan proses sol gel. Hasil yang diperoleh adalah kapasitas adsorpsinya meningkat pada pH gelasi 7.



Gambar 3. (a) 3-APTMS dan (b) HAS (Sumber : Buhani *et al.*, 2009)

## **G. Teknik Pencetakan Polimer**

Pencetakan polimer merupakan metode yang banyak digunakan dalam proses adsorpsi suatu larutan, karena metode ini diketahui dapat meningkatkan kapasitas dan selektifitas adsorpsi melalui pencetakan dari polimer (Erzoz *et al.*, 2004; Buhani *et al.*, 2009). Terdapat dua metode pencetakan polimer, yaitu molekul tercetak polimer dan ion tercetak polimer. kedua metode ini tidak jauh berbeda, hanya saja metode ion tercetak polimer menggunakan ion logam sedangkan molekul tercetak polimer menggunakan molekul sebagai cetakan. Namun pada ion tercetak polimer masih tetap menggunakan sifat dari molekul tercetak polimer (Bae *et al.*, 1999).

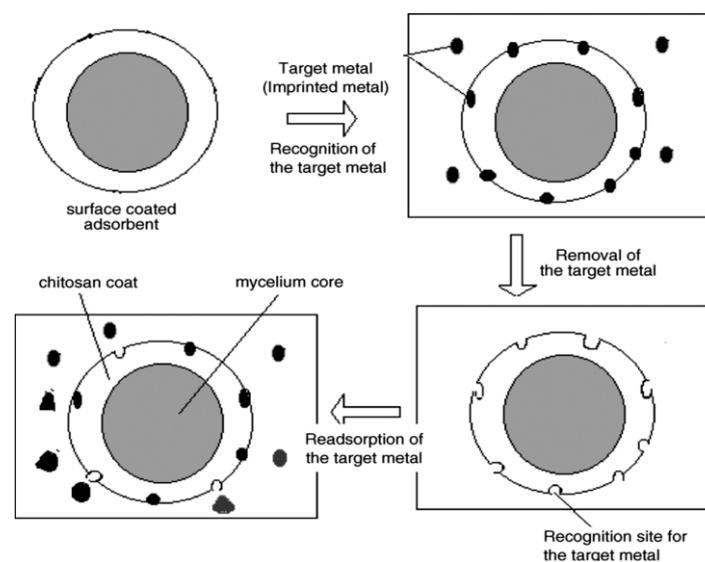
### **1. Teknik Pencetakan Molekuler**

Teknik pencetakan molekuler adalah metode yang dibuat untuk membentuk suatu sisi aktif yang selektif terhadap molekul target melalui sintesis polimer dengan membuat suatu cetakan (Selligren, 2001; Cormack and Ellorza, 2004). Pencetakan molekuler dapat ditemukan dalam berbagai hasil, seperti kromatografi cair (Kempe and Mosbach, 1995; Nicholls *et al.*, 1995; Tamayo *et al.*, 2005), elektrokromatografi kapilar (Schweitz *et al.*, 2001), dan ekstraksi fase padat (Olsen *et al.*, 1998). Schirmer dan Meisel (2008) melakukan sintesis dan evaluasi teknik pencetakan molekuler terhadap afinitas untuk polipeptida nisin dan dihasilkan cetakan polimer yang memiliki afinitas yang kuat, karena menghasilkan interaksi ion yang selektif.

## 2. Teknik Pencetakan Ion

Teknik pencetakan ion bertujuan untuk mendapatkan adsorben yang selektif terhadap ion logam yang diinginkan. Teknik pencetakan ionik dapat meningkatkan selektivitas karena ion logam berperan sebagai cetakan yang terbentuk dari polimer yang akan mencetak ion logam tersebut (Erzoz *et al.*, 2004; Buhani *et al.*, 2006). Jadi, ion cetakan akan dilepas dari matriks polimer sehingga akan menyisakan hasil cetakan yang akan sangat selektif terhadap ion yang dicetak. Selain itu, metode pencetakan ini relatif murah dan senyawanya stabil pada suhu kamar untuk waktu yang cukup lama.

Teknik pencetakan ion memiliki keuntungan yang lebih besar dibandingkan teknik pencetakan molekuler dilihat dari penyiapannya yang simpel dan tingkat selektivitasnya yang sangat sesuai. Kenyataannya, kegunaan teknik pencetakan ionik sangat meyakinkan dalam pre-konsentrasi ekstraksi fasa-padat karena dapat digunakan pada konsentrasi analit yang rendah atau untuk pemisahan ion yang berikatan atau matriks kompleks.



Gambar 4. Skema ilustrasi permukaan adsorben tercetak ion (Su *et al.*, 2007).

Jadi, ion tercetak polimer untuk ekstraksi fasa-padat aplikasinya sangatlah cepat berkembang sebagai teknologi pencetakan ion (Daniel *et al.*, 2005).

Buhani *et al.* (2009) membuat material merkapto-silika tercetak ionik menggunakan proses sol-gel untuk digunakan sebagai adsorben yang selektif terhadap logam kadmium dan dibandingkan dengan yang tidak tercetak polimer. Hasilnya, teknik pencetakan ionik akan menghasilkan material yang selektif terhadap logam kadmium dan berbeda tingkat selektifnya dibandingkan dengan yang tidak tercetak.

## **H. Karakterisasi**

### **1. *Scanning Electron Microscopy (SEM) dan Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDX)***

Untuk melakukan karakterisasi material yang heterogen pada permukaan bahan pada skala mikrometer atau bahkan submikrometer serta menentukan komposisi unsur sampel secara kualitatif maupun kuantitatif dapat dilakukan dengan menggunakan satu perangkat alat SEM yang dirangkaikan dengan EDX. Pada SEM dapat diamati karakteristik bentuk, struktur, serta distribusi pori pada permukaan bahan, sedangkan komposisi serta kadar unsur yang terkandung dalam sampel dapat dianalisis dengan menggunakan EDX.

Karakterisasi menggunakan SEM-EDX dilakukan melalui adsorpsi isoteremis gas oleh padatan sampel. Jumlah molekul gas yang diadsorpsi pada permukaan luar padatan sampel sangat sedikit dibandingkan dengan yang diadsorpsi oleh porinya (Goldstein *et al.*, 1981).

Prinsip kerja SEM, dengan cara mengalirkan arus pada kawat filamen tersebut dan perlakuan pemanasan, sehingga dihasilkan elektron. Elektron tersebut dikumpulkan dengan tegangan tinggi dan berkas elektron difokuskan dengan sederetan lensa elektromagnetik. Ketika berkas elektron mengenai target, informasi dikumpulkan melalui tabung sinar katoda yang mengatur intensitasnya. Setiap jumlah sinar yang dihasilkan dari tabung sinar katoda dihubungkan dengan jumlah target, jika terkena berkas elektron berenergi tinggi dan menembus permukaan target, elektron kehilangan energi, karena terjadi ionisasi atom dari cuplikan padatan. Elektron bebas ini tersebar keluar dari aliran sinar utama, sehingga tercipta lebih banyak elektron bebas, dengan demikian energinya habis lalu melepaskan diri dari target. Elektron ini kemudian dialirkan ke unit demagnifikasi dan dideteksi oleh detektor dan selanjutnya dicatat sebagai suatu foto (Wagiyo dan Handayani, 1997).

Pada EDX analisis kualitatif dilakukan dengan cara menentukan energi dari puncak yang ada dalam spektrum dan membandingkan dengan tabel energi emisi sinar-x dari unsur-unsur yang sudah diketahui. Analisa kuantitatif tidak hanya menjawab unsur apa yang ada dalam sampel tetapi juga konsentrasi unsur tersebut. Untuk melakukan analisa kuantitatif maka perlu dilakukan beberapa proses antara lain meniadakan *background*, *dekonvolusi peak* yang bertumpang tindih dan menghitung konsentrasi unsur (Larry, 2001).

## **2. Spektrofotometer IR**

Energi sinar infra red atau infra merah akan berkaitan dengan energi vibrasi molekul. Molekul akan dieksitasi sesuai dengan panjang gelombang yang

diserapnya. Vibrasi ulur dan tekuk adalah cara vibrasi yang dapat diekstitasi oleh sinar dengan bilangan gelombang (jumlah gelombang per satuan panjang) dalam rentang  $1200\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Hampir semua gugus fungsi organik memiliki bilangan gelombang serapan khas di daerah tertentu. Jadi daerah ini disebut daerah gugus fungsi dan absorpsinya disebut absorpsi khas.

Analisis menggunakan spektrofotometer IR digunakan sebagai indikasi kualitatif keberhasilan dalam suatu sintesis. Untuk mengetahui keberhasilan sintesis suatu material seperti HMS atau HAS dapat dilihat dari spektra yang dihasilkan. Pita serapan HMS atau HAS pada bilangan gelombang disekitar  $3448,5\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi ulur gugus  $\text{-OH}$  dari Si-OH dan pita serapan pada bilangan gelombang disekitar  $918,1\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan vibrasi ulur Si-O dari Si-OH. Menurut Wiliam dan Fleming pada Taslimah pada Mujiyanti (2005), gugus  $\text{-SH}$  menghasilkan pita serapan yang lemah pada spektra IR, lebih lemah dari gugus  $\text{-OH}$ . Vibrasi dari gugus  $\text{-SH}$  muncul pada bilangan gelombang sekitar  $2600\text{-}2450\text{ cm}^{-1}$  (Mujiyanti, 2005). Serapan pada bilangan gelombang  $3290,3\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi ulur simetris dari alifatik primer, serapan  $2966,3\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan vibrasi ulur dari rantai alifatik  $\text{-C-H}$ , didukung dengan vibrasi bengkok simetris dari  $\text{-CH}_2\text{-}$  yang muncul pada serapan  $1473,5\text{ cm}^{-1}$ . Serapan yang muncul sekitar  $1542,9\text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi bengkok simetris dari  $\text{-N-H}$  (Silverstein *et al.*, 1991).

### **3. Spektrofotometer Serapan Atom (SSA)**

Metode analisis dengan SSA didasarkan pada penyerapan energi cahaya oleh atom-atom netral suatu unsur yang berada dalam keadaan gas. Penyerapan cahaya oleh atom bersifat karakteristik karena tiap atom hanya menyerap

cahaya pada panjang gelombang tertentu yang energinya sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron-elektron dari atom yang bersangkutan di tingkat yang lebih tinggi, sedangkan energi transisi untuk masing-masing unsur adalah sangat khas. Metode ini sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi rendah. Teknik ini mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan dengan metode spektroskopi emisi konvensional. Pada metode konvensional emisi tergantung pada sumber eksitasi, bila eksitasi dilakukan secara termal maka akan tergantung pada temperatur sumber (Khopkar, 2001).

Dalam proses adsorpsi, keberhasilan pembuatan adsorben tercetak ion dapat dilihat menggunakan SSA. Adsorben yang telah tercetak ion diharapkan mengandung konsentrasi ion logam yang kecil. SSA juga dapat digunakan untuk mengetahui kadar ion logam yang teradsorpsi maupun yang terdapat dalam adsorben. Ion logam yang teradsorpsi dihitung secara kuantitatif berdasarkan selisih konsentrasi ion logam sebelum dan sesudah adsorpsi (Yuliasari, 2003).