

ADSORPSI Hg(II) DENGAN ADSORBEN ZEOLIT MCM-41 TERMODIFIKASI

Sutardi^{1,*}, Sri Juari Santosa², dan Suyanta²

¹ Madrasah Aliyah Negeri (MAN) Model Singkawang, Kalimantan Barat, Indonesia

² Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia

* Keperluan korespondensi, email: sutardicool@yahoo.com

ABSTRACT

Synthesis of MCM-41 through hydrothermal process toward the mixture of 7.52 g Na₂SiO₃ and 2.28 g cethyltrimethylammonium bromide (CTAB) in 19 ml H₂O adjusted at pH 10 by using H₂SO₄ solution 1 M has been done. The mixture was continuously stirred for 2 h at room temperature, moved to autoclave and proceeded hydrothermally at 150°C for 36 h. The solid product was filtered, washed, dried in oven at 80°C for 24 h, and then calcined at 550°C for 6 h. While, for synthesis of NH₂-MCM-41, mixture of 1,0 gr MCM-41 and 2,0 mL (3-aminopropyl) trimethoxysilane (APTMS) was refluxed for 24 h with 100 mL toluene. The solid product was filtered off and washed with toluene and ethanol respectively and dried in oven at 50°C for 2 h. The solid product was characterized by infrared spectrophotometry, X-ray diffraction, TEM method, and sorption N₂.

The results of FTIR analysis showed the presence of Si-OH and Si-O-Si groups in the structure of MCM-41 and NH₂-MCM-41. The existence of amino propyl functional groups was observed in the spectra NH₂-MCM-41 showed the anchoring process against MCM-41 has been successfully carried out. The pattern of X-ray diffractogram and TEM image results for MCM-41 and NH₂-MCM-41 showed a uniform hexagonal pore structure. The results of the analysis of N₂ gas fisorpsi by BET method showed that after anchoring process, the size of the surface area, pore diameter, and total pore volume decreases.

The synthesized MCM-41 and NH₂-MCM-41 were applied as adsorbent of Hg(II) in aqueous solution at pH 4. Adsorption of Hg(II) using MCM-41 followed the first order mechanism with value of k_1 1.73×10^{-3} minute⁻¹, while adsorption of Hg(II) using NH₂-MCM-41 fit well the second order mechanism with value of k_2 3.97×10^{-5} (g/mol.minute). NH₂-MCM-41 possessed better adsorption capacities, i.e. 63,29 mg/g ($3,16 \times 10^{-4}$ mol/g) than MCM-41, i.e. 14,21 mg/g ($7,09 \times 10^{-5}$ mol/g).

Keywords: MCM-41, NH₂-MCM-41, adsorption Hg(II)

PENDAHULUAN

Penggunaan merkuri yang luas pada berbagai bidang kehidupan memicu bertambahnya konsentrasi merkuri di lingkungan dan dapat menimbulkan pencemaran lingkungan. Pencemaran merkuri telah menjadi masalah besar bagi banyak negara, termasuk Indonesia. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa penggunaan merkuri dalam pertambangan emas di hulu dan sepanjang aliran sungai-sungai di beberapa wilayah Indonesia telah menyebabkan air dan sedimen serta mahluk hidup pada sungai tersebut terkontaminasi merkuri ^[1].

Pencemaran lingkungan oleh merkuri dilatarbelakangi oleh sifat merkuri yang mudah larut dalam air dan dapat terikat dalam jaringan tubuh organisme air, menyebabkan merkuri menjadi zat pencemar yang sangat berbahaya ^[2]. Sebagai contoh, kasus toksisitas merkuri yang terjadi pascaperang dunia ke-2 di Jepang yang disebut *Minamata Disease*. Berdasarkan penelitian ditemukan bahwa penduduk di sekitar kawasan tersebut mengkonsumsi ikan yang berasal dari laut sekitar teluk Minamata yang mengandung merkuri yang berasal dari buangan sisa industri plastik. Mereka mengalami gejala keanehan mental dan cacat saraf, terutama pada anak-anak ^[3].

Berbagai upaya telah ditempuh untuk menurunkan konsentrasi logam beracun di lingkungan, salah satunya dengan metode adsorpsi. Metode adsorpsi banyak dipilih karena pengoperasiannya mudah, hemat energi, dan pemeliharaannya sederhana ^[4].

Beberapa adsorben telah diteliti untuk mengadsorpsi Hg(II) dari dalam larutan ^[5, 6, 7, 8], namun ternyata memiliki kapasitas adsorpsi yang belum memuaskan sehingga

masih perlu dilakukan penelitian untuk mengkaji kemungkinan adsorben lain guna mengadsorpsi Hg(II) dari dalam larutan tersebut. MCM-41 merupakan material berpori sehingga dapat digunakan sebagai adsorben yang banyak diteliti karena memiliki luas permukaan dan ukuran pori yang cukup besar serta bentuk pori yang jelas ^[9].

MCM-41 memiliki keterbatasan kemampuan adsorpsinya sehingga perlu dimodifikasi untuk meningkatkan kapasitas adsorpsinya, gugus fungsi pada MCM-41 dapat dimodifikasi dengan menambahkan gugus fungsional lain seperti aminopropil, aminoetil, dan propionamidapospinat ^[10, 11]. Beberapa peneliti telah mengaplikasikan MCM-41 termodifikasi tersebut untuk mengadsorpsi berbagai kation logam termasuk Hg(II), namun dalam penelitian tersebut belum ada kajian mengenai konstanta laju (k) dan stabilitas (K) adsorpsi sebagai salah satu faktor yang terkait dengan kelayakan bahan tersebut sebagai adsorben. Padahal data-data kinetika adsorpsi juga dibutuhkan terutama untuk perancangan proses adsorpsi skala besar.

Berdasarkan pada permasalahan tersebut, maka dalam penelitian ini disintesis MCM-41 dan NH₂-MCM-41, kemudian digunakan sebagai adsorben bagi Hg(II) dalam larutan. Kelayakan MCM-41 dan NH₂-MCM-41 sebagai adsorben Hg(II) dalam medium air, dikaji melalui tinjauan kinetika dan keseimbangan adsorpsi.

Kajian kinetika adsorpsi Hg(II) oleh MCM-41 dan NH₂-MCM-41 dalam penelitian ini didasarkan atas hasil rumusan kinetika adsorpsi orde satu yang dikemukakan oleh Santosa dkk. [12] dan kinetika adsorpsi orde dua semu menurut Ho *et al.* ^[13]. Santosa dkk. merumuskan

model kinetika adsorpsi ion logam tunggal pada adsorben sebagai:

$$\frac{\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right)}{C_A} = k_1 \frac{t}{C_A} + Q$$

di mana C_{A0} = konsentrasi spesies A dalam larutan awal (mol/L), C_A = konsentrasi spesies A dalam larutan setelah waktu t (mol/L), k_1 = konstanta laju reaksi orde satu (menit⁻¹), Q = konstanta keseimbangan adsorpsi-desorpsi (mol/L)⁻¹, dan t = waktu adsorpsi (menit). Jika diambil plot $\ln[(C_{A0}/C_A)/C_A]$ lawan t/C_A , akan diperoleh sebuah garis lurus dengan k_1 sebagai slope dan Q sebagai intersep.

Model kinetika order dua semu menurut Ho *et al.* mengikuti persamaan:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

di mana q_t = jumlah logam teradsorpsi pada waktu t (mol/g), q_e = jumlah logam teradsorpsi pada saat keseimbangan (mol/g), dan k_2 = konstanta laju reaksi orde dua semu (g/mol.menit). Jika dilakukan plot t/q_t lawan t , maka akan diperoleh harga konstanta laju reaksi k_2 dan harga q_e .

Keseimbangan adsorpsi Hg(II) oleh MCM-41 dan NH₂-MCM-41 dikaji menggunakan model adsorpsi isoterm Langmuir:

$$\frac{C_{eq}}{m} = \frac{1}{b} (C_{eq}) + \frac{1}{K \cdot b}$$

di mana C_{eq} = konsentrasi Hg(II) pada keadaan keseimbangan (mol/L), m = jumlah zat teradsorpsi per gram adsorben (mol/g), b = kapasitas adsorpsi Langmuir

(mol/g), dan K = tetapan afinitas adsorpsi (mol/L)⁻¹. Dengan membuat plot C_{eq}/m lawan C_{eq} , maka nilai tetapan K dan b dapat ditentukan dari harga slope dan intersep grafik.

PROSEDUR PENELITIAN

a. Bahan-bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang digunakan antara lain setiltrimetilamonium bromida (CTAB) buatan E.merck, larutan natrium silikat 25,5–28,5% SiO₂ buatan E.merck, toluena buatan E.merck, (3-aminopropil)-trimetoksisilan (APTMS) buatan E.merck, H₂SO₄ 98% buatan E.merck, HgCl₂ buatan BHD Limited Pool England, metanol, larutan bufer pH 4,00 dan pH 7,00, akuades dan akuabides buatan Laboratorium Biokimia PAU UGM.

b. Alat yang digunakan

Penelitian ini menggunakan beberapa jenis peralatan untuk kerja laboratorium, diantaranya seperangkat alat gelas, satu set alat refluks, lumpang porselen, penyaring Buchner, pengaduk magnet, *hot plate*, *water bath*, *shaker*, *oven*, timbangan digital model GR-200, *furnace* model FB 1310M-33, dan *autoclave* (dibuat dari *stainless steel* dengan diameter luar 7 cm, diameter dalam 5 cm, tebal dinding 1 cm, dan tinggi tabung 12 cm. Tempat sampel dibuat dari teflon dengan diameter luar 5 cm, diameter dalam 4 cm, tebal dinding 0,5 cm, dan tinggi tabung 10 cm). Instrumen yang digunakan untuk karakterisasi material antara lain difraktometer sinar-X Shimadzu model XRD 6000, Spektrofotometer inframerah Shimadzu model FTIR 8201 PC, *Gas Sorption Analyzer* (GSA) NOVA

1200e Mikroskop elektron transmisi (*Transmission Electron Microscope*, TEM) jenis JEOL JEM-1400 dan *Mercury Analyzer* model Lab Analyzer LA-254.

c. Cara kerja

Sintesis MCM-41 dan NH₂-MCM-41

Sintesis MCM-41 dilakukan dengan membuat campuran yang mengandung 7,52 gram Na₂SiO₃, 2,28 gram CTAB, dan 19 mL akuades. Campuran tersebut diatur pada pH 10 dengan penambahan larutan asam sulfat 1 M. Kemudian campuran diaduk dengan konstan selama 2 jam pada temperatur kamar. Selanjutnya campuran dipindahkan ke *autoclave* dan dipanaskan dalam *oven* pada temperatur 150°C selama 36 jam. Padatan hasil sintesis disaring, dicuci dengan air bebas ion dan dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 80°C selama 24 jam. Tahap terakhir yakni penghilangan surfaktan CTAB dengan metode kalsinasi pada temperatur 550°C selama 6 jam.

Sintesis NH₂-MCM-41 dilakukan dengan membuat campuran 1 gram MCM-41 yang telah dikalsinasi dengan 2 mL APTMS, kemudian direfluks dalam 100 mL toluene pada temperatur 60°C selama 12 jam. Padatan yang terbentuk disaring, dicuci berturut-turut menggunakan toluene dan etanol, kemudian padatan dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 50°C selama 2 jam.

Karakterisasi produk hasil sintesis dilakukan dengan metode spektrofotometri inframerah (FTIR), difraksi sinar-X (XRD), mikroskop elektron transmisi (TEM) dan fisisorpsi isothermal gas N₂.

Pengaruh pH medium

Sederet larutan 50 mL Hg(II) 50 ppm dengan variasi pH 1, 2, 3, 4, 5, dan 6

disiapkan dengan cara menambahkan larutan HCl atau NaOH 1 M. Pada masing-masing larutan tersebut ditambahkan 0,05 gram MCM-41 berukuran 400 *mesh* kemudian digojog dengan *shaker* selama 3 jam pada temperatur kamar. Larutan selanjutnya disaring dengan kertas whatman 0,42 µm. Konsentrasi Hg(II) sebelum adsorpsi dan yang tersisa dalam filtrat ditentukan dengan *Mercury Analyzer*. Prosedur yang sama dilakukan untuk adsorpsi Hg(II) menggunakan NH₂-MCM-41.

Kinetika adsorpsi

Larutan Hg(II) dengan konsentrasi 50 ppm pada pH tertentu di mana terjadi adsorpsi maksimal. Beberapa erlenmeyer ke dalamnya dimasukkan 50 mL larutan Hg(II) tersebut, ditambahkan 0,05 gram padatan MCM-41 hasil sintesis berukuran 400 *mesh* kemudian digojog dengan *shaker* terus menerus. Pada waktu yang telah ditetapkan, sampel diambil dari salah satu erlenmeyer dan segera disaring dengan kertas saring whatman 0,42 µm. Konsentrasi Hg(II) sebelum adsorpsi dan yang tersisa dalam filtrat ditentukan dengan *Mercury Analyzer*. Prosedur yang sama dilakukan untuk adsorpsi Hg(II) menggunakan NH₂-MCM-41.

Termodinamika adsorpsi

Sederet larutan 50 mL Hg(II) pada pH optimum, disiapkan dengan variasi konsentrasi 10, 20, 30, 40, dan 50 ppm. Pada masing-masing larutan tersebut ditambahkan 0,05 gram MCM-41 dan selanjutnya diaduk selama 24 jam dalam *water bath* pada temperatur 25°C. Selanjutnya disaring dengan kertas whatman 0,42 µm. Konsentrasi Hg(II) sebelum adsorpsi dan

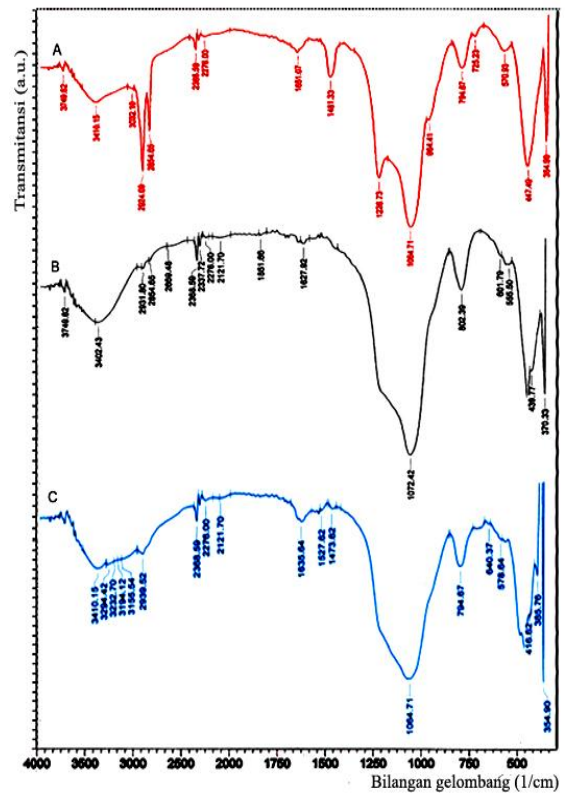
yang tersisa dalam filtrat diukur dengan *Mercury Analyzer*. Prosedur yang sama dilakukan untuk adsorpsi Hg(II) menggunakan NH₂-MCM-41. Konsentrasi Hg(II) yang teradsorb pada MCM-41 dihitung berdasarkan perbedaan antara konsentrasi awal dengan konsentrasi sisa dalam larutan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Karakterisasi material

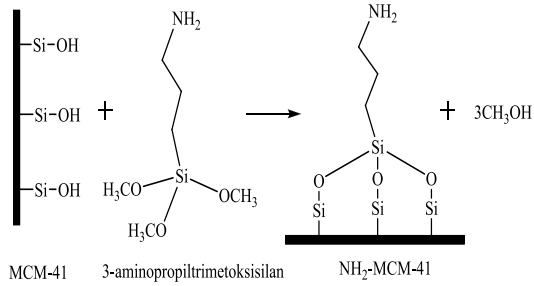
Gambar 1 menunjukkan hasil spektra inframerah dari material hasil sintesis. Pada spektra IR (A) yang merupakan spektra inframerah MCM-41 sebelum kalsinasi menunjukkan adanya gugus-gugus fungsional surfaktan CTAB, yakni serapan pada bilangan gelombang 3032,10 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya rotasi bebas gugus metil (-CH₃), serapan pada 2924,09 cm⁻¹ dan 2854,65 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi ulur asimetris dan simetris gugus (-CH₂-), serta serapan pada daerah 1481,33 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi menggantung -CH₂- dan vibrasi tekuk asimetris CH₃-N⁺ [14].

Pada spektra IR (B), serapan berurutan terjadi pada bilangan gelombang sekitar 3749,63 cm⁻¹ dan 3402,43 cm⁻¹ yang berhubungan dengan gugus hidroksi bebas dan berikatan hidrogen pada Si-OH. Serapan yang mencolok terjadi pada bilangan gelombang sekitar 802,39 cm⁻¹ dan 1072,42 cm⁻¹ berhubungan dengan regangan ulur simetrik dan asimetris Si-O-Si pada struktur rangka MCM-41. Pita serapan pada daerah bilangan gelombang 439,77 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi tekuk Si-O-Si [15].

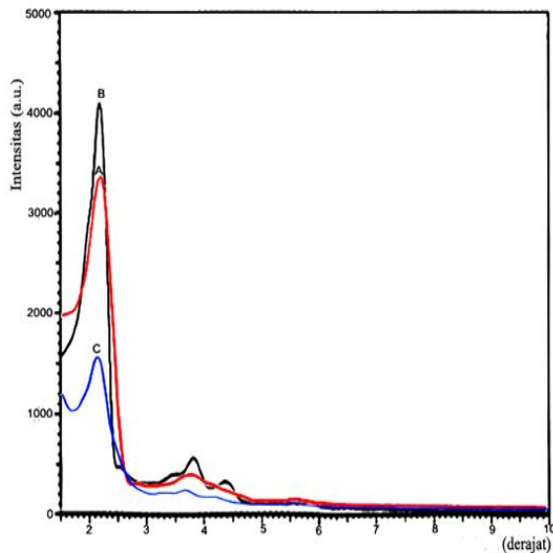


Gambar 1 Spektra IR MCM-41 prakalsinasi (A), MCM-41 setelah kalsinasi (B), dan NH₂-MCM-41 (C)

Pada spektra IR (C), terdapat puncak pada 2939,52 cm⁻¹ merupakan penunjuk untuk vibrasi stretching C-H yang disebabkan keberadaan grup propil. Puncak vibrasi C-N biasanya diobservasi pada bilangan gelombang 1000–3000 cm⁻¹, tetapi peak ini sulit dilihat karena tumpang tindih dengan peak yang lain. Peak stretching N-H teramati pada bilangan gelombang 3000–3300 cm⁻¹ untuk grup asam amino. Puncak vibrasi O-H dari grup silanol pada MCM-41 nampak pada 3410,15 cm⁻¹. Terlihat bahwa setelah proses immobilisasi, intensitas vibrasi O-H menurun. Terjadinya penurunan vibrasi Si-OH pada 3410,15 cm⁻¹ setelah reaksi *grafting* menunjukkan berhasilnya reaksi penjangkaran (*anchoring*) antara Si-OH dan *coupling agents* silan [16], sebagai berikut:



Gambar 2 Proses penjangkaran aminopropil pada MCM-41

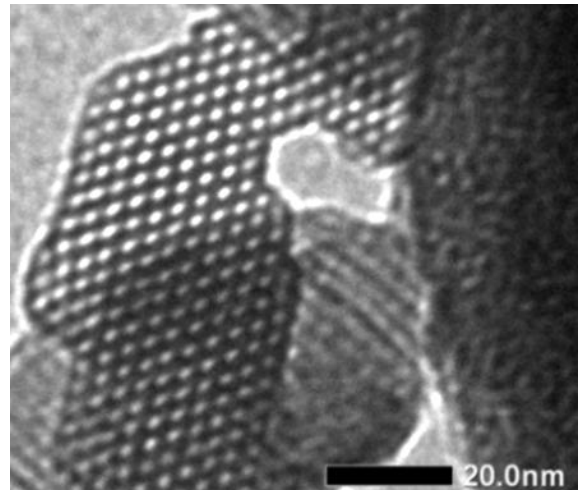


Gambar 3 Difraktogram sinar-X MCM-41 pra-kalsinasi (A), MCM-41 setelah kalsinasi (B), dan NH₂-MCM-41 (C)

Dari difraktogram sinar-X pada Gambar 3 menunjukkan bahwa setelah dilakukan kalsinasi, timbul puncak utama pada daerah 2θ yang kecil, yakni pada $2\theta=2,1391^\circ$ ($d=41,26736 \text{ \AA}$) yang diikuti puncak dengan intensitas rendah pada $2\theta=3,7870^\circ$ ($d=23,31290 \text{ \AA}$) dan $2\theta=4,3200^\circ$ ($d=20,43768 \text{ \AA}$). Dari hasil perhitungan indeks bidang dan parameter kisi, diketahui bahwa harga d tersebut merupakan refleksi bidang hkl (100), (110) dan (200), sehingga dapat disimpulkan bahwa material hasil sintesis tersebut merupakan material kristal mesopori-mesostruktur heksagonal MCM-41 [9].

Kesimpulan bahwa difraktogram pada Gambar 3 merupakan pola difraksi sinar-X dari material MCM-41 diperkuat oleh pola

difraktogram sinar-X yang tidak mengalami perubahan setelah proses kalsinasi pada 550°C selama 5 jam. Bidang kristal (100) dan (200) dimungkinkan untuk dimiliki oleh material mesopori-mesostruktur MCM-50 dengan struktur layer (*lamellar*) maupun MCM-41 dengan struktur heksagonal. Material mesopori-mesostruktur dengan struktur layer (*lamellar*) (MCM-50) akan berubah menjadi amorf dengan adanya pemanasan, sebaliknya hal ini tidak akan terjadi pada material MCM-41 dengan struktur heksagonal [15].



Gambar 4 Foto TEM dari MCM-41 hasil sintesis

Timbulnya puncak utama pada daerah 2θ yang kecil (2° - 3°) dan puncak-puncak dengan intensitas rendah yang mengikuti puncak utama menunjukkan karakter mesopori dengan keteraturan struktur pori yang baik (*highly ordered*) dari padatan hasil sintesis MCM-41. Puncak utama pada bidang kristal (100) dengan intensitas yang cukup tinggi menunjukkan bidang-bidang yang terbentuk banyak dan identik. Hal ini didukung oleh hasil analisis dengan TEM pada Gambar 4.

Masuknya gugus organik aminopropil pada MCM-41 menyebabkan intensitas puncak difraktogram sinar-X melemah sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3 (C). Penurunan intensitas ini disebabkan terjadinya penurunan tingkat keteraturan bidang dengan d yang sama. Selain itu masuknya gugus fungsional organik aminopropil ke dalam permukaan saluran mesopori tersebut cenderung mengecilkan daya penghamburan sinar antara dinding silikat dengan pori [16] akibat dari gradien kerapatan dinding silikat dengan pori yang semakin kecil.

Analisis pori berdasarkan persamaan BET menunjukkan bahwa setelah proses fungsionalisasi, ukuran luas permukaan, jari-jari pori, dan volume total pori mengecil, sementara tebal dinding pori meningkat sebagaimana ditampilkan dalam Tabel 1. Mengecilnya ukuran luas permukaan, jari-jari pori, dan volume total pori serta menebalnya dinding pori disebabkan masuknya gugus fungsional aminopropil ke sebagian besar saluran mesopori dalam dari MCM-41.

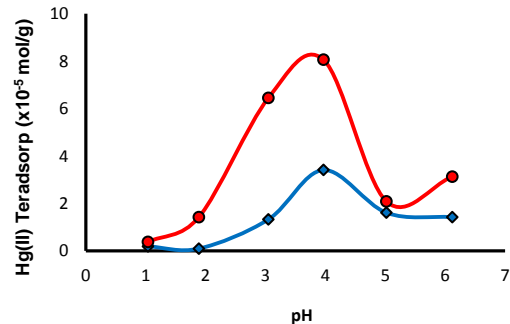
Tabel 1 Karakter permukaan dan pori material berdasarkan metode BET

Material	Luas permukaan (m ² /g)	Volume pori total (cm ³ /g)	Rerata Jari-jari pori (nm)	Tebal dinding pori (nm)
MCM-41	994,282	0,942	1,895	0,488
NH ₂ -MCM-41	650,390	0,384	1,181	1,196

b. Adsorpsi Hg(II)

Gambar 5 menunjukkan bahwa pH medium memberikan pengaruh yang sangat signifikan pada adsorpsi Hg(II) oleh MCM-41 maupun NH₂-MCM-41. Terlihat bahwa adsorpsi oleh MCM-41 maupun NH₂-MCM-41 mulai terjadi secara signifikan pada pH 3-4. Hal ini karena pada pH<3,

situs aktif adsorben akan terprotonasi membentuk SiOH₂⁺ pada MCM-41 dan RNH₃⁺ pada NH₂-MCM-41 [11].

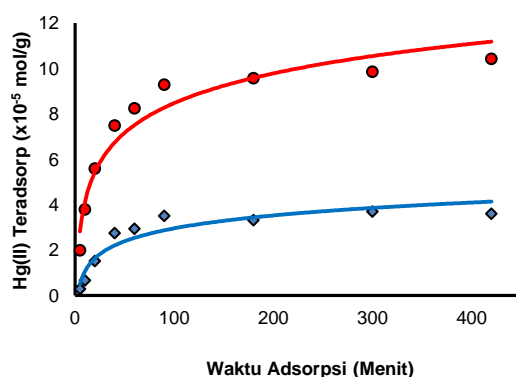


Gambar 5 Adsorpsi Hg(II) oleh MCM-41(A) dan NH₂-MCM-41 (B) sebagai fungsi pH

Selain berpengaruh terhadap situs aktif adsorben, pH medium juga berpengaruh terhadap spesiasi Hg(II) dalam larutan. Hg(II) pada pH rendah ada sebagai Hg²⁺, seiring dengan kenaikan pH akan terbentuk HgOH⁺ dan Hg(OH)₂ hingga pada pH>4 sebagian besar Hg(II) ada dalam bentuk HgOH⁺ dan Hg(OH)₂ [17]. Adanya ligand OH⁻ dimana atom oksigennya kaya pasangan elektron bebas dan elektronegativitasnya yang besar sehingga bermuatan parsial negatif, menyebabkan menurunnya interaksi Hg(II) dengan sisi aktif SiOH pada MCM-41 maupun -NH₂ pada NH₂-MCM-41 yang juga kaya pasangan elektron bebas dan bermuatan negatif sehingga pada pH tinggi adsorpsi Hg(II) menurun.

Pola adsorpsi Hg(II) oleh padatan hasil sintesis NH₂-MCM-41 disajikan dalam Gambar 6. Adsorpsi Hg(II) dalam jumlah relatif banyak terjadi pada menit-menit awal.

Adsorpsi terjadi karena adanya interaksi antara situs aktif gugus silanol, Si-OH, maupun -H₂ sebagai basa dengan Hg(II) yang bertindak sebagai asam.



Gambar 6 Grafik hubungan antara waktu adsorpsi dengan jumlah Hg(II) teradsorb/gram padatan MCM-41 (A) dan NH₂-MCM-41 (B)

Kajian kinetika adsorpsi Hg(II) oleh MCM-41 dan NH₂-MCM-41 yang didasarkan atas hasil rumusan kinetika adsorpsi orde satu oleh Santosa dkk. [12] dan kinetika adsorpsi orde dua semu oleh Ho *et al.* [13] menghasilkan parameter kinetika yang ditunjukkan pada Tabel 2 dan 3.

Tabel 2 Parameter kinetika adsorpsi orde satu menurut Santosa dkk.

Material	Parameter Adsorpsi-Desorpsi			R ²
	Q (mol/L) ⁻¹	k ₁ (menit ⁻¹)	k ₋₁ (menit ⁻¹) (mol/L)	
MCM-41	63,41	1,73x10 ⁻³	2,73x10 ⁻⁵	0,914
NH ₂ -MCM-41	457,86	4,89x10 ⁻³	1,07x10 ⁻⁵	0,902

Tabel 3 Parameter kinetika adsorpsi orde dua semu menurut Ho *et al.*

Material	Parameter Adsorpsi	
	k ₂ (g/mol.menit)	R ²
MCM-41	100,99	0,674
NH ₂ -MCM-41	3,97x10 ⁻⁵	0,998

Dari harga koefisien korelasi pada Tabel 2 dan 3, terlihat bahwa grafik adsorpsi orde satu oleh MCM-41 lebih linear dari grafik adsorpsi orde duanya, sedangkan untuk NH₂-MCM-41 grafik adsorpsi orde dua lebih linear. Dapat disimpulkan bahwa adsorpsi Hg(II) oleh

padatan MCM-41 merupakan adsorpsi orde satu dan adsorpsi Hg(II) oleh padatan NH₂-MCM-41 merupakan adsorpsi orde dua.

c. Termodinamika Adsorpsi

Kesetimbangan adsorpsi Hg(II) oleh MCM-41 dan NH₂-MCM-41 yang dikaji menggunakan model adsorpsi isoterm Langmuir menghasilkan parameter adsorpsi sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 4.

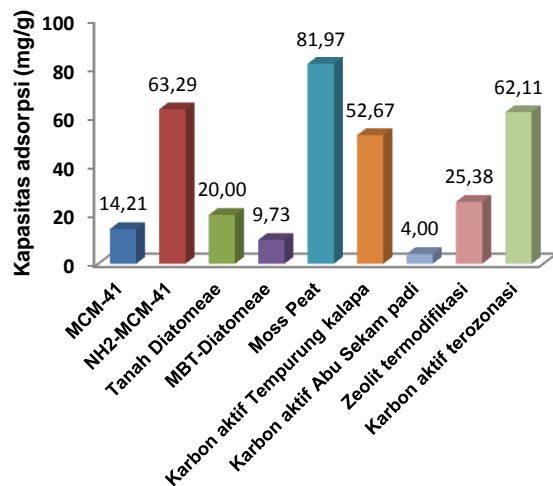
Tabel 4 Parameter adsorpsi isoterm Langmuir

Material	Parameter adsorpsi Langmuir			
	b (mol/g)	K (mol/L) ⁻¹	E (kJ/mol)	R ²
MCM-41	7,09x10 ⁻⁵	75305,68	27,821	0,974
NH ₂ -MCM-41	3,16x10 ⁻⁴	9282,73	22,635	0,901

Dari Tabel 4 terlihat bahwa kapasitas adsorpsi NH₂-MCM-41 sekitar 4,5 kali lebih besar dibandingkan kapasitas adsorpsi MCM-41. Dengan demikian, dapat dinyatakan bahwa adanya modifikasi situs aktif pada MCM-41 dengan menambahkan gugus -NH₂ mampu meningkatkan kapasitas adsorpsinya terhadap Hg(II) dalam larutan.

Pada MCM-41, situs aktif yang terlibat dalam adsorpsi adalah gugus silanol, Si-OH dan pada NH₂-MCM-41 situs aktif yang terlibat adalah Si-OH dan -NH₂. Sebagaimana prinsip *Hard Soft Acid and Base (HSAB)* yang mulanya dikemukakan oleh Pearson [18] dan dikembangkan oleh para ahli lainnya, gugus -NH₂ kemungkinan akan berinteraksi lebih baik dengan Hg(II) mengingat gugus -NH₂ lebih lunak dari gugus -OH. Oleh karena itu, Hg(II) dalam larutan akan berinteraksi terlebih dulu dengan gugus -NH₂ dengan energi adsorpsi yang lebih besar. Setelah semua gugus -NH₂ jenuh, ion Hg(II) akan berinteraksi

dengan gugus silanol dengan energi adsorpsi yang lebih lemah.



Gambar 7 Grafik kapasitas adsorpsi Hg(II) oleh beberapa adsorben

Kapasitas adsorpsi NH₂-MCM-41 terhadap Hg(II) pada penelitian ini hampir sama besar dengan adsorben yang dibuat dari gambut hasil pelapukan lumut (*moss peat*) [19] dan karbon aktif terozonasi [20], bahkan bila dibandingkan dengan adsorben lain seperti tanah diatomeae dan MBT-diatomeae [5], karbon aktif dari tempurung kelapa [6], karbon aktif dari abu sekam padi [7], dan zeolit termodifikasi [8], NH₂-MCM-41 hasil sintesis dalam penelitian ini mempunyai kapasitas adsorpsi yang lebih besar.

Selain kapasitas adsorpsinya yang relatif cukup besar, MCM-41 juga memiliki keunggulan lain seperti volume pori yang besar dan fleksibilitas ukuran porinya yang dapat diatur dengan menggunakan surfaktan dan kondisi reaksi yang sesuai, sehingga memungkinkannya untuk digunakan dalam adsorpsi selektif. MCM-41 juga berpeluang untuk dikembangkan sebagai adsorben yang murah karena selain dari bahan murni, MCM-41 juga telah berhasil disintesis dari bahan limbah sebagai sumber silikat dan

aluminat seperti abu layang batu bara dan abu sekam padi [21]. Keunggulan-keunggulan tersebut menjadikan adsorben ini cukup layak dipertimbangkan sebagai salah satu adsorben alternatif untuk mengurangi keberadaan Hg(II) dalam medium air.

KESIMPULAN

Sintesis MCM-41 dapat dilakukan dengan metode hidrotermal menggunakan setiltrimetila-monium bromida (CTAB) sebagai cetakan pori dan dapat dimodifikasi menjadi NH₂-MCM-41 melalui reaksi penjangkaran menggunakan (3-aminopropil)-trimetoksisilan (APTMS). MCM-41 dan NH₂-MCM-41 mampu mengadsorpsi Hg(II) dari dalam larutan dengan adsorpsi maksimal terjadi pada pH 4. Kajian kinetika menunjukkan bahwa adsorpsi Hg(II) oleh padatan MCM-41 mengikuti kinetika orde satu dengan harga konstanta laju k_1 $1,73 \times 10^{-3}$ menit⁻¹, sedangkan adsorpsi Hg(II) oleh padatan NH₂-MCM-41 mengikuti kinetika orde dua dengan konstanta laju k_2 $3,97 \times 10^{-3}$ (g/mol.menit). Modifikasi MCM-41 dengan menambahkan gugus aminopropil terbukti mampu meningkatkan kapasitas adsorpsi hampir 4,5 kalinya, yakni sebesar 63,29 mg/g ($3,16 \times 10^{-4}$ mol/g) pada padatan NH₂-MCM-41 dibandingkan kapasitas adsorpsi MCM-41 tanpa modifikasi, yaitu sebesar 14,21 mg/g ($7,09 \times 10^{-5}$ mol/g).

UCAPAN TERIMA KASIH Ucapan terima kasih kami sampaikan kepada Kementerian Agama Republik Indonesia yang telah memberikan dana penelitian ini dan kepada segenap pengelola Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada yang telah memberikan kesempatan melakukan penelitian ini hingga paripurna.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Sodikin, Amir, 2003, *Awas, Bencana Merkuri Mengintai Kalimantan*, Harian Kompas, Edisi Selasa, 15 Juli 2003.
- [2] Budiono, Achmad, 2002, *Pengaruh Pencemaran Merkuri Terhadap Biota Air*, Makalah Pengantar Filsafat Sains, Institut Pertanian Bogor.
- [3] Faust, S.D. and Aly, O.M., 1981, *Chemistry of Natural Waters*, Butterworths, London.
- [4] Heidari A., Younesi H., and Mehraban Z., 2009, Removal of Ni(II), Cd(II), and Pb(II) from a ternary aqueous solution by amino functionalized mesoporous and nano mesoporous silica, *J. Chem. Eng.*, 153, 70–79.
- [5] Purwanto, A., 1998, Impregnasi 2-Merkaptobenzotiazol pada Tanah diatomeae dan Pemanfaatannya sebagai adsorben Hg(II) dalam Medium Air, Skripsi, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- [6] Wahi, R., Ngaini, Z., and Usun, J.V., 2009, Removal of Mercury, Lead and Copper from Aqueous Solution by Activated Carbon of Palm Oil Empty Fruit Bunch, *World Appl. Sci. J.*, 5 (Special Issue for Environment): 84-91.
- [7] El-Said, A.G., Badawy, N.A., and Garamon, S.E., 2010, Adsorption of Cadmium (II) and Mercury (II) onto Natural Adsorbent Rice Husk Ash (RHA) from Aqueous Solutions: Study in Single and Binary System, *J. American Sci.*, 2010;6(12).
- [8] Saleh, N.M., Rafat, A.A., Awwad, A.M., 2010, Chemical Modification of Zeolit Tuff for Removal Hg(II) from Water, *Environ. Research*, 4 (4): 286-290.
- [9] Zhao, X.S., Lu, G.Q., and Millar, G.J., 1996, Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 7, 2075-2090.
- [10] Yoshitake H., Yokoi T., and Tatsumi T., 2003, Adsorption Behavior of Arsenate at Transition Metal Cations Captured by Amino-Functionalized Mesoporous Silicas, *J. Chem. Matter.* 2003, 15, 1713-1721
- [11] Lam K.F., Yeung K.L, and McKay G., 2007, Efficient Approach for Cd²⁺ and Ni²⁺ Removal and Recovery Using Mesoporous Adsorbent with Tunable Selectivity, *Environ. Sci. Technol.*, 2007, 41, 3329-3334.
- [12] Santosa, S.J., Siswanta, D., Kurniawan, A., dan Rahmanto, W.H., 2007, Hybrid of Chitin and Humic Acid as High Performance Sorbent for Ni(II), *J. Surface Sci.*, 601, 5155–5161.
- [13] Ho, Y.S., Mc Kay, G., Wase, D.A.J, and Foster, C.F., 2000, Study of the Sorption of Divalent Metal Ions onto Peat, *J. Adsorp. Sci. Technol.*, 18, 639-650.
- [14] Holmes, S.M., Zholobenko, V.L., Thusfield, A., Plaisted, R.J., Cudy, C.S., and Dewyer, J., 1998, In situ FTIR Study of the Formation MCM-41, *J. Chem Soc. Faraday Trans.*, 94, 14, 2025-2032.
- [15] Sutrisno, H., Arianingrum, R., dan Ariswan, 2005, Silikat dan Titanium Silikat Mesopori-Mesotruktur Berbasis Struktur Heksagonal dan Kubik, *Jurnal Matematika dan Sains*, Vol. 10 No. 2, Juni 2005, hal 69-74.
- [16] Hamid, S., Syed, W.H., and Farrokh, R., 2009, Modified Mesoporus Silicate MCM-41 for Zinc Ion Adsorption: Synthesis, Characterization and Its Adsorption Behavior, *J. Chinese Chem.*, 27, 2171-2174.
- [17] Arias, M., Barral, M. T., Silva, D.J., Mejuto, J.C., and Rubinson, D., (2004), Interaction of Hg(II) with kaolin-humic acid complexes, *J. Clay Minerals*, (2004) 39, 35–45
- [18] Pearson, R.G., 1968, Hard Soft Acids and Base, HSAB, *J. Chem. Educ.*, 45:581.
- [19] Bulgariu, L., Ratoi, M., Bulgariu, D., and Macoveanu, M., 2008, Equilibrium Study Of Pb(II) And Hg(II) Sorption From Aqueous Solutions By Moss Peat, *J. Environ. Eng.*, 2008, Vol.7, No.5, 511-516.
- [20] Sanchez, M. And Rivera, J., 2002, Adsorbent-Adsorbate Interactions in the Adsorption of Cd(II) and Hg(II) on Ozonized Activated Carbons, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3850-3854.
- [21] Sutarno, 2005, Synthesis of Faujasite and MCM-41 from Fly Ash and its Application for Hydrocracking Catalyst of Heavy Petroleum Destillate, disertasi, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta