

SELEKTIVITAS ADSORPSI SISTEM BINER ANIONIK (Au/Cr) MENGGUNAKAN SUPERPARAMAGNETIK Fe₃O₄/OA/SiO₂-DIAMINO

Mighfar Syukur^{1*}, Armydha Dwi Susanti²

¹Prodi Farmasi, Sekolah Tinggi Ilmu Farmasi Semarang

Jl. Ledjen Sarwo Edhie Wibowo Km 1, Plamongsari, Semarang

²Prodi Analisis Kesehatan, Akademi Analisis Kesehatan 17 Agustus Semarang

Jl. Jendral Sudirman No.350, Semarang

*Email: syukurads@yahoo.co.id

Abstrak

Telah dilakukan sintesis Fe₃O₄/OA/SiO₂-diamino dengan prekursor nanopartikel Fe₃O₄ dan larutan N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoksi silan sebagai pembentuk lapisan aminosilika. Material disintesis dengan metode sono-kopresipitasi dan hasilnya digunakan dalam pengujian adsorpsi Au dalam larutan dan membandingkan selektivitasnya terhadap ion sejenis. Karakterisasi adsorben dilakukan dengan difraktometer sinar-X (XRD), dan Transmission Electron Microscopy (TEM) dan Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX). Untuk melihat hasil dan selektivitas adsorpsi diukur dengan Atomic absorption Spectroscopy (AAS). Kajian terhadap parameter eksperimen yang mempengaruhi adsorpsi ion Au(III) pada permukaan adsorben dilakukan dengan variasi pH dan waktu kontak. Studi mengenai kinetika adsorpsi dianalisis menggunakan model pseudo-orde 1 dan pseudo-orde 2 dan sebagai akibatnya, diperoleh hasil yang paling cocok melalui perhitungan pseudo-orde 2 dengan konstanta laju adsorpsi sebesar 0,9972 g mM⁻¹min⁻¹. Selain itu, penjelasan kapasitas dan energi adsorpsi terbaik ditunjukkan melalui isoterm Langmuir yaitu sebesar 83,333 mg/g dengan energi sebesar 25,052 kJ/mol. Adsorben menunjukkan selektivitasnya dalam mengadsorpsi ion Au(III) pada sistem biner logam Au(III)/Cr(VI) dengan koefisien selektivitas 1:1 mol α_{Au-Cr} (5.554).

Kata kunci : Adsorpsi, Emas, Fe₃O₄ modifikasi, Kromium, Selektivitas

PENDAHULUAN

Limbah elektronik (*E-Waste*) merupakan suatu barang-barang yang terdiri dari peralatan elektronik yang telah rusak atau tidak dikehendaki lagi. Komposisi bahan-bahan yang terkandung dalam limbah elektronik adalah bahan plastik, bahan oksida, logam-logam seperti Cu, Pd, Fe, Ni, Sn, Pb, Al, Zn, Ag dan Au.. Kim *et al.* (2011) melaporkan bahwa kandungan PCB ponsel adalah (0,045% Au, 2,3% Ni, 66% Cu dan 33,66% senyawa non logam). Pada komponen PCB dan *Liquid Crystal Display* (LCD) mengandung Al, Cr, Fe, Ni dan Cu masing-masing sebesar 1,03%, 0,85%, 5,89%, 3,02%, dan 1,17%. (Maragkos *et al.* 2013). Keberadaan limbah elektronik semakin lama akan semakin menumpuk sehingga diperlukan penanganan dan pengolahan yang ramah lingkungan.

Besi oksida adalah senyawa yang tersebar luas di alam, dan juga telah banyak disintesis di laboratorium. Material ini merupakan oksida yang paling umum digunakan dalam berbagai aplikasi teknologi (Kumar, 2009). Hematit, adalah oksida besi tertua dikenal dan tersebar luas di batuan dan tanah (Cornell & Schwertmann, 2003). Memiliki sifat kemagnetan yang besar, sehingga mampu ditarik magnet secara sempurna walaupun berada dalam sistem larutan. Akan tetapi memiliki kelemahan salah satunya yaitu mudah teroksidasi, dan sensitif terhadap asam maupun basa (Lu *et al.*, 2007).

Asam oleat (OA) merupakan surfaktan yang umum digunakan untuk menstabilkan magnetit. Ikatan kimia terjadi antara gugus kepala karboksilat COO⁻ dengan nanopartikel besi. Sistem *monodispers* Fe₃O₄ telah berhasil disintesis dengan ukuran 7 dan 25 nm menggunakan surfaktan asam oleat (Zhang *et al.*, 2006). Asam oleat dengan rantai C₁₈ yang memiliki ikatan rangkap dua ditengah menyebabkan kekakuan. Kekakuan tersebut dipostulatkan sebagai penstabil yang efektif, dan telah dibuktikan pada asam stearat yang sama-sama memiliki C₁₈, tanpa ikatan rangkap distrukturnya tidak dapat menstabilkan magnetit (Wu *et al.*, 2008).

Dai *et al.* (2013) mensintesis Fe_3O_4 melalui metode sonokimia dengan menambahkan asam oleat sebagai *capping agent*, menghasilkan sistem monodispers yang teratur. Meskipun telah dilakukan sistem *monodispers* untuk melindungi Fe_3O_4 , perlu dilakukan juga pembentukan *shell* SiO_2 untuk menambahkan sifat kestabilan dalam suhu dan penambahan diamino yang bertujuan untuk menambahkan kemampuan Fe_3O_4 dalam menarik anion dalam larutan.

Permukaan silika dapat dimodifikasi dengan beberapa gugus fungsi diantaranya amina, tiol, dan difenil fosfat. Abdollahi *et al.* (2012) memodifikasi permukaan silika dengan APTES sebagai tempat pertumbuhan bijih emas yang sebelumnya telah direduksi dengan natrium sitrat. Pertumbuhan terjadi melalui pengikatan amina dengan partikel Au sebesar 4,5 nm. Imamogulu *et al.* (2005) melakukan modifikasi silika gel dengan 3-(2- Aminoetil amino) untuk adsorpsi ion Au, Pd dan Cu dengan persen recovery besar pada level 0,5 mg/L. Imobilisasi silika juga telah dilakukan menggunakan 4-fenilasetofenon 4-aminobenzoil hidrazon (PAAH) untuk mengadsorpsi Cu(II), Ni(II) dan Co(II). Adsorpsi optimum didapatkan ketika pH antara 6 dan 7, dikarenakan pada pH asam kation logam cenderung berkompetisi dengan H^+ untuk terikat pada adsorben (Hatai *et al.*, 2008).

Berdasarkan kandungan material yang ada didalam limbah elektronik yang memiliki nilai ekonomi tinggi seperti Au, maka dalam penelitian ini, dilakukan adsorpsi sistem biner Au/Cr menggunakan material $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}/\text{SiO}_2$ -Diamino serta melihat selektivitasnya terhadap kedua logam tersebut.

METODOLOGI

Preparasi $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}$

Preparasi $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}$ dilakukan melalui metode sono-kopresipitasi. Sebanyak 2,703 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan 1,39 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ di larutkan dalam 40 mL akuabides dibawah pengontrolan gas N_2 . Larutan disonikasi, serta tambahkan secara *droplet* NH_3 25% sebanyak 7 mL. 0,5 g asam oleat ditambahkan kedalam larutan dan disonikasi selama 1 jam dengan 50 °C. Larutan di cuci menggunakan akuades, selanjutnya dikeringkan pada 80 °C.

Preparasi $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}/\text{SiO}_2$ -Diamino

Seberat 0,5 g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}$ diasamkan dengan HCl 0,5M 5 mL dan tambahkan 10 mL metanol. Stirring Na_2SiO_3 dan gugus N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoksi silan selama 30 menit. Kemudian campurkan kedua larutan dan disonikasi selama 10 menit, dilanjutkan dengan penetralan menggunakan HCl 0,5M serta pengadukan selama 3 jam. Larutan didiamkan selama 24 jam dan dinetralkan dengan akuabides. Residu dipisahkan dengan magnet eksternal, dikeringkan pada 80°C.

Karakterisasi $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}/\text{SiO}_2$ -Diamino

Karakterisasi $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}/\text{SiO}_2$ -Diamino dilakukan dengan pengukuran X-Ray Diffraction (XRD) untuk mengetahui tingkat kecocokan terhadap data JCPDF standar. Untuk ukuran serta komposisi kristal dilakukan menggunakan Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX). Sedangkan untuk mengetahui selektivitas adsorben terhadap anion, dilakukan pengukuran menggunakan Atomic absorption Spectroscopy (AAS)

Pengaruh pH dan Kajian kinetika adsorpsi

Sebanyak 10 mg adsorben $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}/\text{SiO}_2$ -Diamino digunakan untuk mengadsorpsi ion Au dalam 10mL larutan HAuCl_4 . Adsorpsi AuCl_4^- dilakukan dengan variasi pH (1, 2, 3, 4, 5, dan 6). Kemudian dilakukan variasi waktu pada pH optimum, guna untuk menentukan kinetika adsorpsi dan waktu optimum adsorpsi yaitu pada (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, dan 150). Selain itu dilakukan juga kajian variasi konsentrasi untuk menentukan isoterm adsorpsi dan kapasitas adsorpsi dengan menggunakan dua model isoterm (Langmuir dan Freundlich).

Selektivitas adsorpsi ion Au dengan ion Cr

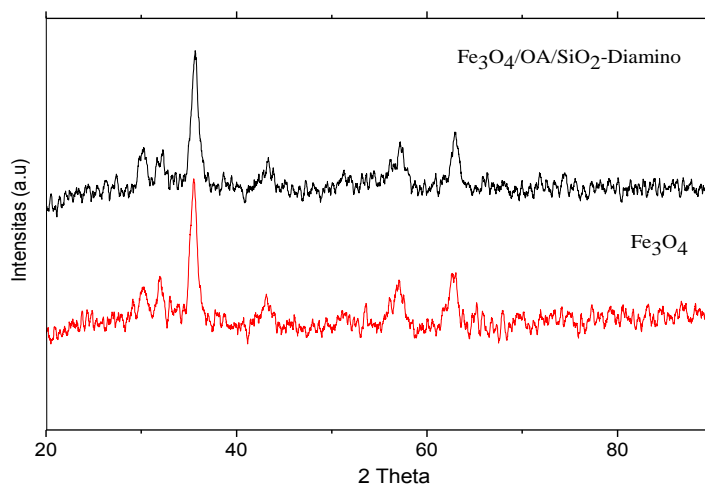
Sebanyak 10 mg adsorben digunakan sebagai uji kompetisi sistem biner Au/Cr. Adsorpsi dilakukan dalam sistem *batch* dengan cara menambahkan 10 mL campuran larutan ion Au dan ion Cr pada perbandingan konsentrasi 1:1 yaitu 20, 40, 80, 100, 120 dan 150 ppm. Termodinamika adsorpsi sistem biner dikaji berdasarkan persamaan isoterm adsorpsi model Langmuir dan Freundlich, yang dikoreksi dengan isoterm D-R.

Untuk melihat dan mencari nilai selektivitas adsorben terhadap adsorpsi ion Au, dilakukan dengan memperbesar jumlah ion Cr. Perbandingan yang dilakukan yaitu 1:1, 1:2 dan 1:3.

HASIL DAM PEMBAHASAN

Karakterisasi XRD Material Fe₃O₄/OA/SiO₂-Diamino

Identifikasi kristal Fe₃O₄ hasil sintesis dilakukan dengan membandingkan data standar JCPDS dengan kemunculan peak utama kristal Fe₃O₄ pada 2θ (30,21; 35,50; 43,21; 57,22; dan 62,89) yang cocok dengan data standart Fe₃O₄ JCPDS#89-4319.

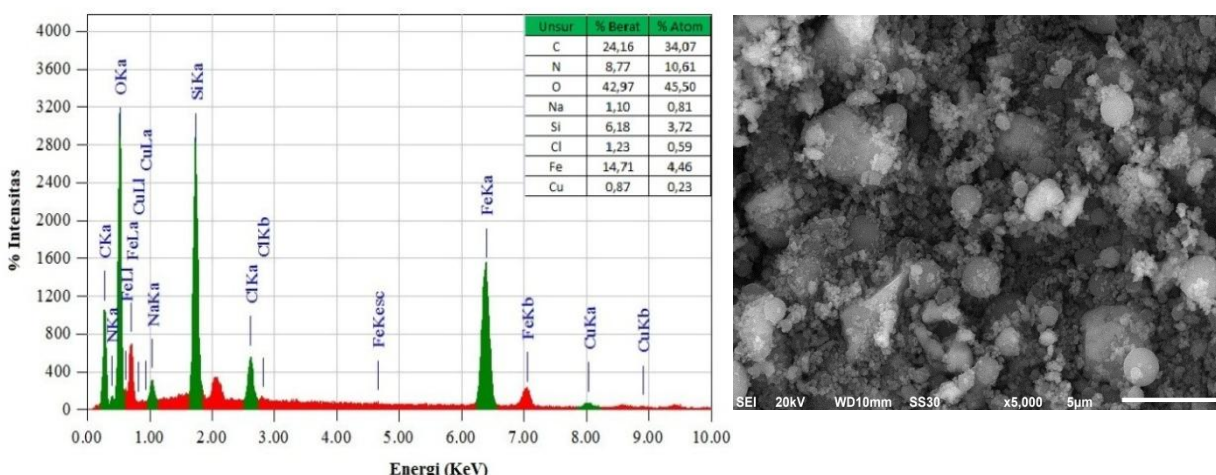


Gambar 1. Perbandingan pola difraksi kristal Fe₃O₄ dan kristal Fe₃O₄/OA/SiO₂-Diamino

Teridentifikasi satu peak pengotor berupa wuestite atau FeO pada 2θ (31,96) sesuai dengan standar FeO JCPDS #02-1180. Selanjutnya dilakukan perbandingan data kristal Fe₃O₄ dengan kristal Fe₃O₄/OA/SiO₂-Diamino berdasarkan Gambar 1, terlihat terjadi penurunan intensitas dari sebelumnya 208.42 menjadi 196.41

SEM-EDX Material Fe₃O₄/OA/SiO₂-Diamino

Superparamagnetik Fe₃O₄/OA/SiO₂-Diamino selanjutnya dikarakterisasi menggunakan SEM-EDX untuk melihat bentuk dan ukuran keseragaman partikel serta komposisi yang terdapat didalamnya.



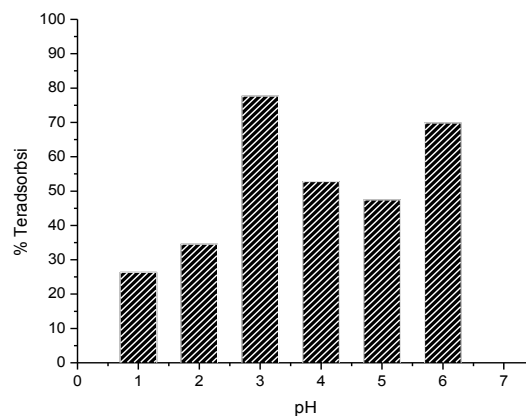
Gambar 2. SEM-EDX Partikel Fe₃O₄ yang telah tercoating OA/SiO₂-Diamino dengan perbesaran 5000 kali

Berdasarkan Gambar 2 Terlihat ukuran yang cukup seragam dengan ukuran partikel yang kecil berbentuk *sphere*, meskipun terdapat beberapa agregasi membentuk *sphere* besar. Dilihat dari

data EDX, dapat dikatakan bahwa sintesis $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}/\text{SiO}_2$ -Diamino berhasil dilakukan dengan adanya kandungan unsur C, N, O dan Si yang merupakan komponen terbesar penyusun partikel.

Pengaruh pH dalam sistem adsorpsi

Berdasarkan Gambar 3. Terlihat bahwa pada pH 3 merupakan kondisi maksimum dimana larutan Au berada pada spesi $[\text{AuCl}_4]^-$. Pada kondisi asam, permukaan adsorben terprotonasi membentuk NH_2^+ dan NH_3^+ , sehingga mampu berikatan dengan spesi negatif dari ion logam dengan ikatan elektrostatik seperti halnya $[\text{AuCl}_4]^-$. Walaupun spesi $[\text{AuCl}_4]^-$ juga terbentuk pada pH 1 dan 2, akan tetapi pada pH ini adsorpsi cenderung turun. Penurunan adsorpsi terjadi akibat adanya persaingan anion Cl^- yang melimpah pada sistem larutan. Sedangkan pada kondisi pH 3, keberadaan ion Cl^- jauh lebih sedikit jika dibandingkan dengan pH 1 dan 2. Larutan didominasi oleh spesi $[\text{AuCl}_4]^-$ yang menyebabkan interaksi antara permukaan adsorben melalui ikatan elektrostatik dapat terjadi secara maksimum.

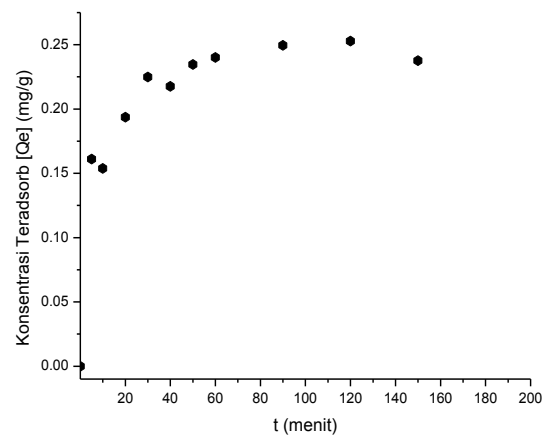


Gambar 3. Sistem adsorpsi ion Au dalam variasi pH

Pada pH 4 terjadi penurunan adsorpsi yang disebabkan karena spesiasi Au berada pada dua jenis anion yaitu $[\text{AuCl}_4]^-$ dan $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$. Sedangkan pada pH 5, dan 6 selain faktor perbedaan spesiasi ion Au yang berada dalam bentuk $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ dan $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$ yang terbentuk, kenaikan dan penurunan absorpsi dapat dijelaskan melalui adanya persaingan spesi OH^- yang melimpah dari buffer.

Kinetika Adsorpsi $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}/\text{SiO}_2$ -Diamino

Kinetika adsorpsi memberikan informasi mengenai laju pengambilan adsorbat oleh suatu adsorben seiring dengan bertambahnya waktu adsorpsi. Terlihat pada Gambar 4. laju adsorpsi sangat besar pada 5 menit pertama dengan persentase teradsorpsi lebih dari 50%. Seiring dengan bertambahnya waktu interaksi, adsorpsi semakin naik dan mencapai keadaan setimbang yaitu pada 120 menit.



Gambar 4. Pengaruh variasi waktu terhadap adsorpsi ion Au

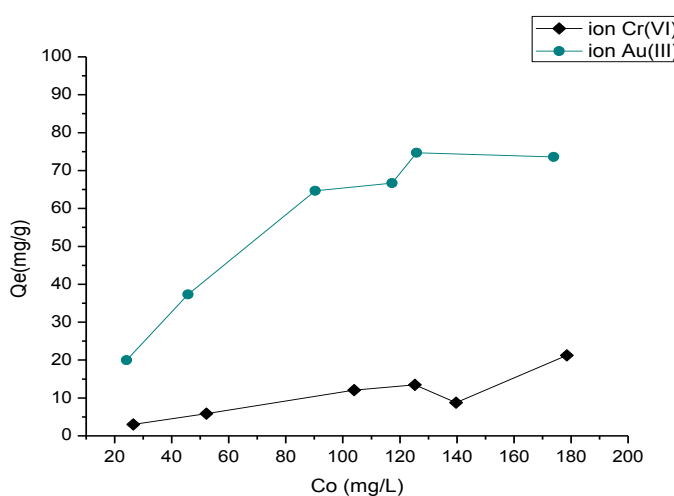
Kinetika adsorpsi dipelajari dengan beberapa persamaan kinetika yang berbeda, diantaranya menggunakan kinetika orde 1, orde 2, pseudo-1 dan pseudo-orde 2. Pemilihan model kinetika didasarkan pada tingkat linieritas yang didapatkan dari hasil pemodelan.

Tabel 1. Model kinetika adsorpsi Fe₃O₄/OA/SiO₂-Diamino terhadap Au

Model Kinetika	Tetapan laju reaksi (k)	R ²
Pseudo orde-1	0,0391 min ⁻¹	0.970
Pseudo orde-2	0,9972 g mM ⁻¹ min ⁻¹	0,997

Uji Selektivitas adsorpsi

Hasil pemodelan menunjukkan bahwa kinetika adsorpsi Au dalam sistem larutan pada pH 3 mengikuti model pseudo orde-2 (Ho-Mc Kay) dengan linieritas tertinggi dan dengan tetapan laju yang besar.



Gambar 5. Pengaruh penambahan kompetitor ion Cr dalam sistem adsorpsi ion Au

Telah dilakukan pengujian sistem adsorpsi Au/Cr pada perbandingan 1:1 yang menunjukkan adanya kompetisi antara ion Au dan ion Cr untuk terikat pada permukaan adsorben. Pada kondisi ini, ion Cr berada dalam bentuk HCrO₄⁻ dan Cr₂O₇²⁻ sehingga permukaan adsorben NH₂ dan NH₃ yang terprotonasi menjadi NH₂⁺ dan NH₃⁺ mampu menarik dan mengikat HCrO₄⁻ dengan ikatan elektrostatis. Sun *et al.* (2014) pada pH < 7,92 gugus amino pada etilen diamin yang termodifikasi pada permukaan silika bermuatan positif dan HCrO₄⁻ mendominasi larutan pada rentang pH 2-6 sehingga kapasitas adsorpsi akan meningkat seiring dengan penurunan pH adsorpsi. Ikatan elektrostatis memegang peranan penting dalam adsorpsi ion Cr.

Keadaan yang sama juga terjadi pada magnetite termodifikasi polistiren-etilen diamin atau Fe₃O₄ Polistirena-Etilendiamin yang telah dilakukan Mao *et al.* (2012) dimana kapasitas adsorpsi optimum terjadi diantara pH < 4 dan menurun seiring dengan kenaikan pH adsorpsi. Protonasi pada etilen diamin dari NH₂ dan NH₃ menjadi NH₂⁺ dan NH₃⁺ merupakan faktor penentu adsorpsi Cr. Kajian isoterm dilakukan juga pada sistem adsorpsi Au/Cr dengan pemodelan Langmuir, Freundlich dan Dubinin-Radushkevich yang ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Isoterm Langmuir, Freundlich dan Dubinin-Radushkevich pada adsorpsi Au/Cr

Isoterm Langmuir			Isoterm Freundlich		Isoterm Dubinin-Radushkevich		
θ (mg/g)	b (g/mg)	R ²	Kf (mg/g)	R ²	q _D (mg/g)	E (kJ/mol)	R ²
83,333	0,1132	0,991	14,997	0,844	81,470	0,988	0,962

Berdasar kapasitas adsorpsi Fe₃O₄/OA/SiO₂-Diamino terjadi kompetisi antara HCrO₄⁻ dan AuCl₄⁻ sehingga apabila ditinjau dari segi aturan Pearson (HSAB), ion Cr merupakan asam keras

sedangkan NH_3 dan RNH_2 juga bersifat basa keras, maka dalam hal ini akan terjadi ikatan elektrostatik yang ditimbulkan dari interaksi antara asam keras dengan basa keras. Akan tetapi, adanya efek pH yang mempengaruhi sistem larutan biner merubah spesiasi dalam bentuk HCrO_4^- dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Jika ditinjau dari kelimpahannya, HCrO_4^- hanya sebesar 80% dari total spesies, sedangkan 20% lainnya berada pada spesi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, sehingga apabila dilihat dari segi ukuran anion, kemungkinan terbesar untuk terikat pada adsorben adalah anion yang berukuran kecil yaitu AuCl_4^- dan HCrO_4^- . Akan tetapi kecilnya ukuran HCrO_4^- mengakibatkan anion lebih stabil membentuk hidrasi dengan air dari pada terikat pada permukaan adsorben. Sehingga dalam sistem adsorpsi adsorben lebih mudah mengadsorpsi anion Au dibandingkan anion Cr. Kajian selektivitas dilakukan untuk memperkuat asumsi dari kesimpulan Gambar 5. Maka dengan menambah konsentrasi ion Cr dapat dilihat bagaimana selektivitas adsorben terhadap adsorpsi campuran Au/Cr.

Tabel 3. Selektivitas adsorben $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}/\text{SiO}_2$ -Diamino terhadap campuran larutan Au/Cr

Co (mM)		D (L/g)		$\alpha_{\text{Au/Cr}}$
Au(III)	Cr(VI)	Au(III)	Cr(VI)	
0,5	0,5	0.885	0.159	5.554
0,5	1	0.880	0.132	6.652
0,5	2	0.723	0.102	7.052

Hasil perhitungan menunjukkan selektivitas adsorben terhadap ion Au bernilai besar dengan nilai koefisien selektivitas $\alpha_{\text{Au/Cr}} > 1$. Dari nilai selektivitas juga menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi ion Cr dalam larutan, semakin besar pula adsorpsi ion Au.

KESIMPULAN

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{OA}/\text{SiO}_2$ -Diamino memiliki kemampuan adsorpsi yang tinggi pada kondisi pH 3, waktu adsorpsi 120 menit, dan melalui isoterm Langmuir didapatkan harga kapasitas adsorpsi terhadap ion Au sebesar 83,33 mg/g yang dikorelasikan dengan isoterm Langmuir. Kajian selektivitas adsorben dilakukan terhadap sistem biner ion Au/Cr, dimana adsorben terbukti selektif terhadap ion Au dengan nilai koefisien selektivitas $\alpha_{\text{Au-Cr}}$ sebesar 12,261.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdollahi, N.S., Naderi, M., Amoabediny, G., 2012, Synthesis and physico-chemical Characterization of Tunable Silica–Gold Nanoshells via Seed Growth Method, *Col. and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 414, 345– 351
- Cornell, R.M dan Shwertmann, U., 2003, *The Iron Oxide: Structure, Properties, Reaction, Occurrences and Uses*, Second edition: WILEY-VCH GmbH&Co. KgaA
- Hatay, I., Gupb, R., and Ersöz, M., 2008, Silica gel functionalized with 4-phenylacetophynone 4-aminobenzoylhydrazone: Synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector, *J. Hazard. Mater.*, 150, 546–553
- Imamoglu, M., Aydin, A. O., Dundar, M. S., 2005, Determination of gold, palladium and copper by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica gel modified with 3-(2-aminoethylamino)propyl group, *Central European J. Chem.*, 3(2), 252–262
- Kim, Eun-Y., Kim, Min-seuk., Leeb, Jae-chun., Pandeyc, B.D., 2011, Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical Process, *J. Hazard. Mater.*, 198, 206–215
- Kumar, C. S. S. R., 2009, *Magnetic Nanomaterials: Nanomaterials for the Life Sciences*, Weinheim, Willey-VCH
- Lu, An-Hui., Salabas, E. L., and Schüth, F., 2007, Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application, *J. Chem. Int. Ed.*, 46, 1222–1244
- Mao, Ning., Yang, L., Zhao, G., Li, Xiaoli., Li, Y., 2012, Adsorption performance and mechanism of Cr(VI) using magnetic PS-EDTA resin from micro-polluted waters, *J. Chem. Eng.*, 200–202, 480–490

- Maragos, K.G., Hahladakis, J. N., and Gidarakos, E., 2013, Qualitative and quantitative determination of heavy metals in waste cellular phones, *Waste Management*, 33,1882–1889
- Sun, X., Yang, L., Li, Q., Zhao, J., Li, X., Wang, X. and Liu, H., 2014, Amino-functionalized magnetic cellulose nanocomposite as adsorbent for removal of Cr(VI): Synthesis and adsorption studies, *J.Chem. Eng.*, 241, 175–183
- Wu, Wei., Quanguo He, and Changzhong J., 2008, Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies, *Nanoscale Res Lett.*, 3, 397–415
- Zhang, L., Rong He., Hong-Chen Gu, 2006, Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles, *App. Surf. Sci.*, 253, 2611-2617