

# Dinamika Di Permukaan Adsorben, Beberapa Konsep Untuk Memahami Adsorptivitas Partikel Kecil

Surjani Wonorahardjo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Malang (UM), Indonesia  
s\_wonorahardjo@yahoo.com

## Abstrak.

*Penelitian mengenai dinamika di permukaan adsorben dalam proses absorpsi mendapatkan banyak penjelasan dari penyelidikan menggunakan metode pulsa dalam resonansi magnetic inti (NMR) [1-3]. Refleksi dari "a strange kinetics"[4] membantu penjelasan mengenai proses adsorpsi termasuk factor-faktor yang mempengaruhinya. Mobilitas partikel di permukaan meningkat dengan gerakan random partikel dengan mekanisme khas. Volume larutan, konsentrasi, temperature, pH, waktu kontak dan pengocokan menunjukkan secara tidak langsung kompleksitas di permukaan yang dapat digali dengan metode analitik sederhana [5].*

*Dalam penelitian ini dibahas dinamika logam  $Cd^{3+}$  dalam berbagai kondisi permukaan dan larutan termasuk dengan keberadaan co-ion lain. Adsorben yang digunakan adalah arang dari sekam padi. Beberapa hasil penelitian menunjukkan kompleksitas di permukaan adsorbent dapat menaikkan adsorbtivitas ion dengan kecenderungan yang berbeda dengan co-ionnya. Hal ini menunjukkan kompetisi antar ion dan molekul air sebagai pelarut di permukaan adsorben bukan lagi merupakan proses sederhana. Berbagai variasi yang telah disebutkan di atas memberikan hasil yang menarik untuk dikaji lebih mendalam.*

*Dalam penyelidikan ini digunakan metode analitik sederhana seperti spektroskopi UV-visible serta spektroskopi serapan atom untuk mendekati dinamika di permukaan secara makroskopik. Analisis dengan menggunakan metode dan instrumen yang lebih baik seperti metode relaksasi dan difusi NMR diharapkan memberikan hasil yang lebih mikroskopis untuk melihat mekanisme adsorpsi yang lebih detil di permukaan. Diharapkan beberapa permasalahan dalam aplikasi proses adsorpsi dapat dipecahkan dengan bantuan pengetahuan dari penelitian ini.*

**Kata kunci:** adsorpsi, dinamika, permukaan, spektroskopi

## Pendahuluan

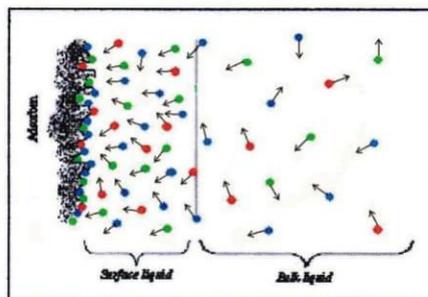
Studi mengenai adsorpsi di permukaan telah menjadi topic penelitian yang menarik sejak beberapa dekade, baik dalam hal aplikasinya maupun kajian proses adsorpsi secara fundamental. Kedua wilayah kajian ini berkembang pesat karena kebutuhan akan perkembangan teori fundamental menyangkut adsorpsi yang dibutuhkan untuk mencari bentuk-bentuk aplikasi yang menggunakan konsep adsorpsi sebagai dasarnya. Dengan demikian study mengenai adsorpsi banyak dilakukan baik secara langsung maupun tidak langsung, secara makroskopis maupun mikroskopis. Studi makroskopis dilakukan dengan spektroskopi, seperti spektroskopi serapan atom (AAS) dan spektroskopi ultraviolet dan sinar tampak (UV-visible) terhadap partikel-partikel setelah proses adsorpsi. Gambaran mengenai proses adsorpsi diperoleh dari tingkah laku partikel di sekitarnya. Studi mikroskopis dilakukan terhadap partikel adsorbat di permukaan adsorbent. Melalui gambaran tingkah laku adsorbat diharapkan proses adsorpsi di permukaan dapat dipetakan. Studi mikroskopis terhadap partikel di permukaan memerlukan instrumentasi modern yang rumit. Metode relaksasi dalam metode resonansi magnetik inti (NMR) dan juga difusi terhadap partikel yang dapat memberikan informasi (*probe particle*) [1-4].

Penelitian secara mikroskopis melibatkan studi yang mendalam di permukaan adsorben. Beberapa metode modern yang sering digunakan adalah metode-metode NMR modern, yakni relaksasi NMR ( $T_1$  dan  $T_2$ ,  $T_{1\rho}$ ) bagi molekul-molekul yang menjadi probe particles. Metode NMR lain adalah melihat

difusivitas partikel di dalam pelarut di wilayah permukaan. Metode-metode ini memberikan gambaran komprehensif mengenai dinamika partikel di permukaan dalam skala mikro. Waktu relaksasi singkat serta superdifusi adalah dua penanda utama terjadinya adsorpsi di permukaan. Faktor-faktor yang mempengaruhi adsorpsi dapat dikaji dengan bantuan metode-metode ini pula. Penyelidikan tentang proses adsorpsi dipercepat dengan pesatnya perkembangan dalam instrumentasi NMR. Kompleksitas di permukaan ternyata tidak sederhana.

Secara umum proses adsorpsi di permukaan dibedakan menjadi dua. Adsorpsi kimia melibatkan reaksi adsorben dan adsorbat. Ada perubahan energi yang cukup signifikan dalam proses adsorpsi ini sehingga dapat dikategorikan perubahan. Reaksi kimia yang terjadi di permukaan juga bersifat permanen dan tidak bolak-balik. Adsorpsi fisika tidak melibatkan perubahan kimia. Tidak ada perubahan struktural dalam partikel-partikel yang saling terkait. Biasanya adsorpsi fisik ini dapat dijelaskan melalui gaya-gaya fisika seperti ikatan van der Waals, ikatan hidrogen, gaya London, dipol induksian dan lain-lain yang semuanya mempunyai energi tertentu namun tidak sampai mengakibatkan perubahan struktural dalam partikel-partikel yang berinteraksi. Adsorpsi fisik ini bersifat bolak-balik karena terjadi sistem kesetimbangan di permukaan. Dengan kata lain terjadi desorpsi setelah adsorpsi dan hal ini terjadi bergantian dalam kesetimbangan. Dengan demikian variasi yang membawa kompleksitas di permukaan akan memberikan pengaruh cukup signifikan dalam adsorptivitasnya. Perubahan energi kinetik yang ditimbulkan oleh suhu, pengocokan, waktu kontak dan jumlah volume akan memberikan pengaruh terhadap adsorptivitas adsorbat.

Dalam media berpori, gerakan partikel akan dipengaruhi oleh halangan sterik yang timbul dari dinding pori. Adapun interaksi antara partikel dan dinding pori adsorben sangat dipengaruhi oleh kerumitan yang timbul dari variasi adsorbat serta sifat-sifat partikel itu sendiri serta sifat permukaan adsorben secara mutual. Kerumitan dan dinamika di permukaan ini dapat dimanfaatkan untuk meningkatkan adsorptivitas bahan karena efektivitasnya. Dinamika partikel di media berpori mengikuti mekanisme yang disebut dengan *reorientation mediated by translational displacement, RMTD* [4]. Adapun partikel bergerak secara dinamis mendekati ke dinding adsorbat, menempel sejenak dan kemudian terlontar kembali di cairan (*bulk solution*), berdifusi dan berotasi, dan selanjutnya bisa kembali menempel di permukaan dengan orientasi berbeda. Secara ringkas dinamika ini dapat digambarkan dalam ilustrasi sederhana berikut ini:



Gambar 1. Mekanisme RMTD di permukaan adsorben.

Dalam kenyataannya partikel di permukaan adsorben yang berupa media berpori tidak lagi mengikuti linearitas gerak Brown dalam rotasi dan difusinya [4]. Adanya halangan permukaan, sifat internal adsorbat dan adsorben yang memungkinkan terjadi interaksi di permukaan sebarang lemahnya akan melahirkan kompleksitas yang khas untuk tiap-tiap sistem.

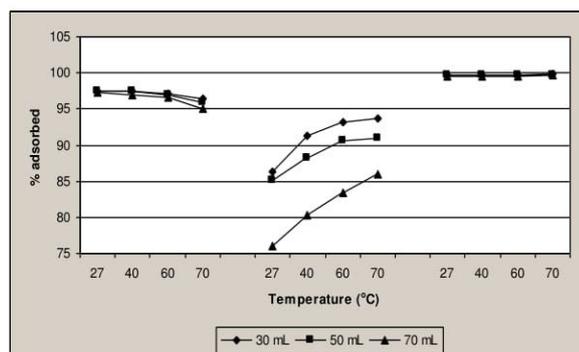
Dalam penelitian ini digunakan adsorben arang sekam padi yang dibuat dengan proses karbonasi selama satu jam pada suhu 350°C dijadikan sistem adsorben dalam pelarut air. Berbagai perlakuan yang menyertai penyelidikan adsorptivitas logam berat kadmium (Cd) dari garam beranion nitrat telah dilakukan. Kehadiran berbagai co-ion dalam sistem juga menjadi pertimbangan untuk memetakan adsorptivitas logam di permukaan arang dengan dilatarbelakangi konsep-konsep yang berkembang dari

penelitian mikro terhadap beberapa partikel kecil seperti molekul air sebagai pelarut dengan metode NMR dinamika terhadap sistem media berpori [1-4]. Permukaan sample mempunyai beberapa situs aktif dan polar yang memungkinkan terjadi interaksi fisik dengan adsorbat serta terbentuknya dipol induksian dengan permukaan arang. Adapun dalam percobaan-percobaan yang telah dilakukan, spektroskopi atom dan spektroskopi sinar tampak digunakan untuk melihat secara tidak langsung sisa adsorpsi ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan anion  $\text{NO}_3^-$  dalam filtrat hasil adsorpsi. Beberapa perlakuan yang menyertai proses adsorpsi seperti perubahan jumlah pelarut, besarnya partikel, temperatur, pH, waktu kontak, kecepatan pengocokan, konsentrasi adsorbat, serta kehadiran co-ion lain telah dilakukan untuk memberi gambaran mengenai dinamika di permukaan arang dalam skala makroskopis. Perbandingan profil adsorptivitas partikel yang sama di permukaan arang buatan dan arang aktif komersial dan juga sekam padi sendiri telah dilakukan.

Pengetahuan yang didapat dari penelitian ini di masa depan dapat digunakan untuk meningkatkan kinerja adsorpsi serta melakukan optimasi peralatan yang mendayagunakan adsorben sekam padi dan arang sekam padi yang merupakan produk asli Indonesia. Semakin baik dan lengkap pemetaan mekanisme adsorpsi untuk berbagai kondisi dan berbagai jenis adsorbat semakin terbuka kemungkinan untuk mengarahkan bahan dasar ini untuk tujuan aplikatif, yang pada gilirannya membantu mencari alternatif solusi untuk masalah-masalah lingkungan yang berkaitan dengan pencemaran kimia dewasa ini.

## Hasil dan Pembahasan

Profil adsorptivitas yang berbeda didapat dilihat dari tiga jenis sample yang berbeda termasuk arang komersial sebagai pembandingnya. Dengan pengaruh temperatur, arang sekam memberikan sensitivitas tinggi dibandingkan dengan sekam padi sendiri. Permukaan sekam padi sangat kaya akan situs aktif yang memungkinkan interaksi yang lebih signifikan dibandingkan dengan arangnya. Arang komersial secara natural memiliki adsorptivitas terbesar karena homogenitas partikel serta permukaan. Arang buatan masih mengandung pengotor yang tidak terangkat setelah proses karbonasi dihentikan. Adapun perbedaan profil ini dapat dilihat pada gambar berikut ini. Faktor yang dipilih adalah temperatur dan kecepatan pengocokan yang cukup memberikan gambaran terhadap dinamika yang selaras dengan hasil percobaan di skala mikro dengan menggunakan NMR dinamika. Profil dan kecenderungan partikel logam  $\text{Cd}^{2+}$  dan anion  $\text{NO}_3^-$  menunjukkan perbedaan yang menarik pula. Faktor-faktor lain akan dibahas dalam kesempatan yang lain.

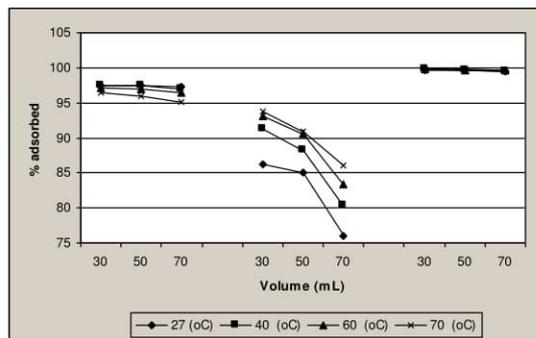


**Gambar2. Pengaruh temperature terhadap adsorptivitas  $\text{Cd}^{2+}$  di permukaan adsorben dalam jumlah pelarut yang berbeda**

Temperatur memberikan pengaruh pada difusi normal partikel di dalam pelarut dengan menambahkan energi kinetik partikel. Dengan demikian tumbukan akan menjadi lebih efektif, termasuk tumbukan dengan dinding pori. Tumbukan yang efektif akan memberi konsekuensi kesetimbangan di permukaan bergeser. Arang sekam memberikan kenaikan adsorptivitas dalam temperatur tinggi, dan hal ini menunjukkan mekanisme RMTD yang efektif karena superdifusivitas meningkat di permukaan seiring dengan meningkatnya energi kinetik semua partikel. Di lain pihak, sekam padi relatif lebih stabil

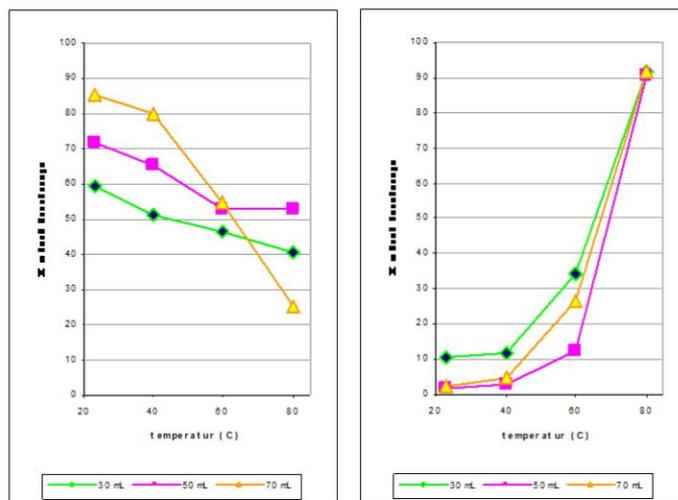
dibandingkan dengan arangnya. Ada tendensi penurunan adsorptivitas jika temperatur dinaikkan, yang merupakan konsekuensi renggangnya gaya-gaya antar molekul yang mengikat adsorbat di permukaan aktifnya. Profil arang komersial sangat stabil dengan adsorptivitas tinggi memberikan gambaran sempurna sistem tersebut dibandingkan dengan sistem buatan.

Adapun perbedaan volume akan berakibat pada perbedaan keluasan *bulk surface* yang merupakan tempat adsorbate berdifusi dan berotasi setelah terlontar dari permukaan. Volume besar akan menjauhkan partikel dari kemungkinan terserap lagi ke permukaan walaupun dengan orientasi yang tidak dapat ditentukan. Partikel akan kehilangan jejak untuk pulang ke permukaan. Hal itu tampak dari gambaran di bawah ini. Namun demikian kenaikan temperatur tetap menyebabkan meningkatnya adsorptivitas untuk sistem arang sekam padi. Pengaruh volume larutan ini tampak dalam setiap percobaan dalam eksperimen ini.



Gambar2. Pengaruh volume terhadap adsorptivitas Cd<sup>2+</sup> di permukaan adsorben

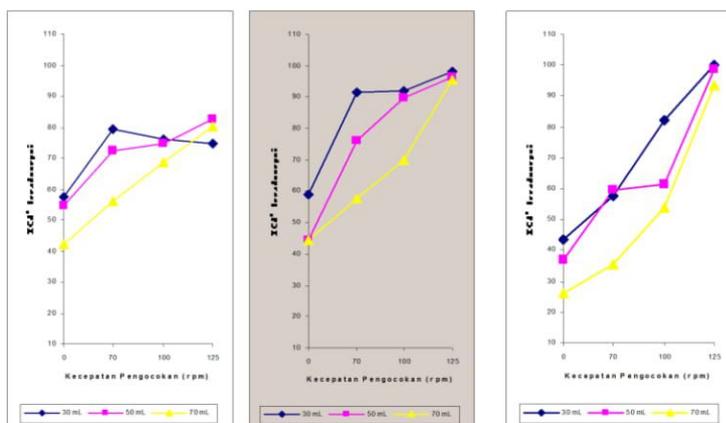
Anion nitrat mempunyai kecenderungan yang berbeda terhadap temperatur. Berlawanan dengan logamnya, anion nitrat dalam arang sekam padi justru menurun pada suhu lebih tinggi. Dengan demikian penambahan energy yang cukup signifikan akan memberikan peluang kepada logam Cd<sup>2+</sup> untuk masuk ke permukaan. Kajian yang lebih mendalam diperlukan untuk memberikan peta proses kompetisi antar adsorbat, termasuk partikel air sebagai pelarut. Nitrat dan air mempunyai kepolaran dan dapat memberikan efek yang mirip terhadap adsorptivitas masing-masing. Profil nitrat terhadap temperatur dapat dilihat dalam perbandingan kedua sistem di bawah ini:



Gambar3. Pengaruh temperatur terhadap adsorptivitas NO<sub>3</sub><sup>-</sup> di permukaan adsorben

Seiring dengan pengaruh temperatur, pengaruh kecepatan pengocokan juga memberikan kecenderungan yang mirip. Untuk logam Cd dalam arang sekam, kenaikan adsorptivitas tampak jika

sistem dikocok. Namun hal ini juga sejalan dengan sistem arang maupun arang komersial. Dengan demikian tambahan gerakan yang tidak alami dalam sistem akan membuat adsorptivitas semakin efektif dan efek ini dimiliki oleh ketiga sistem. Gambaran pengaruh ini dapat dilihat pada gambar berikut:



**Gambar4. Pengaruh kecepatan pengocokan terhadap adsorptivitas NO<sub>3</sub><sup>-</sup> di permukaan adsorben**

Beberapa penelitian lanjutan dengan melihat berbagai faktor yang mempengaruhi adsorptivitas logam Cd<sup>2+</sup> serta anion NO<sup>3-</sup> telah dilakukan dan masih dilakukan pengkajian. Kehadiran partikel lain sebagai ion pengganggu kedua *probe ion* tersebut juga sedang diteliti. Diharapkan gambaran partikel sederhana ini bisa membawa manfaat bagi optimasi adsorben.

## Kesimpulan dan studi lanjut

Penelitian mengenai dinamika di permukaan adsorben memberikan gambaran yang jarang dibahas dalam adsorpsi biasa. Metode spektroskopi sangat makro sifatnya sehingga perlu dilakukan kajian yang lebih kecil skalanya dengan instrumentasi yang lebih canggih. Dinamika di permukaan secara makroskopik dapat digambarkan dalam percobaan sederhana yang sejalan dengan hasil percobaan di skala mikro yang dibantu oleh instrumentasi NMR dinamika. Pemetaan lebih detail mengenai kehadiran ion pengganggu dalam sistem adsorpsi diharapkan memberikan sumbangan yang lebih nyata di tataran aplikatif.

## Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih kepada pihak-pihak yang mendukung penulisan makalah dapat ditulis disini. Para mahasiswa-mahasiswi jurusan kimia Universitas Negeri Malang: Suci Indrayani, Nita Actavia, Nurniah Hidayati, Ennik Rachmawati, Rivone Septa Wijayanti, Anisatul Kharimah, Muhammad Anwar. Rekan-rekan sejawat dosen kimia Universitas Negeri Malang: Dra. Endang Budiasih, M.S., Neena Zakia, S.Si., M.Si., Dra. Nazriati, M.Si., Drs. Sumari, M.Si, dan banyak lagi pihak-pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

## Daftar Pustaka

- [1] S. Wonorahardjo, G. Ball, J. Hook, G, Moran (1998), NMR Relaxation Studies of Porous Sol-Gel Glasses, *Magnetic Resonance Imaging*, **16(5/6)**, 511-513
- [2] Surjani Wonorahardjo, Graham E. Ball, Jim Hook, Grainne Moran, (2000): <sup>2</sup>H NMR Relaxation Monitoring of Gelation in Silica Sol-Gels. *Journal Non-Crystalline Solids*, **271**, 137-146.

- [3] C. Mattea, R. Kimmich, I. Ardelean, S. Wonorahardjo, G. Farrher, (2004), Molecular Exchange Dynamics in partially filled microscale and nanoscale pores of silica glasses studied by field cycling nuclear magnetic resonance relaxometry, *Journal of Chemical Physics*, **121** (21) 10648-10656.
- [4] Kimmich, R., (2002) Strange Kinetics, Porous Media, and NMR, *Chemical Physics*, **284** 253-285.

KODE: **BSS\_120\_1**