

KARAKTERISTIK PENGIKATAN ION Cd(II) dan Cu(II) DALAM PEMBUATAN HIBRIDA AMINO-SILIKA *IMPRINTED* IONIK

Characteristics of Cd(II) and Cu(II) Ion Bonding in Ionic Imprinted Amino-Silica Hybrid Synthesis

Buhani^{a*}, Narsito^b, Nuryono^b, dan Eko Sri Kunarti^b

^a Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences,
University of Lampung, Lampung, Indonesia
Email: buhani_s@yahoo.co.id

^b Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Natural Sciences,
Gadjah Mada University, Yogyakarta, Indonesia

ABSTRAK

Karakteristik pengikatan ion Cd(II) dan Cu(II) pada polimer *imprinted* ionik (PII) dari hibrida amino-silika (HAS) yang disintesis menggunakan senyawa 3-aminopropiltrimetoksisilan (3-APTMS) dengan tetraetil ortosilikat (TEOS) sebagai prekursor telah dipelajari. Kontribusi pengikatan ion Cd(II) dan Cu(II) pada sintesis material HAS *imprinted* ionik Cd(II) dan Cu(II) didominasi oleh interaksi kimia melalui interaksi elektrostatis sebesar $43,06 \pm 0,42$ % untuk Cd-HAS dan $40,96 \pm 0,21$ % untuk Cu-HAS, sedangkan pembentukan ikatan kovalen sebesar $50,91 \pm 0,25$ % untuk Cd-HAS dan $54,87 \pm 0,20$ % untuk Cu-HAS.

Kata kunci : *Imprinted* ionik, hibrida amino-silika, 3-aminopropiltrimetoksisilan

ABSTRACT

Characteristics of Cd(II) and Cu(II) ion bonding in ionic imprinted polymer (PII) from amino-silica hybrid (HAS) synthesized using 3-aminopropyltrimethoxysilane (3-APTMS) with tetraethyl orthosilicate (TEOS) as precursor have been studied. Contribution of Cd(II) and Cu(II) ion bonding in Cd(II) and Cu(II) ionic imprinted HAS material was dominated by chemical interaction via electrostatic interaction of 43.06 ± 0.42 % for Cd-HAS and 40.96 ± 0.21 % for Cu-HAS, while formation of covalent bonds is 50.91 ± 0.25 % for Cd-HAS and 54.87 ± 0.20 % for Cu-HAS.

Keywords: ionic Imprinted, amino-silica hybrid, 3-aminopropyltrimethoxysilane

PENDAHULUAN

Pembuatan material *imprinted* ionik adalah salah satu upaya yang dilakukan untuk menghasilkan material ekstraksi fasa padat yang bersifat selektif untuk prekonsentrasi ion logam dengan

konsentrasi yang sangat rendah atau pemisahan ion logam dari campuran matriks yang sangat kompleks. Keberhasilan sintesis material *imprinted* ionik sangat ditentukan oleh banyaknya rongga *imprinted* ionik yang terbentuk

dengan tidak mengubah karakteristik fisiko-kimia material *imprinted* ionik yang dihasilkan dibandingkan dengan material *non-imprinted* ionik (NIP) (Buhani *et al.*, 2010).

Untuk menghasilkan material *imprinted* ionik dengan karakteristik yang tidak jauh berbeda dengan material NIP, tetapi memiliki fraksi rongga *imprinted* ionik yang optimal, perlu diperhatikan beberapa hal yang berpengaruh pada pembentukan material *imprinted* ionik, antara lain media sintesis sol-gel, proses pengikatan ion logam, dan elusi ion logam dari polimer *imprinted* ionik (PII).

Pengikatan ion logam pada proses *imprinting* ionik didasarkan pada kesesuaian atom donor dengan ion logam target, gugus ligan yang sesuai akan berinteraksi dengan ion logam untuk membentuk kompleks pada proses pembentukan polimer (Rao *et al.*, 2004). Selanjutnya ion logam dilepaskan dan terbentuk templat, akibatnya apabila terjadi interaksi dengan ion logam yang sama, maka meningkatkan pengikatan yang lebih kuat dan juga selektivitas terhadap ion logam tersebut (Li *et al.*, 2007; Zhao *et al.*, 2007; Zhai *et al.*, 2008, Buhani *et al.*, 2010).

Menurut Walas dkk. (2008), selain bentuk geometri koordinasi dan bilangan koordinasi, muatan dan ukuran ion logam berperan penting dalam menghasilkan selektivitas material *imprinted* ionik. Keberhasilan membuat templat ion logam

pada material PII juga sangat ditentukan oleh penggunaan ligan yang sesuai pada pembentukan kompleks dengan ion logam, karena akan secara langsung berpengaruh terhadap selektivitas material. Hal ini sejalan dengan pendapat yang dikemukakan Erzos *et al.* (2004), bahwa selektivitas pada material *imprinted* ionik dapat tercapai karena sintesis polimer dengan suatu templat ion dan monomer fungsional, saat ion logam dilepaskan dari matrik polimer, mengakibatkan ion logam menjadi selektif mengenal ion templat dari komponen lain dalam sampel.

Dari uraian tersebut di atas, dapat dinyatakan bahwa proses pengikatan ion logam sebagai templat sangat menentukan keberhasilan dalam pembentukan rongga *imprinted* ionik. Oleh karena itu perlu dipelajari karakteristik pengikatan ion logam dengan gugus aktif dalam PII. Pada tulisan ini akan dipelajari karakteristik pengikatan ion Cd(II) dan Cu(II) terhadap gugus aktif dalam material HAS *imprinted* ionik melalui kajian kontribusi interaksi antara ion logam dengan gugus aktif yang terdapat pada PII.

METODE PENELITIAN

Bahan dan alat

Bahan yang digunakan adalah 3-APTMS, berasal dari Aldrich. TEOS, CdCl₂·H₂O, CuCl₂·2H₂O, Na₂EDTA, etanol, CH₃COONa, kertas saring

Whatman 42, dan kertas indikator Universal berasal dari E-Merck. HCl dan NaOH dari Alba.

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas, timbangan analitik, alat penggerus (lumpang dan mortar), ayakan ukuran 200 mesh, pemanas, pengaduk magnet, sentrifugator, dan pH meter (Orion 4 Star). Spektrofotometer serapan atom (SSA) Model Perkins Elmer 3110 dan spektrofotometer IR Prestige-21 Shimadzu masing-masing digunakan untuk analisis logam dan identifikasi gugus fungsional.

PROSEDUR PENELITIAN

Preparasi material *i*-Cd-HAS dan *i*-Cu-HAS

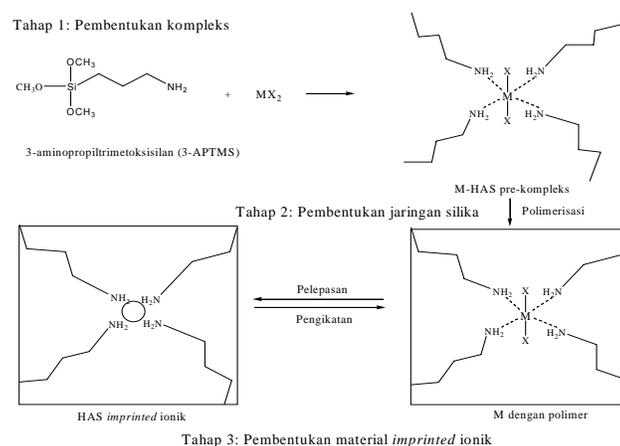
Sintesis HAS *imprinted* ionik Cd(II) dan Cu(II) menggunakan senyawa 3-APTMS, larutan yang akan diinteraksikan dibuat menjadi dua bagian, terdiri atas larutan A yang berisi TEOS dan air dimasukkan dalam gelas plastik dan ditambahkan larutan HCl 1 M sampai pH 2, kemudian diaduk dengan pengaduk magnet selama 30 menit. Larutan B berisi etanol dengan 0,2013 gram CdCl₂·H₂O (Cd-HAS). Untuk sintesis Cu-HAS digunakan 0,17048 gram CuCl₂·2H₂O dilarutkan dengan pengadukan. Selanjutnya ditambah dengan senyawa 3-APTMS masing-masing sebanyak 1 mL diaduk sampai homogen. Larutan A dicampur dengan

larutan B dengan pengadukan menggunakan pengaduk magnet selama 30 menit. Gel yang terbentuk dibiarkan semalam, kemudian dikeringkan dan dikarakterisasi dengan spektrofotometer IR. Untuk mengetahui interaksi fisika dilakukan dengan mengelusi ion Cd(II) dan Cu(II) menggunakan air dan interaksi kimia menggunakan larutan Na₂EDTA 0,1 M dan HCl 0,5 M. Ion Cd(II) dan Cu(II) yang terdapat dalam filtrat dianalisis menggunakan SSA.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik pengikatan ion logam

Sintesis HAS *imprinted* ionik dilakukan melalui proses sol-gel dengan beberapa tahapan seperti yang terdapat pada Gambar 1. Tahap pertama adalah pembentukan kompleks antara ion Cd(II) atau Cu(II) dengan senyawa aktif 3-APTMS dalam etanol. Tahap kedua pembentukan jaringan silika yang berasal dari prekursor TEOS menghasilkan PII. Tahap akhir adalah pelepasan ion Cd(II) atau Cu(II) dengan menggunakan larutan 0,1 M EDTA dan dilanjutkan dengan larutan 0,5 M HCl sebagai eluen untuk membentuk rongga *imprinted* ionik yang merupakan situs aktif pada material *imprinted* ionik. Untuk sintesis HAS dilakukan dengan prosedur yang sama tanpa penambahan ion Cd(II) dan Cu(II).



Gambar 2. Ilustrasi sintesis HAS *imprinted* ionik (Buhani *et al.*, 2010)

Kontribusi pengikatan ion logam pada sintesis HAS *imprinted* ionik dapat terjadi melalui interaksi fisika dan kimia. Interaksi fisika melalui mekanisme pemerangkapan dapat terjadi pada material berpori, dengan ukuran pori yang sesuai terhadap ion logam. Interaksi kimia dapat berlangsung melalui interaksi elektrostatik dan pembentukan ikatan kovalen (kompleks). Interaksi elektrostatik terjadi apabila terdapat perbedaan

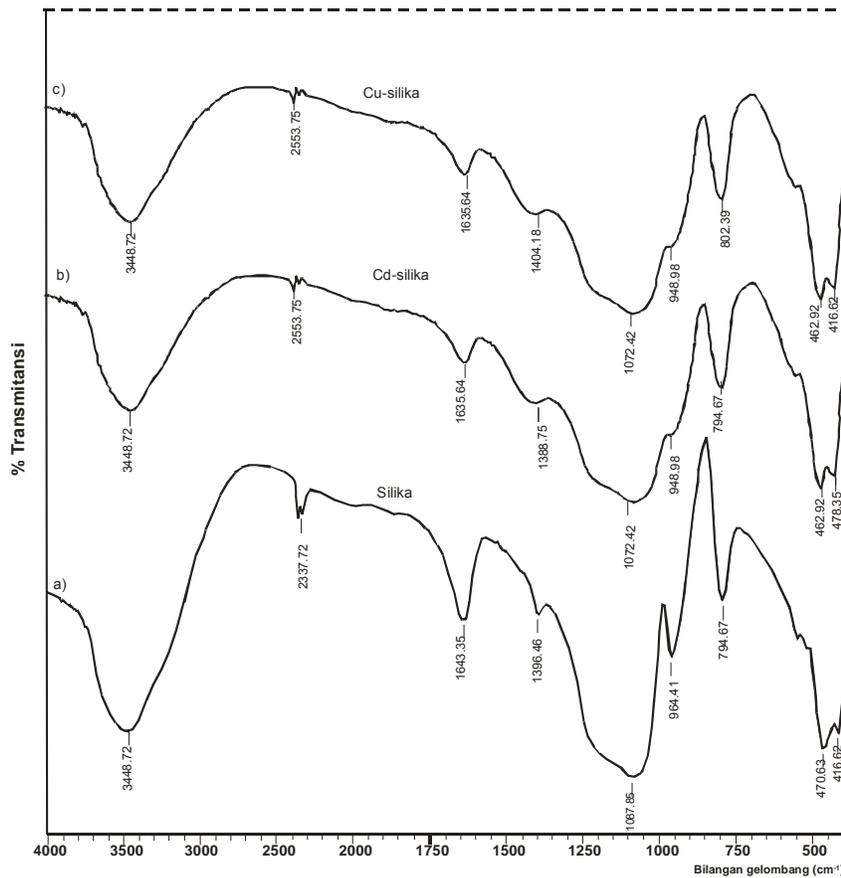
keelektronegatifan yang relatif besar antara ion logam dan atom yang berperan sebagai ligan dari gugus aktif dalam PII. Interaksi kovalen terjadi apabila perbedaan keelektronegatifan antara ion logam dan atom yang berperan sebagai donor elektron relatif kecil atau hampir sama.

Untuk lebih jelasnya, maka dibahas model interaksi ion Cd(II) dan Cu(II) pada HAS *imprinted* ionik, seperti yang ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Kontribusi interaksi ion Cd(II) dan Cu(II) pada HAS *imprinted* ionik

Interaksi	Kontribusi mekanisme HAS <i>imprinted</i> (%) [*]	
	Cd-HAS	Cu-HAS
Fisika	3,66 ± 0,13	0,37 ± 0,03
Kimia :		
a. Interaksi elektrostatik	43,06 ± 0,42	40,96 ± 0,21
b. Kovalen (kompleks)	50,91 ± 0,25	54,87 ± 0,20
Total	97,63 ± 0,34	96,20 ± 0,17

^{*} $\bar{x} \pm \sigma$ (n = 3), \bar{x} nilai rata-rata, σ standar deviasi



Gambar 2. Spektra IR a) silika, b) Cd-silika, dan c) Cu-silika

Pada Tabel 1 dapat diamati bahwa kontribusi pengikatan ion Cd(II) dan Cu(II) pada HAS *imprinted* ionik didominasi oleh interaksi kimia, yaitu interaksi elektrostatik dan pembentukan ikatan kovalen. Untuk mekanisme pemerangkapan tetap terjadi meskipun relatif kecil, ini dimungkinkan karena HAS *imprinted* ionik bersifat mesopori dengan ukuran diameter pori 50,672 Å (Buhani *et al.*, 2010). Asalkan ukuran pori material lebih besar dari ion logam, maka ion logam dapat terperangkap dalam pori material *imprinted* ionik HAS. Akan tetapi dari data yang terdapat pada

Tabel 1 dapat dilihat kecilnya kontribusi mekanisme tersebut pada sintesis material HAS *imprinted* ionik.

Interaksi kimia pada pengikatan ion logam dalam sintesis HAS *imprinted* ionik terjadi melalui interaksi elektrostatik dan kovalen, karena adanya gugus-gugus

aktif yang dapat berperan sebagai basa (donor elektron) pada material *imprinted* ionik yang berasal dari senyawa aktif 3-APTMS dan silika sebagai matrik pendukung. Dari hasil karakterisasi dengan spektra IR (Gambar 2), dapat diketahui bahwa selain gugus amina

sebagai gugus aktif utama pada pembentukan material HAS *imprinted* ionik, maka terdapat gugus lain seperti gugus $-OH$ dari silanol dan $Si-O^-$ dari siloksan (Buhani *et al.*, 2009). Untuk mengetahui keterlibatan gugus-gugus tersebut dalam berinteraksi dengan ion logam, maka dapat diinterpretasi dengan membandingkan spektra IR hasil interaksi antara Cd(II) atau Cu(II) dengan silika atau senyawa aktif 3-APTMS.

Pada Gambar 2 dapat diamati spektra IR yang dihasilkan dari interaksi ion Cd(II) dan Cu(II) dengan silika menunjukkan bahwa karakteristik serapan inframerah Cd-silika dan Cu-silika memiliki pola yang relatif sama dengan silika. Akan tetapi terjadi pergeseran bilangan gelombang beberapa gugus fungsional ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil atau lebih besar seperti yang disajikan pada Tabel 2.

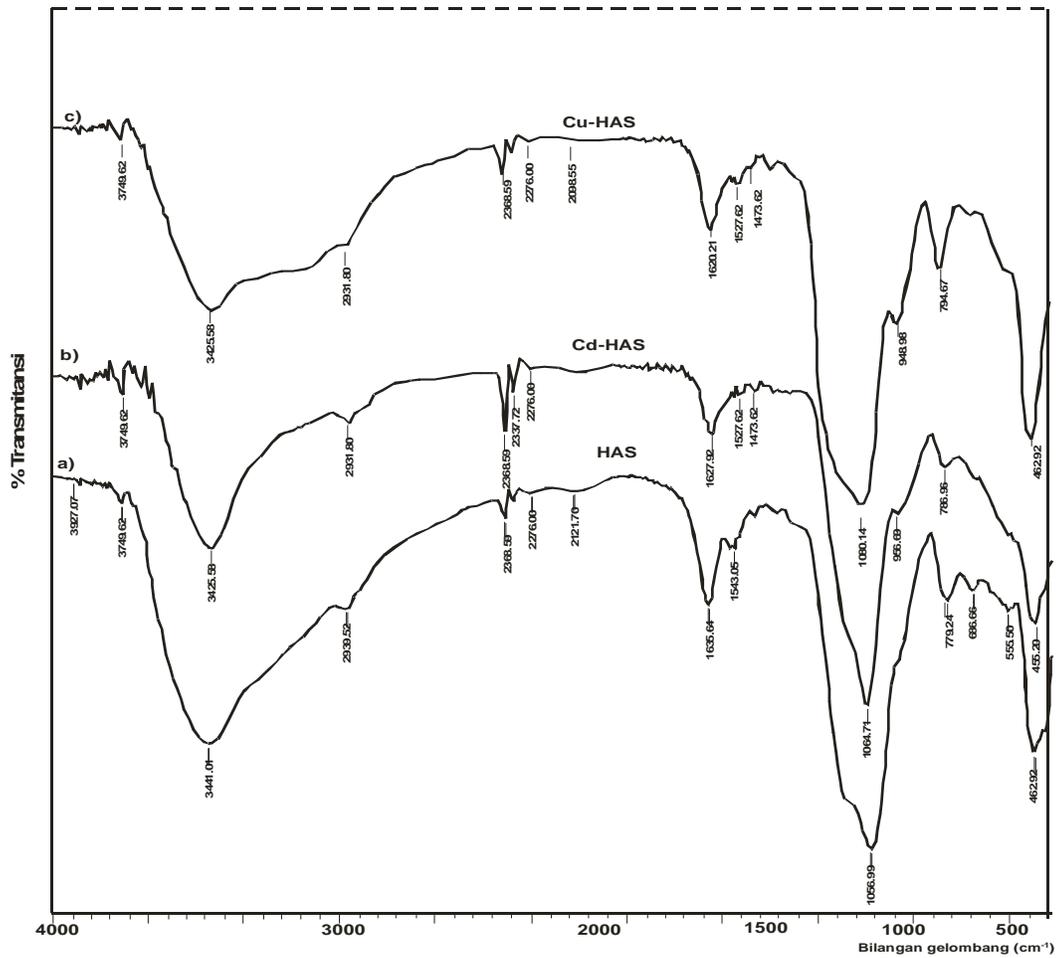
Pada Tabel 2 dapat diamati bahwa terjadi pergeseran bilangan gelombang pada serapan yang dihasilkan dari vibrasi tekuk Si-O-Si, vibrasi ulur Si-O (Si-OH), dan vibrasi ulur asimetris Si-O-

Si pada Cd-silika dan Cu-silika ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil dari serapan pada silika yang belum diinteraksikan dengan ion Cd(II) dan Cu(II). Pergeseran bilangan gelombang ke arah yang lebih rendah memberikan petunjuk bahwa, interaksi ion Cd(II) dan Cu(II) dengan gugus aktif seperti $-OH$ dari silanol dan $Si-O^-$ dari siloksan pada silika menurunkan energi, akibat terbentuknya ikatan yang stabil. Hal ini menunjukkan ada keterlibatan gugus $-OH$ dari silanol dan $Si-O^-$ dari siloksan dalam berinteraksi dengan ion Cd(II) dan Cu(II) pada HAS *imprinted* ionik.

Keterlibatan gugus $-NH_2$ sebagai gugus utama pada HAS *imprinted* ionik dari ion Cd(II) dan Cu(II) dapat diinterpretasi melalui karakteristik serapan IR yang terdapat pada interaksi Cd-HAS dan Cu-HAS dibandingkan dengan HAS seperti yang ditampilkan pada Gambar 3. Dari Gambar tersebut dapat diamati bahwa terjadi perubahan pola serapan dan pergeseran bilangan gelombang pada hasil interaksi ion Cd(II) dan Cu(II) dengan silika dibandingkan dengan silika (Tabel 3).

Tabel 2. Karakteristik serapan IR silika, Cd-silika, dan Cu-silika

Karakteristik serapan		Bilangan gelombang (cm^{-1})		
		Silika	Cd-silika	Cu-silika
Si-O-Si	v tekuk Si-O	470,63	462,92	462,92
	v ulur simetris Si-O	794,67	794,67	802,39
Si-OH	v ulur asimetris Si-O	1087,85	1072,42	1072,42
	v ulur Si-O	964,41	948,96	948,96
H ₂ O	v ulur O-H	3448,72	3448,72	3448,72
	v tekuk O-H	1643,35	1635,64	1635,64



Gambar 3. Spektra IR a) HAS, b) Cd-HAS, dan c) Cu-HAS

Tabel 3. Karakteristik serapan IR silika, Cd-HAS, dan Cu-HAS

Karakteristik serapan		Bilangan gelombang (cm^{-1})		
		HAS	Cd-HAS	Cu-HAS
Si-O-Si	v tekuk Si-O	462,92	455,20	462,92
	v ulur simetris Si-O	779,24	786,96	794,67
	v ulur asimetris Si-O	1056,99	1064,71	1080,14
Si-OH	v ulur Si-O	-	956,59	943,98
	v ulur O-H	3441,01	3425,58	3425,58
Serapan baru	v tekuk -CH-	-	1473,62	1473,62
N-H primer	v tekuk N-H	1543,05	1527,62	1527,62
H ₂ O	v tekuk O-H	1635,64	1627,92	1620,21
CH ₂	v ulur -CH ₂	2939,52	2931,80	2931,80

Pada Tabel 3 dapat dilihat bahwa karakteristik serapan IR yang dihasilkan dari vibrasi ulur simetris Si-O-Si, vibrasi ulur asimetris Si-O-Si, dan vibrasi ulur OH (Si-OH) pada Cd-HAS dan Cu-HAS mengalami pergeseran ke bilangan gelombang yang lebih besar dibandingkan dengan HAS yang belum diinteraksikan dengan ion Cd(II) dan Cu(II). Pergeseran bilangan gelombang ke arah yang lebih besar menunjukkan berkurangnya stabilitas interaksi antara ion Cd(II) dan Cu(II) dengan gugus -OH dari silanol dan Si-O⁻ dari siloksan yang terdapat dalam Cd-HAS dan Cu-HAS.

Pada Tabel 3 dapat diamati bahwa vibrasi tekuk N-H primer yang tumpang tindih dengan gugus -OH dan vibrasi ulur -CH₂ mengalami pergeseran ke arah bilangan gelombang yang kecil, ini menunjukkan bahwa adanya pengikatan ion logam mengakibatkan pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih kecil (frekuensi kecil), akibatnya energi makin rendah karena terbentuk ikatan yang lebih stabil.

Selain itu muncul serapan baru pada karakteristik serapan vibrasi ulur Si-O (Si-OH) dan pada bilangan gelombang 1473,62 cm⁻¹ (-CH-) pada Cd-silika dan Cu-silika. Data tersebut dapat dijadikan petunjuk bahwa ada interaksi antara ion logam dengan gugus-gugus aktif yang berperan sebagai donor elektron dalam pembentukan HAS *imprinted* ionik. Interaksi yang terjadi antara ion Cd(II)

dan Cu(II) melibatkan gugus -NH₂ sebagai gugus utama pada HAS *imprinted* ionik, dan juga gugus silanol dan siloksan. Meskipun atom N diklasifikasikan sebagai atom donor yang bersifat keras, tetapi atom N lebih disukai dibandingkan dengan atom O untuk kelompok asam-asam lunak, ini dikarenakan rendahnya elektronegativitas N dibandingkan dengan O dan memiliki karakter netral yang lebih disukai dari O untuk pembentukan kompleks dengan asam lunak (Hyvönen, 2008).

Atom N pada amina merupakan donor elektron yang lebih baik terhadap ion Cd(II) maupun Cu(II) dibandingkan dengan atom O pada silanol dan siloksan, karena oksigen pada silanol dan siloksan terikat langsung pada atom Si dalam struktur silika yang memungkinkan terjadinya ikatan rangkap parsial antara O dan Si melalui ikatan π -p, sehingga O kurang efektif sebagai donor elektron. Selain itu berdasarkan perbedaan keelektronegatifan antara Cd-N (1,35) dan Cu-N (1,14) dengan masing-masing karakter ionik 36,59 dan 27,74 % lebih kecil dari perbedaan keelektronegatifan antara Cd-O (1,75) dan Cu-O (1,54) dengan karakter ionik masing-masing sebesar 53,49 dan 40,73 % (Douglas *et al.*, 1994) memberikan petunjuk bahwa interaksi Cd-N dan Cu-N lebih cenderung bersifat kovalen, sehingga lebih stabil dalam medium

polar. Dengan demikian interaksi pembentukan kompleks Cd-N dan Cu-N dalam HAS *imprinted* ionik lebih dominan dari interaksi Cd-O dan Cu-O.

Adanya interaksi kimia lain antara ion Cd(II) dan Cu(II) dalam material *imprinted* ionik HAS diketahui berdasarkan jumlah interaksi lain yang tersisa pada Cd-HAS sebesar 2,06% dan Cu-HAS 3,8 % yang disebabkan oleh terjebaknya ion-ion logam tersebut pada PII selama proses pembentukan material berlangsung, sehingga sukar dilepaskan.

KESIMPULAN

Kontribusi interaksi pada pengikatan ion logam dalam sintesis material HAS *imprinted* ionik didominasi oleh interaksi kimia melalui interaksi elektrostatis sebesar $43,06 \pm 0,42$ % untuk Cd-HAS dan $40,96 \pm 0,21$ % untuk Cu-HAS. Pembentukan ikatan kovalen sebesar $50,91 \pm 0,25$ % untuk Cd-HAS dan $54,87 \pm 0,20$ % untuk Cu-HAS.

DAFTAR PUSTAKA

- Buhani, Narsito, Nuryono dan Kunarti, E.S., 2010, Production of Metal Ion Imprinted Polymer from Mercapto-Silica through Sol-Gel Process as Selective Adsorbent of Cadmium, *Desalination*, 251 : 83-89.
- Buhani, Narsito, Nuryono and Kunarti, E.S., 2009, Amino and Mercapto-Silica Hybrid for Cd(II) Adsorption in Aqueous Solution, *Indo .J. Chem.*, 9 (2) : 170-176.
- Douglas, B., McDaniel, D., and Alexander, J., 1994, *Concepts and Models of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Ersöz, A., Say, R., and Denizli, A., 2004, Ni(II) Ion-Imprinted Solid-Phase Extraction and Preconcentration in Aqueous Solutions by Packed-bed Columns. *Anal. Chim. Acta*, 502: 91-97.
- Hyvönen, H., 2008, *Studies on Metal Complex Formation of Environmentally Friendly Aminopolycarboxylate Chelating Agents*, Dissertation, Faculty of Science Universitas of Helsinki, Finland.
- Li, F., Jiang, H., and Zhang, S., 2007, An Ion-Imprinted Silica-Supported Organic-Inorganic Hybrid Sorbent Prepared by a Surface Imprinting Technique Combined with a Polysaccharide Incorporated Sol-Gel Process For Selective Separation of Cadmium(II) from Aqueous Solution, *Talanta*, 71: 1487-1493.
- Rao, P.T., Daniel, S, Gladis, J.M., 2004, Tailored Materials for Preconcentration or Separation of Metals by Ion-Imprinted Polymers for Solid-Phase Extraction (IIP-SPE), *Trends in Anal. Chem.*, 23 (1): 29-35.
- Zhai, Y., Liu, Y., Chang, X., Ruan, X., and Liu, J., 2008, Metal Ion-Small Molecule Complex Imprinted Polymer Membranes: Preparation and Separation Characteristics, *React. & Funct. Polymers* , 68: 284-291.
- Zhao, J., Han, B., Zhang, Y., and Wang, D., 2007, Synthesis of Zn(II) Ion-Imprinted Solid-Phase Extraction Materials and Its Analytical Application, *Anal. Chim. Acta*, 603: 87-92.
- Walas, S., Tobiasz, A., Gawin, M., Trzewik, B., Strojny, M., and Mrowiec, H., 2008, Application of Metal Ion-Imprinted Polymer Based on Salen-Cu Complex to Flow Injection Preconcentration and FAAS Determination of Copper, *Talanta*, 76: 96-101