

ADSORPSI ION LOGAM Mn^{2+} DAN Cu^{2+} OLEH SILIKA GEL DARI ABU AMPAS TEBU

DYANTI NUR'AENI¹, EKO PRABOWO HADISANTOSO^{1*}, DAN DEDE SUHENDAR¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Sunan Gunung Djati Bandung,
Jalan A. H. Nasution No. 105 Cibiru Kota Bandung

*alamat email korespondensi: ekoph@uinsgd.ac.id

Informasi Artikel	Abstrak/Abstract
Riwayat Naskah : Diterima pada 24 November 2017 Diterima setelah direvisi pada 28 Desember 2017 Diterbitkan pada 29 Desember 2017	Silika gel telah diekstraksi dari abu ampas tebu menggunakan metode sol-gel kemudian digunakan sebagai adsorben untuk menurunkan kadar ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} . Penelitian ini diawali dengan pengabuan ampas tebu pada suhu 700°C selama 6 jam dilanjutkan pembuatan larutan natrium silikat dengan melarutkan abu ampas tebu dalam larutan NaOH disertai pengadukan dan pemanasan selama 1 jam. Natrium silikat yang terbentuk ditambahkan larutan HCl hingga larutan mencapai pH 7. Gel akan terbentuk setelah diperam selama 18 jam, kemudian disaring dan dicuci dengan aqua dm, serta dikeringkan dalam oven dan digerus. Proses adsorpsi dilakukan dengan memasukkan silika gel ke dalam larutan ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} , kemudian dibiarkan selama beberapa waktu. Setelah adsorpsi, larutan sisa dianalisis menggunakan AAS untuk mengetahui jumlah ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} yang teradsorpsi dalam silika gel. Karakterisasi terhadap silika gel hasil ekstraksi menunjukkan terdapat gugus silanol, siloksi dan siloksan pada pengujian menggunakan FTIR dan karakterisasi menggunakan XRD menunjukkan silika gel berfasa amorf. Hasil adsorpsi ketiga variasi menunjukkan adanya kompetisi antara ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} dalam memperebutkan sisi aktif dari silika gel, dimana ion logam Cu^{2+} lebih dulu teradsorpsi dari pada ion logam Mn^{2+} . Hasil penelitian ini mengindikasikan bahwa silika gel dapat digunakan sebagai adsorben untuk menurunkan kadar ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} dalam limbah cair.
Kata Kunci: Silika gel; ampas tebu; adsorpsi; tembaga; mangan.	
Keywords: Silica gel; bagasse; adsorption; copper; manganese.	<i>Silica gel has been extracted from bagasse ash using sol-gel method is then used as an adsorbent to reduce levels of metal ion Mn^{2+} and Cu^{2+}. This research begins with bagasse ashing at 700°C for 6 hours followed by the manufacture of sodium silicate solution by dissolving bagasse ash with NaOH solution with stirring and heating for 1 hour. The filtrate sodium silicate formed HCl solution is added until the solution reaches pH 7. The gel formed after aging for 18 hours, filtered and washed with aqua dm, and dried in an oven and crushed. The adsorption process is done by inserting the silica gel into a solution of metal ion Mn^{2+} and Cu^{2+}, then allowed to stand for some time. After adsorption, the remaining solution was analyzed using AAS to determine the amount of metal ion Mn^{2+} and Cu^{2+} are adsorbed in silica gel. Characterization of the silica gel extraction results showed silanol, siloksi and siloxanes in using FTIR testing and characterization using the XRD indicating silica gel have an amorphous phase. The results of the three variations adsorption showed the presence of competition between the metal ion Mn^{2+} and Cu^{2+} in the fight over the active side of silica gel, wherein the metal ion Cu^{2+} first adsorbed on the metal ion Mn^{2+}. The results of this study indicate that the silica gel can be used as an adsorbent to reduce levels of metal ion Mn^{2+} and Cu^{2+} in the wastewater.</i>

PENDAHULUAN

Perkembangan bidang industri yang cukup pesat tidak hanya membawa dampak positif dan kemudahan bagi kehidupan makhluk hidup, tetapi ada bahaya menyertainya, diantaranya limbah industri dapat meningkat secara signifikan. Dampak dari limbah industri ini semakin hari semakin berkembang menjadi permasalahan yang serius. Hal ini mendorong pelaku industri dalam mengolah limbah industri agar tidak menjadi sumber polusi yang dapat terakumulasi dan menjadi sumber cemaran dalam tanah ataupun

dalam perairan. Logam berat seperti tembaga dan mangan adalah beberapa kontaminan yang memiliki potensi merusak sistem fisiologi manusia dan sistem biologis lainnya jika melewati tingkat ambang batas. Menurut Peraturan Pemerintah No. 85 Tahun 1999 tentang pengelolaan limbah bahan berbahaya dan beracun, logam tembaga banyak dihasilkan antara lain oleh industri pelapisan logam (*plating*), pencampuran logam (*alloy*), baja, pewarna, kabel listrik, insektisida, jaringan pipa, elektronika, cat, dan sebagainya. Adapun logam mangan salah satunya dihasilkan oleh industri *metal hardening* [1].

Beberapa metode perlakuan untuk mengolah ion logam berat dalam limbah industri diantaranya adalah biosorpsi, adsorpsi netralisasi, presipitasi dan pertukaran ion. Proses adsorpsi merupakan metode yang direkomendasikan untuk pengambilan konsentrasi ion logam yang rendah. Proses adsorpsi melibatkan pertukaran ion, gaya tarik-menarik antar molekul, dan ikatan kimia. Beberapa penelitian tentang metode adsorpsi telah dilakukan menggunakan material dasar diantaranya adalah zeolit [2], *Sargassum* [3], kaolin [4], dan biosorpsi [5].

Menurut penelitian Affandi (2009) abu ampas tebu memiliki kadar silika gel yang cukup tinggi yaitu sebanyak 50,36% sehingga abu ampas tebu layak dijadikan prekursor adsorben [6]. Silika gel memiliki situs aktif berupa gugus siloksan (Si-O-Si) dan silanol (Si-OH) yang dapat mengadsorpsi kation. Siloksan dan silanol ini berperan sebagai ligan yang akan menyediakan elektron bebas yang digunakan untuk berikatan dengan kation dalam hal ini adalah ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} . Mengingat kandungan gugus siloksan dan silanol yang tinggi pada silika gel hasil ekstraksi dari abu ampas tebu, sehingga abu ampas tebu berpotensi dijadikan sebagai prekursor adsorben dalam proses pemanfaatan limbah ampas tebu ini.

Pada penelitian ini dilakukan adsorpsi ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} dengan memanfaatkan silika gel sebagai adsorben hasil ekstraksi dari abu ampas tebu. Ekstraksi silika gel didasarkan pada metoda sol-gel melalui proses hidrolisis dan kondensasi. Silika gel hasil ekstraksi dikarakterisasi yang selanjutnya dijadikan sebagai adsorben ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} melalui variasi adsorpsi yaitu massa adsorben, waktu kontak antara adsorben dan adsorbat dan perbandingan variasi konsentrasi larutan ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} untuk mengetahui % teradsorpsi silika gel terhadap ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} dalam perairan.

EKSPERIMEN

Material

Bahan-bahan yang digunakan, yaitu sampelampastebeu, NaOH (pa Merck), HCl (pa Puduk), $MnSO_4 \cdot H_2O$ (pa Puduk), dan akua dm.

Instrumentasi

Instrumentasi yang digunakan pada penelitian ini adalah *Fourier Transform InfraRed* (FTIR) merek Technologies Agilent Cary 600, Difraktometer Sinar-X (PANalytical X'Pert PRO PW3040/XO), dan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) merek Agilent Technologies Cary 200 series.

Prosedur

Pembuatan Larutan

Larutan HCl 0,8 M dan 1 M dibuat dengan cara pengenceran larutan HCl pekat. Sedangkan larutan NaOH 1 M, larutan kerja Mn^{2+} dan Cu^{2+} dibuat dengan melarutkan padatan garam.

Preparasi Sampel Ampas Tebu

Sampel ampas tebu yang diambil dari penjual jus tebu dibersihkan dari kulit arinya, setelah itu dijemur di bawah sinar matahari hingga kering. Kemudian ampas tebu dibakar sampai menjadi arang. Arang ampas tebu hasil pembakaran disimpan untuk proses selanjutnya.

Ekstraksi Silika Gel

Arang ampas tebu hasil preparasi dikalsinasi dengan tungku pembakaran pada suhu $700^\circ C$ selama 6 jam. Sebanyak 10 gram abu ampas tebu ditambahkan 60 mL akua dm selanjutnya dicuci menggunakan HCl 1 M sambil diaduk hingga pH 1, dilanjutkan pengadukan secara kontinu selama 2 jam. Campuran kemudian disaring dan residu yang diperoleh selanjutnya dijadikan prekursor pembuatan silika gel.

Abu hasil pencucian dicampurkan dengan larutan basa yaitu NaOH 1 M sebanyak 60 mL sambil dididihkan selama 1 jam dengan pengadukan yang kontinu, setelah itu campuran disaring. Filtrat yang diperoleh adalah natrium silikat, dan didinginkan pada suhu ruang. Selanjutnya natrium silikat yang diperoleh dinetralkan sampai mencapai pH 7 menggunakan larutan HCl 0,8 M. Campuran selanjutnya diperam selama 18 jam. Hasil pemeraman selanjutnya disaring dan residunya dicuci dengan akua dm hangat sehingga diperoleh silika hidrogel. Silika hidrogel yang diperoleh kemudian dikeringkan menggunakan oven pada suhu $80^\circ C$ selama 20 jam. Dari hasil pengeringan diperoleh silika xerogel, kemudian silika xerogel yang diperoleh dihaluskan dan dicuci kembali dengan akua dm hangat dan dioven kembali pada suhu $120^\circ C$ selama 5 jam untuk mendapatkan silika gel.

Karakterisasi Silika Gel

Karakterisasi menggunakan FTIR

Analisis menggunakan FTIR bertujuan untuk menentukan adanya gugus siloksi, siloksan dan silanol dari silika gel dengan menggunakan FTIR Technologies Agilent 600.

Karakterisasi menggunakan XRD

Analisis menggunakan XRD bertujuan untuk menentukan kehadiran fasa kristalin pada silika gel dengan menggunakan Difraktometer Sinar-X (PANalytical X'Pert PRO PW3040/XO).

Penentuan Kondisi Adsorpsi

Variasi massa adsorben

Larutan ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} masing-masing dibuat dalam konsentrasi 10 ppm sebanyak 250 mL, kemudian kedua larutan tersebut dicampurkan dalam gelas kimia dan dihomogenkan (konsentrasi 1:1). Sebanyak 25 mL dari larutan campuran tadi dimasukkan pada labu erlenmeyer 100 mL, setelah itu dimasukkan silika gel dengan variasi massa silika gel 0,10 g; 0,15 g; 0,20 g; 0,30 g, dan 0,50 g pada erlenmeyer berbeda, campuran didiamkan selama 60 menit. Selanjutnya, campuran disaring dan filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk menganalisis sisa ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} . Hasil analisis diolah sehingga didapatkan konsentrasi ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} yang teradsorpsi dan selanjutnya diplotkan pada kurva % teradsorpsi terhadap massa adsorben.

Variasi waktu kontak silika gel dengan larutan ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+}

Larutan ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} dengan konsentrasi 1:1 diambil sebanyak 25 mL dan dimasukkan pada labu erlenmeyer 100 mL setelah itu dimasukkan silika gel sebanyak 0,3 gram pada erlenmeyer berbeda. Selanjutnya didiamkan dengan variasi waktu kontak 15 menit; 45 menit; 60 menit; 90 menit; dan 120 menit. Selanjutnya disaring dan filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk menganalisis sisa ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} . Hasil analisis diolah sehingga didapatkan konsentrasi ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} yang teradsorpsi dan selanjutnya diplotkan pada kurva % teradsorpsi terhadap waktu kontak.

Variasi konsentrasi larutan ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+}

Larutan Mn^{2+} dan Cu^{2+} dibuat dengan variasi perbandingan konsentrasi 1:1, 1:2, 1:3, 2:1, dan 3:1, dimana 1 adalah 10 ppm, 2 adalah 20 ppm dan 3 adalah 30 ppm. Untuk konsentrasi 10 ppm dibuat dalam 100 mL, dan untuk konsentrasi 20 ppm dan 30 ppm dibuat dalam 50 mL dengan volume pengambilan tiap perbandingan 25 mL. Masing-masing larutan yang diambil dihomogenkan dalam gelas kimia. Selanjutnya tiap perbandingan

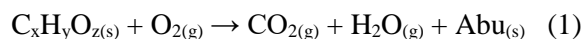
konsentrasi diambil sebanyak masing-masing 25 mL dan dimasukkan pada labu erlenmeyer 100 mL setelah itu dimasukkan silika gel sebanyak 0,3 g dan didiamkan selama 60 menit. Selanjutnya disaring dan filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk menganalisis sisa ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} . Hasil analisis diolah sehingga didapatkan konsentrasi ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} yang teradsorpsi dan selanjutnya diplotkan pada kurva % teradsorpsi terhadap variasi perbandingan konsentrasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi Adsorben

Pada penelitian ini ampas tebu yang digunakan diperoleh dari penjual jus tebu di Pasar Baru Bandung. Ampas tebu merupakan limbah dari proses pemerahan air nira pada tebu. Pada penelitian sebelumnya diketahui bahwa kadar silika yang terdapat dalam abu ampas tebu yaitu 50,36% [6]. Kadar silika yang tinggi pada abu ampas tebu membuat abu ampas tebu berpotensi dijadikan sebagai salah satu bahan dalam pembuatan silika gel.

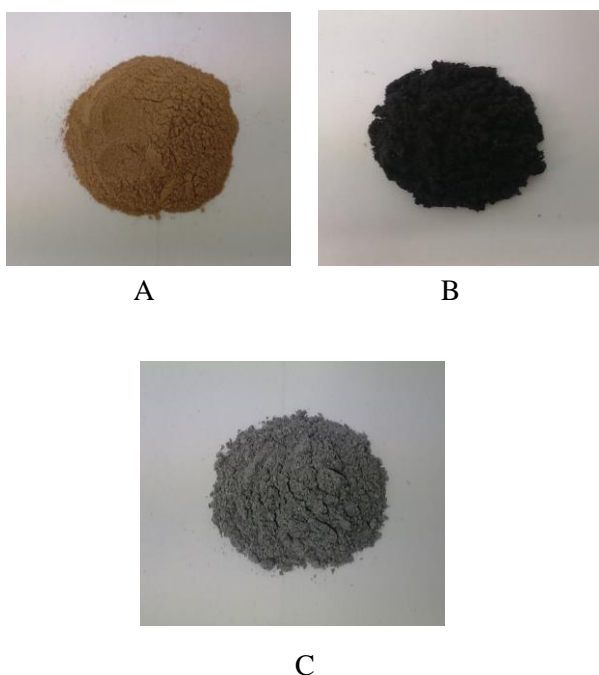
Ampas tebu yang diperoleh dijemur di bawah sinar matahari sampai kering, kemudian dibakar sampai menjadi arang. Pada tahap penjemuran terjadi proses penguapan air dari ampas tebu dan pada saat pembakaran terjadi proses karbonisasi senyawa organik yang terdapat dalam ampas tebu. Pada proses karbonisasi banyak mengeluarkan asap sebagai indikasi bahwa senyawa-senyawa volatil yang terkandung pada ampas tebu menguap. Arang ampas tebu yang telah dihasilkan dikalsinasi dalam tungku pembakaran pada suhu 700°C selama 6 jam untuk mendapatkan abu ampas tebu. Proses kalsinasi ini bertujuan untuk menghilangkan fraksi organik yang masih terdapat dalam arang ampas tebu. Fraksi organik yang terdapat dalam arang ampas tebu tersebut teroksidasi menjadi bentuk oksidanya masing-masing, termasuk juga unsur C dan H yang terdapat dalam fraksi organik ini akan berubah menjadi CO_2 dan H_2O (uap). Hal ini dapat dilihat pada persamaan 1 berikut:



Selain fraksi organik, fraksi anorganik yang berupa mineral berupa ion logam seperti K^+ , Ca^{2+} , V^{5+} , Ti^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , dan Zn^{2+} (merupakan unsur hara yang dibutuhkan tanaman untuk pertumbuhannya) teroksidasi menjadi bentuk oksidanya di dalam abu ampas tebu hasil kalsinasi. Bentuk oksidasi fraksi anorganik tersebut yaitu

K₂O, CaO, TiO₂, V₂O₅, MnO, Fe₂O₃, CuO dan ZnO [6]. Proses kalsinasi ini juga berfungsi untuk meningkatkan kadar SiO₂ dalam abu ampas tebu yang dihasilkan.

Ampas tebu sebelum dan sesudah diarangkan juga setelah dikalsinasi ditimbang massanya secara berturut-turut 100,0529 g, 26,1592 g, dan 17,9241 g. Selisih massa ampas tebu kering sebelum dan sesudah diarangkan adalah sebesar 73,8937 g, dan selisih massa arang ampas tebu dan abu ampas tebu adalah sebesar 8,2288 g. Persen fraksi organik yang hilang dalam proses pengarangan adalah sebesar 73,85%, dan dalam proses kalsinasi adalah sebesar 31,46%. Adapun kadar abu ampas tebu sebesar 17,91%. Adapun perubahan warna yang terjadi pada proses pengarangan dan kalsinasi dapat dilihat pada



Gambar 1. A: ampas tebu, B: arang ampas tebu, C: abu ampas tebu

Abu ampas tebu yang diperoleh dari hasil kalsinasi terdiri dari silika dalam bentuk oksida asam dan logam pengotor yang merupakan oksida logam. Abu ampas tebu kemudian dicuci dengan akua dm dan asam menggunakan HCl 1 M sampai pH 1. HCl merupakan asam kuat yang akan terdisosiasi sempurna dalam air menjadi H⁺ dan Cl⁻. Logam pengotor yang berupa oksida logam merupakan basa yang apabila direaksikan dengan air membentuk larutan yang bersifat basa (pH>7) [7], hal ini dapat dilihat dari pH campuran abu ampas tebu dan akua dm berkisar pada pH 10–11. Larutan campuran yang bersifat basa ini juga menunjukkan larutan yang masih banyak mengandung pengotor. Sehingga apabila oksida logam tersebut direaksikan dengan HCl maka akan

terjadi reaksi antara oksida logam yang berupa basa dengan larutan asam dari HCl membentuk garam dan molekul air. Sedangkan SiO_{2(s)} yang terdapat di dalam sampel tidak dapat larut dengan HCl karena SiO₂ merupakan oksida asam yang akan bereaksi dengan larutan basa [8], sehingga SiO_{2(s)} masih terdapat di dalam residunya.

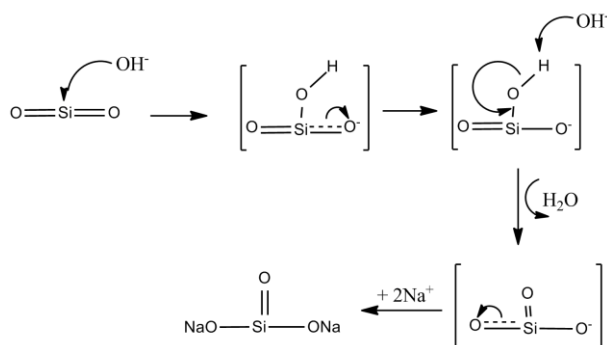
Garam yang dihasilkan pada proses pencucian ini memiliki kelarutan yang besar dalam air [9], sehingga oksida logam yang merupakan pengotor berupa garam klorida tersebut akan larut. Untuk memaksimalkan proses pencucian ini maka dilakukan pengadukan secara kontinu selama 2 jam. Selanjutnya dilakukan penyaringan yang bertujuan untuk memisahkan residu (SiO_{2(s)}) dari larutan pengotornya. Residu ini digunakan sebagai prekursor untuk proses selanjutnya.

Proses selanjutnya adalah ekstraksi natrium silikat dari abu ampas tebu hasil pencucian. Jenis ekstraksi yang digunakan dalam penelitian ini adalah ekstraksi padat-cair. Ekstraksi padat-cair merupakan proses ekstraksi yang melibatkan perpindahan massa antar fasa, dalam hal ini yang bertindak sebagai fasa padat adalah abu ampas tebu hasil pencucian dan NaOH 1 M sebagai ekstraktan. Dalam proses ekstraksi padat-cair diperlukan waktu kontak tertentu antara ekstraktan dan padatan, dalam penelitian ini waktu kontak yang digunakan yaitu selama 1 jam pada suhu ±80 °C. Reaksi yang terjadi pada proses ini dapat dilihat pada persamaan berikut.



Larutan NaOH yang merupakan basa kuat akan terdisosiasi sempurna di dalam air menjadi ion Na⁺ dan ion OH⁻. Ion OH⁻ ini merupakan spesi negatif (nukleofil) kuat berupa basa lewis yang akan menyerang gugus fungsi yang memiliki spesi positif (elektrofil) dalam hal ini yaitu gugus Si pada SiO₂. Serangan nukleofil (OH⁻) terhadap elektrofil (Si) menyebabkan terjadinya kelebihan elektron pada Si yang akhirnya akan mengakibatkan terjadinya perpindahan elektron dari Si ke salah satu atom O yang memiliki ikatan *phi* (rangkap) dari SiO₂. Hal ini mengakibatkan terjadinya reaksi adisi pada atom Si=O menjadi Si-O⁻ sehingga menghasilkan SiO₂OH⁻. Penyerangan oleh nukleofil OH⁻ pada reaksi ini terjadi dua kali. Dimana OH⁻ kedua menyerang H⁺ yang terprotonasi pada gugus OH dalam SiO₂OH⁻. Penyerangan OH⁻ ke H⁺ membentuk molekul H₂O yang terlepas dari Si melalui reaksi dehidrogenasi. Lepasnya ion H⁺ menyebabkan terbentuknya ikatan rangkap antara atom O yang ditinggalkan oleh H⁺ dengan Si membentuk Si=O. Selain menghasilkan molekul air (H₂O) reaksi dehidrogenasi juga

menyebabkan atom Si kelebihan elektron sehingga terjadi pemutusan ikatan pada Si=O kedua dan membentuk Si-O⁻ sehingga akhirnya terbentuk SiO₃²⁻. SiO₃²⁻ yang terbentuk selanjutnya bereaksi dengan dua buah ion Na⁺ yang berasal dari NaOH yang ekuivalen membentuk natrium silikat (Na₂Si₃).

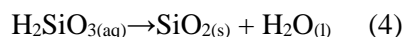
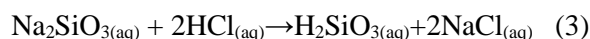


Gambar 2. Mekanisme reaksi pembentukan natrium silikat

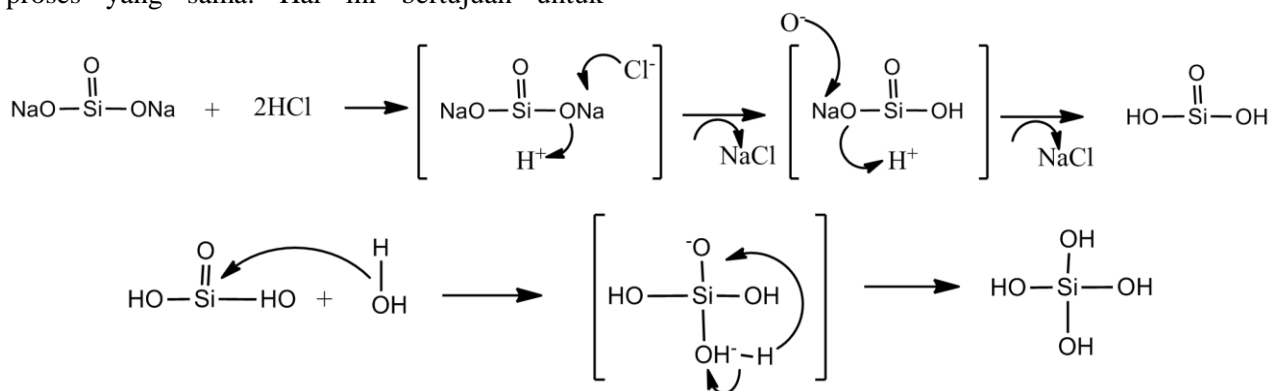
Pelarut NaOH dipilih dengan alasan bahwa silika dapat bereaksi dengan basa, terutama dengan basa kuat, seperti hidroksida alkali. Secara komersial, silika dibuat dengan mencampur larutan natrium silikat dengan suatu asam mineral. Proses ekstraksi natrium silikat ini dilakukan pada suhu $\pm 80^\circ\text{C}$, pemanasan dilakukan untuk mempercepat laju ekstraksi, karena kenaikan suhu akan meningkatkan jumlah silika yang larut ke dalam ekstrak. Pengadukan dilakukan menggunakan magnetik stirer pada kecepatan 350 rpm. Secara umum pengadukan bertujuan untuk mendistribusikan suhu agar merata dan mempercepat kontak antara pelarut dan zat terlarut. Pada proses ekstraksi, pengadukan bertujuan untuk mengurangi pengendapan. Proses ekstraksi ini dilakukan dalam botol PP, hal ini untuk menghindari kontaminasi silikat kaca apabila menggunakan wadah berbahan dasar kaca. Selanjutnya campuran disaring dan residu kemudian diekstrak kembali dengan NaOH dengan proses yang sama. Hal ini bertujuan untuk

mengoptimalkan proses ekstraksi natrium silikat dari residu. Filtrat yang diperoleh dari hasil penyaringan disimpan pada wadah plastik yang bertujuan untuk menjaga kandungan natrium silikat.

Proses selanjutnya yaitu pembentukan silika gel. Pembentukan silika gel ini dilakukan melalui proses sol-gel, yaitu dengan menambahkan asam ke dalam larutan natrium silikat yang dihasilkan dari tahap sebelumnya. Asam yang digunakan pada tahap ini adalah HCl 0,8 M. Larutan natrium silikat hasil ekstraksi mempunyai pH 12–13 kemudian ditambahkan HCl tetes demi tetes dengan pengadukan kontinu sampai pH campuran 7. Penambahan tetes demi tetes dan pengadukan kontinu ini bertujuan agar reaksi terjadi secara homogen dan sempurna. Secara garis besar reaksi yang terjadi dalam proses pembentukan silika gel terdapat pada persamaan 11–12.



Rincian mekanisme reaksi antara natrium silikat dan HCl ini dapat digambarkan pada **Gambar 2**. Dari mekanisme reaksi ini dapat dilihat bahwa reaksi yang pertama terjadi saat penambahan asam terhadap natrium silikat adalah reaksi protonasi. HCl merupakan asam kuat yang akan terdisosiasi sempurna di dalam air menjadi ion H⁺ dan Cl⁻. Spesi O memiliki sifat elektronegatif yang cukup besar untuk menyerang H⁺ hasil disosiasi HCl yang memiliki sifat elektropositif, sehingga akan terjadi tarikan kuat antara O dan H membentuk ikatan hidrogen, O-H. Ion Na⁺ yang terlepas akan diikat oleh ion Cl⁻ membentuk garam NaCl yang merupakan hasil samping dari reaksi ini. Begitu juga dengan spesi O yang kedua akan mengalami reaksi yang sama seperti spesi O yang pertama. Dalam reaksi pertama ini terbentuk asam silikat.

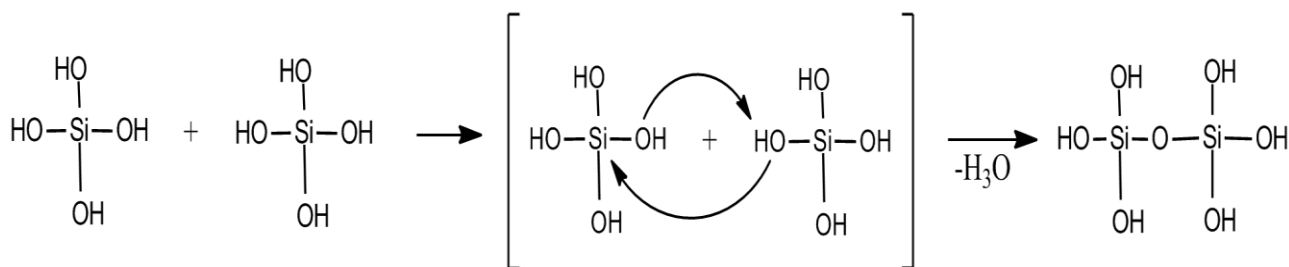


Gambar 3. Mekanisme reaksi pembentukan Si(OH)₄

Selanjutnya, asam silikat yang terbentuk dihidrolisis oleh nukleofil berupa molekul air dan menghasilkan alkohol. Gugus Si=O akan teradisi oleh ion OH^- pada molekul air yang akan membentuk produk intermediet HOH-Si-O^- . H^+ pada HOH-Si-O^- akan lepas dan secara cepat akan terikat pada O^- menjadi OH . Produk akhir dari reaksi ini adalah terbentuknya silika hidrosol ($\text{Si}(\text{OH})_4$). Silika hidrosol ini berupa monomer. Monomer-monomer ini kemudian akan saling berpolimerisasi satu sama lain membentuk dimer, trimer, dan seterusnya sehingga terbentuk produk akhir berupa polimer silikat melalui pembentukan ikatan siloksan Si-O-Si. Pembentukan polimerisasi monomer silikat berbentuk jaringan ini satu sama

lain akan saling berikatan silang dan membentuk struktur padat berongga. Reaksi polimerisasi ini digambarkan sesuai **Gambar 4**.

Pembentukan ikatan siloksan (Si-O-Si) melibatkan reaksi substitusi nukleofilik atom O dari salah satu monomer $\text{Si}(\text{OH})_4$ menyerang Si dari monomer $\text{Si}(\text{OH})_4$ yang lainnya dan melepas salah satu gugus $-\text{OH}$. Pada saat yang bersamaan ion OH^- yang terlepas akan menyerang ion H^+ untuk membentuk H_2O . Ikatan siloksan yang terbentuk akan menghasilkan struktur siklis yang selanjutnya dapat membentuk bola-bola polimer. Struktur siklis yang terbentuk menyebabkan gel bersifat kaku.



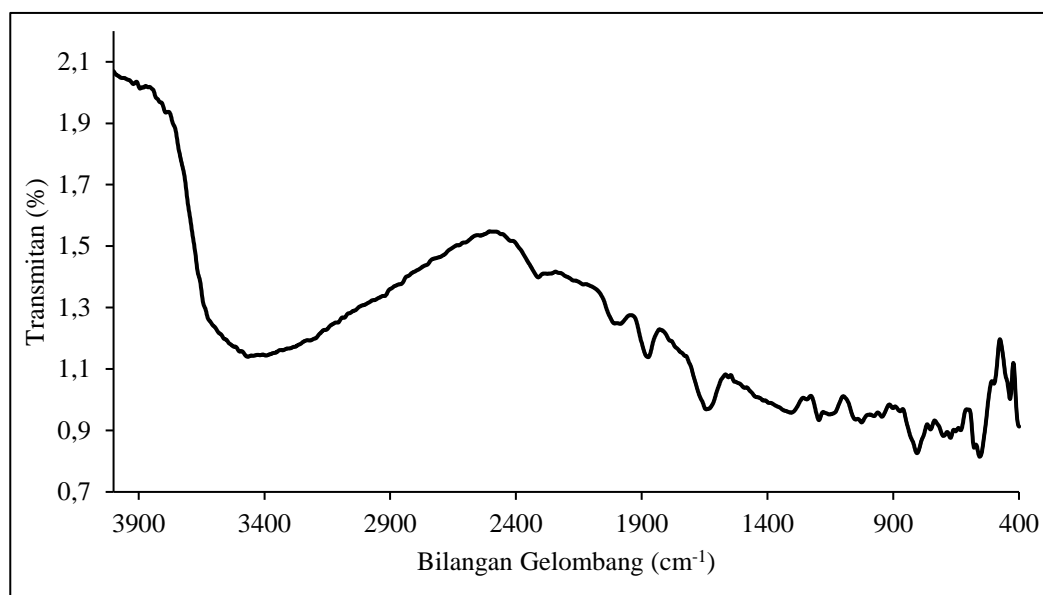
Gambar 4. Mekanisme reaksi pembentukan polimersilika

Proses ini terjadi saat proses pemeramandengan lama waktu pemeraman selama 18 jam yang bertujuan agar makintebal jaringan yang terbentuk membentuk gel, dan mengalami penyusutan volume yang disertai dengan pelepasan garam-garam yang tersisa. Adanya gugus $-\text{OH}$ dalam struktur padat ini menyebabkan polimer silikat mudah menyerap molekul air. Banyaknya air yang dijerap mengakibatkan struktur menjadi gel disebut silika hidrogel. Silika hidrogel yang terbentuk selama proses pemeraman ini disaring kemudian residu dicuci kembali dengan akua dm agar garam-garam yang masih tersisa dalam silika hidrogel dapat larut. Silika hidrogel ini kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 80°C selama 20 jam. Pada proses ini akan terjadi gejala sineresis dimana sedikit demi sedikit air bebas yang terjepit dalam silika akan lepas karena adanya ikatan hidrogen antara O dan H pada silika dengan air yang mudah diputus oleh panas. Hasil dari sineresis ini berupa silika xerogel yang selanjutnya ditumbuk menjadi serbuk untuk memperluas permukaannya dan dilakukan proses pencucian kembali untuk melarutkan sisa garam dan pengotor lainnya yang masih terdapat dalam silika xerogel.

Tahap terakhir yaitu silika xerogel dipanaskan dengan suhu 120°C selama 5 jam untuk menguapkan sisa airnya sehingga didapatkan silika gel yang berfasa amorf. Silika gel yang diperoleh dari proses ini sebesar 1,1814 gram dari 10,0001 gram abu ampas tebu, dan persen rendemennya adalah sebesar 88,19%. Kadar silika yang diperoleh dari hasil ekstraksi adalah 11,83%.

Karakterisasi Silika Gel dengan Menggunakan FTIR

Silika gel kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR dan XRD untuk menentukan tingkat keberhasilan proses ekstraksi. Karakterisasi pertama yaitu analisis gugus fungsi yang terdapat pada SiO_2 menggunakan FTIR. Dimana masing-masing gugus fungsi memiliki serapan yang khas pada bilangan gelombang tertentu sehingga dapat dianalisis secara kualitatif dengan menggunakan FTIR. Salah satu indikasi dari terbentuknya SiO_2 adalah adanya gugus silanol (Si-OH), siloksi (Si-O), dan siloksan (Si-O-Si). Serapan inframerah SiO_2 dari silika gel hasil ekstraksi ditunjukkan pada **Gambar 5**.



Gambar 5. Spektrum FTIR silika gel hasil ekstraksi dari ampas tebu

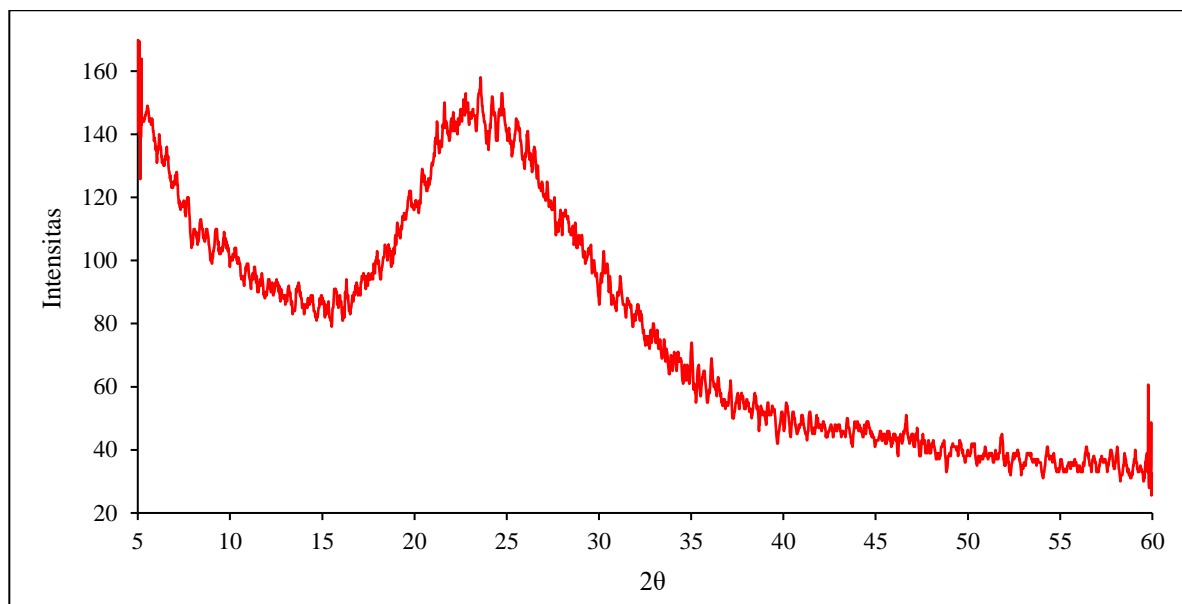
Berdasarkan **Gambar 5.** diperoleh data puncak-puncak spektrum inframerah silika gel hasil ekstraksi dari ampas tebu. Pada pita serapan yang diperoleh pada bilangan gelombang 3465,767 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi regangan gugus -OH yang melebar berasal dari gugus Si-OH. Adanya gugus -OH tersebut dipertegas dengan adanya pita serapan pada bilangan gelombang 1643,905 cm^{-1} hal ini menunjukkan adanya vibrasi bengkokan gugus -OH dari gugus Si-OH. Pita serapan bilangan gelombang berikutnya adalah 1195,646 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk gugus Si-O dari Si-O-Si. Hal ini dipertegas dengan munculnya pita serapan bilangan gelombang pada 1152,978 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi regangan gugus Si-O dari Si-O-Si, juga pita serapan bilangan gelombang pada 1025,314 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk gugus Si-O dari Si-O-Si. Pita serapan bilangan gelombang berikutnya adalah 978,469 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi regangan gugus Si-O dari Si-O. Hal tersebut diperjelas kembali dengan munculnya pita serapan pada 805,727 cm^{-1} yang menandakan vibrasi ulur simetri Si-O pada ikatan Si-O. Pita serapan pada bilangan gelombang 672,532 cm^{-1} merupakan vibrasi bengkokan dari Si-O-Si. Dan pita serapan bilangan gelombang adalah 435,719 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk Si-O-Si. Interpretasi spektra infra merah silika gel hasil ekstraksi dari ampas tebu disajikan pada **Tabel 1.**

Tabel 1. Interpretasi serapan infra merah pada silika gel ampas tebu

Bilangan Gelombang (cm^{-1})	Interpretasi Gugus Fungsi
3465,767	Vibrasi regangan -OH dari Si-OH
1643,905	Vibrasi bengkokan -OH dari Si-OH
1195,646	Vibrasi tekuk Si-O dari Si-O-Si
1152,978	Vibrasi regangan Si-O dari Si-O-Si
1025,314	Vibrasi tekuk Si-O dari Si-O-Si
978,469	Vibrasi regangan Si-O dari Si-O
805,727	Vibrasi ulur simetri Si-O dari Si-O
672,532	Vibrasi bengkokan Si-O-Si
435,719	Vibrasi tekuk Si-O-Si

Karakterisasi Silika Gel dengan Menggunakan XRD

Karakterisasi selanjutnya adalah XRD yang bertujuan untuk mengetahui fasa yang terbentuk pada silika gel. Hasil uji XRD disajikan pada **Gambar 6.**

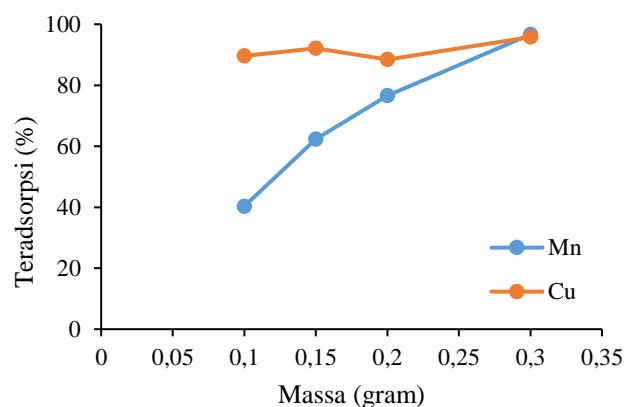


Gambar 6. Difaktogram silika gel hasil ekstraksi dari silika gel

Struktur dan fase yang terkandung dalam sampel ditentukan dengan teknik difraksi sinar-X (XRD) pada sudut $2\theta = 5-60^\circ$. Dari gambar tersebut diketahui bahwa pola difraksi dari silika gel hasil ekstraksi menunjukkan fasa yang terbentuk adalah amorf, hal ini dapat dilihat terbentuknya *noise* pada grafik yang dihasilkan. Hal ini diakibatkan karena sinar-X yang ditembakkan oleh alat XRD tidak mampu didifraksikan secara sempurna oleh struktur yang amorf sehingga sudut difraksi sinar-X yang dibaca oleh alat jadi tidak beraturan akibat terjadinya penghamburan.

Variasi massa adsorben

Adsorpsi silika gel hasil ekstraksi dari ampas tebu terhadap ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} dilakukan dengan variasi massa adsorben 0,10 gram; 0,15 gram; 0,20 gram; 0,30 gram dan 0,50 gram. Proses adsorpsi dilakukan pada waktu konstan yaitu 60 menit dengan metode *batch*. Campuran kemudian disaring dan filtrat yang dihasilkan diuji konsentrasi logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} yang tersisa dengan AAS. Konsentrasi ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} diukur terlebih dahulu sebelum dan sesudah adsorpsi. Pengukuran konsentrasi larutan ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} sebelum adsorpsi diperoleh konsentrasi sampel awal berturut-turut sebesar 5,183 ppm dan 5,434 ppm. Hasil pengukuran konsentrasi larutan ion logam Mn^{2+} setelah adsorpsi pada variasi massa diperoleh 3,135 ppm; 1,953 ppm; 1,212 ppm; 0,173 ppm dan 0,022 ppm. Sedangkan konsentrasi larutan ion logam Cu^{2+} setelah adsorpsi diperoleh 0,567 ppm; 0,427 ppm; 0,639 ppm; 0,229 ppm dan 0,293 ppm. Hasil pengukuran AAS kedua logam ini diplotkan pada kurva sesuai **Gambar 7**.



Gambar 7. Kurva adsorpsi variasi massa adsorben

Berdasarkan data tersebut dapat diperoleh data bahwa pada adsorpsi ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} semakin banyak massa adsorben yang digunakan, maka semakin besar efisiensi penyerapan terhadap ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} . Bertambahnya massa silika gel sebanding dengan bertambahnya jumlah partikel pada adsorben sehingga menyebabkan bertambahnya sisi aktif adsorpsi dan efisiensi penyerapan meningkat. Efisiensi penyerapan untuk ion logam Mn^{2+} paling tinggi pada masaa adsorben 0,5 gram yaitu sebesar 99,58%, adapun efisiensi paling tinggi pada ion logam Cu^{2+} pada massa adsorben 0,3 gram yaitu sebesar 95,79%.

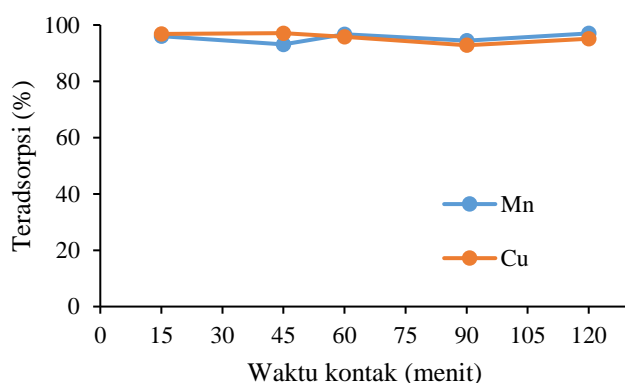
Adsorpsi pada ion logam Cu^{2+} menunjukkan adanya kejenuhan sehingga hasil adsorpsinya cenderung konstan pada efisiensi adsorpsi $\pm 90\%$. Adsorpsi ion logam Cu^{2+} terjadi penurunan pada massa adsorben 0,2 gram dan 0,5 gram, hal ini mengindikasikan penyerapan ion logam Cu^{2+} mengalami desorpsi atau terlepas kembali dari adsorben yang disebabkan oleh lemahnya interaksi yang terjadi antar ion logam Cu^{2+} dengan adsorben,

dan ion logam Cu^{2+} ini juga harus berkompetisi dengan ion logam Mn^{2+} untuk terikat pada adsorben. Kecenderungan ini juga dapat disebabkan karena pada proses adsorpsi mula-mula situs aktif pada silika gel yakni gugus silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si) yang bertanggung jawab terhadap penyerapan ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} menyerap lebih banyak ion logam Cu^{2+} terlebih dahulu dibandingkan ion logam Mn^{2+} . Adsorpsi ion logam Cu^{2+} ini terus berlanjut hingga akhirnya mencapai tingkat kejenuhan situs aktif dimana semua gugus silanol dan siloksan telah berikatan dengan ion logam Cu^{2+} baru ion logam Mn^{2+} . Kejenuhan ini mengakibatkan proses desorpsi dimana ion logam Cu^{2+} yang telah terserap akan terlepas kembali setelah proses adsorpsi.

Interaksi yang terjadi antara adsorben dan adsorbat adalah ikatan fisika atau fisisorpsi. Ikatan lemah ini diakibatkan adanya gaya *van der Waals*, khususnya gaya ion dipol. Gaya ion dipol ini merupakan interaksi elektrostatik yang terjadi antara suatu ion (bisa kation atau anion) dengan suatu molekul polar. Gaya ini disebabkan karena Mndan Cu yang menempel pada O^- yang terikat pada Si-OH dan Si-O-Si , dimana ikatan hidrogen antara O dan H terlepas akibat adanya persaingan keelektronegatifan antara H^+ , Mn^{2+} dan Cu^{2+} membentuk Si-O-Mn-O-Si dan Si-O-Cu-O-Si .

Variasi waktu kontak

Adsorpsi silika gel kedua adalah variasi waktu kontak antara larutan ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} dan silika gel yang dilakukan dengan waktu 15 menit; 45 menit; 60 menit; 90 menit; dan 120 menit dan massa adsorben 0,3 gram. Proses adsorpsi ini dilakukan menggunakan metode *batch*. Campuran antara adsorben dan larutan ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} diukur menggunakan AAS. Data yang diperoleh kemudian diplotkan pada kurva sesuai **Gambar 8**.



Gambar 8. Kurva adsorpsi variasi waktu kontak

Berdasarkan kurva pada **Gambar 8**, dapat diamati bahwa seiring bertambahnya waktu kontak antara adsorben dan adsorbat, tidak terjadi kenaikan yang terlalu signifikan terhadap adsorpsi ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} . Dan pola yang terbentuk dari proses adsorpsi pada variasi waktu ini tidak memiliki pola yang beratur. Hal ini terjadi karena kecepatan adsorpsi terjadi pada awal waktu kontak, setelah hampir semua sisi aktif berinteraksi dengan ion logam, kecepatan adsorpsi menurun. Sehingga tidak terjadi peningkatan kapasitas adsorpsi secara signifikan karena sisi aktif adsorben telah jenuh, jadi kecepatan adsorpsi sekarang hanya bergantung dengan migrasi ion logam dalam fase cairan kepada permukaan kompleks adsorben-adsorbat.

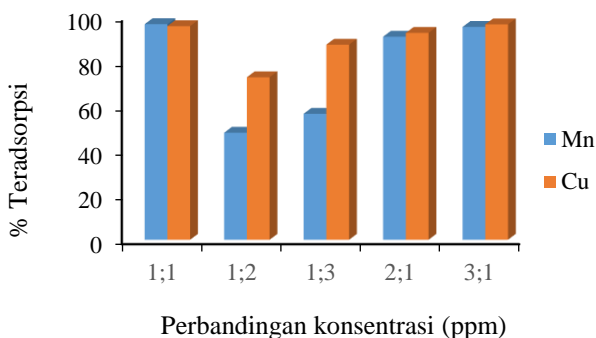
Bila permukaan sudah jenuh atau mendekati jenuh terhadap adsorbat, dapat terjadi dua hal, yaitu pertama terbentuk lapisan adsorpsi kedua dan seterusnya di atas adsorbat yang telah terikat di permukaan, gejala ini disebut adsorpsi multilayer, sedangkan yang kedua tidak terbentuk lapisan kedua dan seterusnya sehingga adsorbat yang belum teradsorpsi berdifusi keluar pori dan kembali ke arus fluida.

Variasi perbandingan konsentrasi

Kemampuan penyerapan suatu adsorben dipengaruhi oleh konsentrasi dari larutan ion logam. **Gambar 9**, menunjukkan pengaruh perbandingan variasi konsentrasi ion logam terhadap efisiensi penyerapan silika gel ampas tebu. Efisiensi dan kapasitas adsorpsi ion logam Mn^{2+} ternyata dipengaruhi oleh ion logam Cu^{2+} , begitu juga sebaliknya. Keberadaan ion-ion tersebut dalam larutan adsorbat dapat menurunkan efisiensi dan kapasitas adsorpsi dari ion lainnya oleh adsorben silika gel. Hal ini disebabkan terjadinya kompetisi antar ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} dalam memperebutkan sisi aktif adsorben untuk membentuk kompleks adsorben-adsorbat.

Nilai efisiensi adsorpsi ion logam Cu^{2+} lebih tinggi dibandingkan ion logam Mn^{2+} . Hal ini disebabkan kelarutan Cu^{2+} dalam bentuk hidroksida dan sulfatnya lebih kecil dibandingkan Mn^{2+} . Dari besarnya nilai efisien penyerapan ion logam Cu^{2+} menunjukkan bahwa silika gel dapat menyerap ion logam Cu^{2+} dengan baik. Hal ini juga dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya ion logam Cu^{2+} memiliki jari-jari atau ukuran ion lebih besar dibandingkan dengan ion logam Mn^{2+} yaitu sebesar $0,87 \text{ \AA}$ sedangkan ion logam Mn^{2+} memiliki jari-jari ion $0,81 \text{ \AA}$ [10] Polaritas ion logam Cu^{2+} lebih besar dibandingkan dengan ion logam Mn^{2+} , sehingga lebih mudah melepaskan ikatan dengan molekul pada adsorben yang bersifat polar. Begitu pula dengan

kemampuan ion logam Cu^{2+} untuk menarik elektron dari molekul lebih besar dibanding dengan ion logam Mn^{2+} .



Gambar 9. Kurva adsorpsi variasi perbandingan konsentrasi

Menurut prinsip *Hard and Soft Acid Base* (HSAB) yang dikemukakan oleh Pearson, asam keras akan berinteraksi dengan basa keras untuk membentuk kompleks, begitu juga asam lemah dengan basa lemah. Interaksi asam keras dengan basa keras merupakan interaksi ionik, sedangkan interaksi asam lemah dengan basa lemah interaksinya lebih bersifat kovalen. Ion logam Mn^{2+} mempunyai jari-jari lebih kecil dari ion logam Cu^{2+} , karenanya ion logam Mn^{2+} mempunyai kerapatan tinggi yang disebabkan gaya tarik muatan antar ionnya lebih kuat sehingga sifatnya lebih keras dibandingkan ion logam Cu^{2+} . Melihat hasil adsorpsi silika gel pada ion logam Mn^{2+} dan ion logam Cu^{2+} silika gel lebih dulu menyerap ion logam Cu^{2+} dari pada ion logam Mn^{2+} , hal ini menunjukkan silika gel termasuk basa lemah atau intermediet. Silika gel mengandung gugus aktif silanol (Si-OH) dan siloksan (Si-O-Si), dengan demikian gugus -O pada kedua gugus akan mengikat ion logam Cu^{2+} dan Mn^{2+} . Ikatan antara ion logam Cu^{2+} dan Mn^{2+} dengan -O pada silanol dan siloksan melalui pembentukan ikatan koordinasi, dimana pasangan elektron bebas dari O pada -OH akan menempati orbital kosong yang dimiliki oleh ion logam tersebut sehingga terbentuk kompleks koordinasi.

Selain itu, ion logam Cu^{2+} lebih dulu teradsorpsi dari pada ion logam Mn^{2+} oleh silika gel dapat dilihat juga dari bilangan koordinasi kedua logam. Dimana ion logam Cu^{2+} mempunyai bilangan koordinasi 4 (tetrahedral) sedangkan ion logam Mn^{2+} mempunyai bilangan koordinasi 6 (oktahedral). Silika gel mempunyai bilangan koordinasi 4 (tetrahedral) yang dapat diasumsikan kalau silika gel akan lebih dulu menyerap ion logam Cu^{2+} yang mempunyai bilangan koordinasi yang sama, dimana ion logam Cu^{2+} meneruskan ikatan -O dalam gugus aktif dalam silika gel.

Setelah situs aktif dari silika gel jenuh, maka ion logam Cu^{2+} akan terdesorpsi dan tempatnya akan digantikan ion logam Mn^{2+} .

SIMPULAN

Penelitian ini dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Silika gel hasil ekstraksi dari abu ampas tebu dikarakterisasi dengan FTIR menunjukkan terdapat gugus siloksi, silanol dan siloksan. Sedangkan hasil XRD menunjukkan silika gel yang terbentuk berfasa amorf, dan
2. Terdapat kompetisi antara ion logam Mn^{2+} dan Cu^{2+} dimana dari semua variasi adsorpsi yang diuji, ion logam Cu^{2+} lebih dulu teradsorpsi dari pada ion logam Mn^{2+} .

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Kimia UIN SGD Bandung atas diskusi interpretasi FTIR dan AAS; Laboratorium Pusat Survei Geologi (PSG) atas diskusi interpretasi XRD.

REFERENSI

- [1] Republik Indonesia, "Peraturan Pemerintah no 85 tahun 1999 tentang Perubahan atas Peraturan Pemerintah no 18 tahun 1999 tentang Pengelolaan Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun," Kementrian Lingkungan Hidup, Jakarta, 1999.
- [2] M.I. Panayotova, "Kinetic and Thermodynamic of Copper Ion Removal from Wastewater by Use of Zeolite," *Waste Management*, no. 21, pp. 671-676, 2001.
- [3] B Barkhordar and M Ghiasseddin, "Comparision of Langmuir and Freundlich Equilibrium in Cr, Cu and Ni Adsorption by Sargassum," *Iranian J. Enveronmental Health Science Eng*, vol. 1(2), pp. 58-64, 2004.
- [4] Susmita Sen Gupta and Krishna G. Bhattacharyya, "Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) Ions on Kaolinite and Montmorillonite Surfaces from Aqueous Medium," *Journal of Environmental Management*, vol. 87, pp. 46-58, 2008.
- [5] V. Vinodhini and Nilanjana Das, "Mechanism of Cr (VI) Biosorption by Neem Sawdust," *American-Eurasian Journal of*

- Scientific Research*, vol. 4, no. 4, pp. 324-329, 2009.
- [6] Samsudin Affandi, Heru Setyawan, Sugeng Winardi, Agus Purwanto, and Ratna Balgis, "A facile Method for Production of High-purity Silica Xerogels from Bagasse Ash," *Advanced Powder Technology*, no. 20, pp. 468–472, 2009.
- [7] Didi Kuswadi, *Kimia Anorganik Jilid 2*. Bandung: Tarsito, 1985.
- [8] Dede Suhendar, *Kimia Anorganik III*. Bandung, Jawa Barat, Indonesia, 2013.
- [9] David R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 85th ed., Editor-in-Chief, Ed.: CRC Press, 2004-2005.
- [10] Kristian H. Sugiyanto and Retno H. Suyanti, *Kimia Anorganik Logam*. Yogyakarta: Graha Ilmu, 2010.