

Received : Nov 14th, 2021

Accepted : Jan 20th, 2021

Web Published ; Feb 28th, 2022

Kinetics Study of Gold (III) on Chitosan-Silica Coated Magnetic Material

Dikki Miswanda^{a*}, Moondra Zubir^b, Rini Selly^b, Siti Rahmah^b, Nuryono^c

^a Department of Pharmacy, Faculty of Pharmacy, Universitas Muslim Nusantara Al Washliyah, Jl. Garu II A Harjosari I, Medan 20147, Indonesia

^b Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Science, Universitas Negeri Medan, Jl. Willem Iskandar, Ps. V, Medan Estate, Medan 20221, Indonesia

^c Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Science, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia.

*Email : dikkimiswanda@umnaw.ac.id

ABSTRACT

A study of the adsorption kinetics of Au(III) ions has been carried out by an adsorbent of silica-chitosan coated magnetic material (BMSK). The BMSK adsorbent was synthesized through a sol-gel process using magnetic materials from iron sand, sodium silicate, and chitosan with 3-chloropropyltrimethoxysilane linker. The adsorption kinetics was studied through batch adsorption system by varying the adsorption time. The number of adsorbed Au(III) ions was calculated based on the difference in metal concentrations before and after adsorption which was analyzed by atomic absorption spectroscopy. The equilibrium of the adsorption of Au(III) ions by the BMSK adsorbent began to occur after the adsorption lasted for 60 minutes. The data shows the interaction of BMSK adsorbent with Au(III) ion following a pseudo order-2 reaction kinetics model with a value of reaction rate constant (k) = $1.199 \times 10^3 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

Keywords: adsorption kinetics, Au(III), pseudo order-2, silica, chitosan, magnetic material

I. Pendahuluan

Emas adalah logam mulia yang banyak digunakan dalam industri elektronik¹, kesehatan, dan bidang kimia². Keberadaan emas di alam yang bercampur dengan logam-logam lain dalam bentuk mineral³, membutuhkan metode pemisahan yang praktis dan mendukung *green chemistry*, salah satunya metode adsorpsi yang memanfaatkan bahan magnetik terlapis silika gel termodifikasi⁴.

Adsorpsi ion Au(III) oleh silika termodifikasi senyawa organik yang mengandung gugus amina

(-NH₂) lebih baik dibandingkan merkupto (-SH)^{5,6}. Semakin banyak jumlah gugus amino pada permukaan silika, kapasitas adsorpsi yang dihasilkan akan semakin besar^{7,8}. Modifikasi silika dengan pengikatan kitosan pada silika berpotensi memberikan banyak gugus amino di permukaan hibrida yang terbentuk karena adanya gugus amina pada rantai kitosan yang jumlahnya bergantung pada derajat deasetilasi kitosan⁹. Namun, hibrida silika-kitosan mempunyai stabilitas yang kurang agen penaut silang atau penghubung seperti

glutaraldehid, senyawa epoksi, senyawa kloro dan amina¹¹.

Kinetika adsorpsi ion Au(III) oleh adsorben BMSK dipelajari berdasarkan konsentrasi ion Au(III) setelah proses adsorpsi dalam berbagai variasi waktu. Model kinetika yang digunakan untuk mempelajari interaksi antara adsorben dengan ion Au(III) adalah model kinetika orde-1, orde-2, pseudo orde-1, dan pseudo orde-2. Model kinetika reaksi orde-1 (pers.1) dan orde-2 (pers.2) menurut Moore dan Pearson¹², persamaan model kinetika orde-1 dan orde-2 adalah sebagai berikut:

$$\ln C_e = -k_1 \cdot t + \ln C_0 \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{1}{C_e} = k_2 \cdot t + \frac{1}{C_0} \dots\dots\dots (2)$$

Model kinetika reaksi pseudo orde-1 (pers.3) dan pseudo orde-2 (pers.4) ditentukan dengan persamaan Lagergren¹³, sebagai berikut:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_3 \cdot t \dots\dots\dots (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_4 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots (4)$$

dimana C_0 adalah konsentrasi awal Au(III) (mmol.L^{-1}), C_e adalah konsentrasi sisa Au(III) pada saat waktu t (mmol.L^{-1}), q_e adalah jumlah Au(III) teradsorpsi setelah setimbang, q_t adalah jumlah Au(III) teradsorpsi pada saat t , k_1 , k_2 , k_3 , dan k_4 adalah berturut-turut adalah tetapan laju reaksi orde-1, orde-2, pseudo orde-1, dan pseudo orde-2.

II. Metodologi Penelitian

2.1. Bahan kimia, peralatan dan instrumentasi

Bahan magnetik yang digunakan merupakan pasir besi dari Pantai Bugel Kabupaten Kulon Progo Yogyakarta, Na_2SiO_3 (Merck), 3-kloropropiltrimetoksisilan (Merck), kitosan 80 % *deacetylated* (Ocean Fresh, Bandung), HCl 37 % (Merck), CH_3COOH (Merck), NH_3 (Merck), indikator pH universal (Merck KGaA), akuademin, HAuCl_4 1000 mg/L (Merck).

Peralatan laboratorium yang digunakan adalah seperangkat alat gelas, timbangan digital, gelas PET, oven (Mettler UN 55), timbangan analitik (Mettler AE 160), magnet (Niobium), alat penggerus, *shaker* (Mettler) dan pH-meter (SI Analytics Lab 860).

Peralatan analisis yang digunakan yaitu *X-Ray Difraktometer* (Rigaku Multiflex), *Fourier Transform Infrared Spectrophotometer* (Shimadzu FTIR-PRESTIGE 21), dan *Atomic Absorption Spectroscopy* (Analytic Jena ContraAA 300).

2.2. Prosedur penelitian

Sintesis adsorben bahan magnetik terlapis silika-kitosan (BMSK). Sintesis adsorben BMSK berdasarkan penelitian yang dilakukan Nuryono¹⁴. Sebanyak 0,5 gram bahan magnetik pasir besi yang telah diaktivasi dengan 1 mL HCl 1 M, ditambahkan 1,5 mL Na_2SiO_3 dan 3 mL akuademin. Campuran diaduk sambil ditambahkan HCl 1 M tetes demi tetes sampai pH=10. Campuran yang terbentuk kemudian ditambahkan ke dalam campuran 33 mL larutan kitosan 2 % (b/v, dalam asam asetat 1 %) dan 0,18 mL 3-kloropropiltrimetoksisilan. Campuran tersebut diaduk selama 7 jam sampai homogen, lalu ditambahkan tetes demi tetes NH_4OH 0,5 M sampai terbentuk gel pada pH=7. Setelah itu, gel dimatangkan selama 24 jam dan dibilas, lalu dikeringkan pada suhu 60°C selama 24 jam. Setelah kering, padatan digerus dan dikarakterisasi dengan spektrometer FT-IR dan XRD.

Kinetika adsorpsi ion Au(III) oleh adsorben BMSK. Penentuan kinetika adsorpsi dilakukan dalam sistem batch dengan cara menambahkan 10 mL larutan Au(III) 100 mg/L pada pH=5. Kontak antara adsorben BMSK dengan larutan logam dilakukan dengan variasi waktu 5, 10, 30, 60, 120, dan 240 menit. Campuran adsorben dan larutan logam digojok dengan *shaker* pada 200 rpm. Selanjutnya adsorben dengan supernatan dipisahkan dengan menggunakan magnet. Supernatan dianalisis dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

III. Hasil dan Diskusi

3.1. Sintesis Adsorben Bahan Magnetik Terlapis Silika-Kitosan

Adsorben BMSK hasil sintesis dikarakterisasi dengan metode spektroskopi inframerah (FTIR) untuk mengetahui karakter gugus fungsi yang terbentuk dan metode difraksi sinar-X (XRD) untuk mengetahui kristalinitas BMSK. Data FTIR dari BMSK disajikan dalam tabel 1.

Tabel 1. Data FTIR BMSK¹⁴

Bilangan gelombang (cm^{-1})	Gugus fungsional
571	Vibrasi ulur Fe-O dalam bahan magnetik
463-471	Vibrasi ulur Si-O, Si-O-Si, Si-O-Fe
795	Vibrasi ulur simetris Si-O

1088-1095	Vibrasi ulur asimetris Si-O dari Si-O-Si
1636	Vibrasi tekuk -OH dari Si-OH tumpang tindih dengan -OH dari kitosan
3449	Vibrasi ulur -OH dari Si-OH dan kitosan yang tumpang tindih dengan -NH dari kitosan
2924	Vibrasi tekuk asimetris C-H dan vibrasi ulur asimetris dari cincin glukosamin pada kitosan
1566	Vibrasi tekuk N-H (Amida II) dari kitosan
1419	Vibrasi tekuk N-H dari amina primer kitosan

Berdasarkan pita serapan yang muncul dari analisis FTIR, terkonfirmasi bahwa BMSK berhasil disintesis. Adanya puncak serapan pada bilangan gelombang 463-471 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur Si-O-Fe dari ikatan bahan magnetik dengan silika. Keberadaan kitosan yang terlapis pada bahan magnetik-silika, ditandai dengan adanya puncak serapan pada bilangan gelombang 1419 cm^{-1} dan 1566 cm^{-1} yang menunjukkan vibrasi tekuk N-H (Amida II) dan vibrasi tekuk N-H dari amina primer kitosan. Pada bilangan gelombang 2924 cm^{-1} muncul puncak serapan yang menunjukkan vibrasi tekuk asimetris C-H dan vibrasi ulur asimetris dari cincin glukosamin pada kitosan.

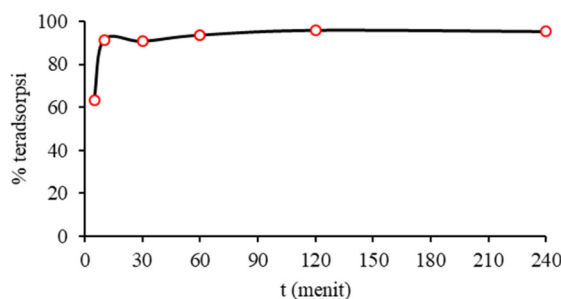
Karakterisasi XRD dilakukan pada bahan magnetik pasir besi sebelum dan setelah dilakukan pelapisan silika-kitosan untuk melihat pengaruh pelapisan silika-kitosan terhadap fasa oksida bahan magnetik pasir besi. Perbedaan pola difraksi dari BMSK dibandingkan dengan bahan magnetik yang belum terlapis adalah adanya puncak melebar pada sudut $2\theta = 20-27^\circ$ yang menunjukkan keberadaan silika-kitosan yang bersifat amorf^{15,16}. Selain itu, adanya penurunan intensitas kristalinitas juga terjadi setelah bahan magnetik dilapisi silika-kitosan, misalnya indeks bidang [311] dari bahan magnetik belum terlapis dengan BMSK, seperti yang tersaji pada tabel 2.

Tabel 2. Puncak indeks bidang [311]¹⁷

Material	2θ ($^\circ$)	d_{311} (Å)	Intensitas
BM	35.40	2.53	409
BMSK	35.52	2.52	262

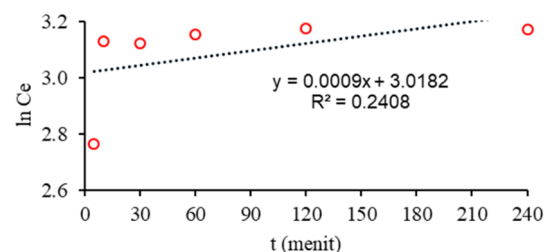
3.2. Kinetika Adsorpsi Ion Au(III) oleh Adsorben BMSK

Waktu kontak adsorben BMSK dengan larutan Au(III) dilakukan selama 5, 10, 30, 60, 120, dan 240 menit pada pH=5, menghasilkan kurva seperti pada gambar 1.

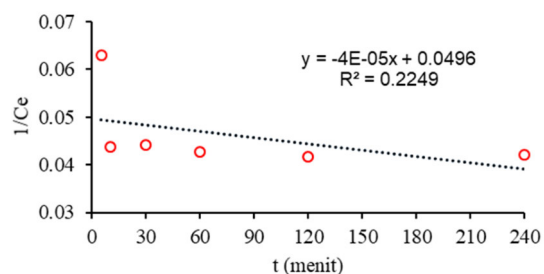


Gambar 1. Kurva variasi waktu kontak adsorben BMSK dengan ion Au(III)

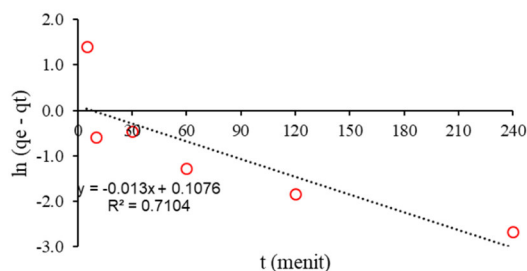
Kesetimbangan adsorpsi ion Au(III) oleh adsorben BMSK mulai terjadi pada waktu 60 menit. Studi kinetika adsorpsi BMSK terhadap ion Au(III) dikaji menggunakan model kinetika reaksi orde-1, orde-2, pseudo orde-1, dan pseudo orde-2. Perhitungan kinetika reaksi adsorpsi didasarkan pada persamaan 1-4 dan menghasilkan kurva seperti pada gambar 2-5.



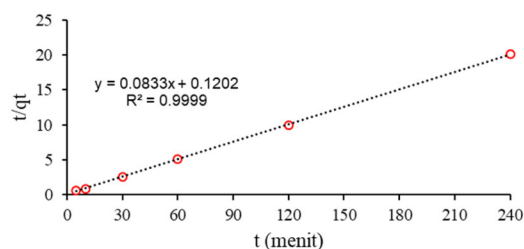
Gambar 2. Model kinetika reaksi orde-1



Gambar 3. Model kinetika reaksi orde-2



Gambar 4. Model kinetika reaksi pseudo orde-1



Gambar 5. Model kinetika reaksi pseudo orde-2

Tabel 3. Model kinetika adsorpsi ion Au(III) oleh adsorben BMSK

Model kinetika adsorpsi	Tetapan laju reaksi (k)	R ²
Orde-1	$-9,000 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$	0,2408
Orde-2	$-4,000 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0,2249
Pseudo orde-1	$1,250 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$	0.7104
Pseudo orde-2	$1,199 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0,9999

Hasil analisis model kinetika adsorpsi ion Au(III) oleh BMSK dapat dilihat pada Tabel 3. Data pada Tabel 3 menunjukkan bahwa model kinetika adsorpsi ion Au(III) mengikuti model reaksi pseudo orde-2 karena menghasilkan nilai koefisien determinasi (R^2) paling baik ($R^2 \approx 1$), yaitu 0,999, dibandingkan model yang lainnya. Hal tersebut menunjukkan bahwa 99,9 % data dapat dijelaskan dengan persamaan model kinetika pseudo orde-2. Nilai tetapan laju adsorpsi yang diperoleh dari model kinetika pseudo orde-2 adalah $1,199 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ yang berarti bahwa $1,199 \times 10^3 \text{ g}$ adsorben BMSK mampu mengadsorpsi $1,0 \text{ mg}$ adsorbat dalam 1 menit. Hal ini menyatakan secara tidak langsung bahwa faktor yang mempengaruhi laju adsorpsi Au(III) oleh BMSK adalah konsentrasi dari adsorbat dan situs aktif dari adsorben tersebut.

IV. Kesimpulan

Kesetimbangan adsorpsi ion Au(III) oleh BMSK tercapai setelah adsorpsi selama 60 menit. Model kinetika adsorpsi yang sesuai mengikuti kinetika reaksi pseudo orde-2 dengan nilai $k = 1,199 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

Acknowledgement

Terima kasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat UMN Al Washliyah atas semua dukungan yang diberikan.

Referensi

- P. Goodman. (2002, March). "Current and Future Uses of Gold in Electronics." *Gold Bull.* 35(1), pp. 21–26.
- W. Cai, T. Gao, H. Hong & J. Sun. (2008, Sept.). "Applications of Gold Nanoparticles in Cancer Nanotechnology". *Nanotechnol. Sci. Appl.* 100(2), pp 130–134.
- P.R. Sahoo & A.S. Venkatesh. (2015, Jan.). "Constraints of Mineralogical Characterization of Gold Ore: Implication for Genesis, Controls and Evolution of Gold from Kundarkocha Gold Deposit Eastern India". *J. Asian Earth Sci.* 97(PA), pp. 136–149.
- Y. Zhang, Q. Xu, S. Zhang, J. Liu, J. Zhou, H. Xu, H. Xiao & J. Li. (2013, Sept.). "Preparation of Thiol-Modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ Nanoparticles and Their Application for Gold Recovery from Dilute Solution". *Sep. Purif. Technol.* 116, pp. 391–397.
- Nuryono, N.Y. Indriyanti, J.B. Manuhutu, Narsito & S. Tanaka. (2013, Aug.) "Sorption Of Au(III) and Ag(I) On Amino-and Mercapto-Silica Hybrid Columns". *J. Anal. Sci.* 17(2), pp. 244–254.
- H. Mohammad-Beigi, S. Yaghmaei, R. Roostaazad & A. Arpanaei. (2013, March). "Comparison of Different Strategies for the Assembly of Gold Colloids onto $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ Nanocomposite Particles". *Physica E.* 49, pp. 30–38.
- E.M. Lakay. "Superparamagnetic Iron-Oxide Based Nanoparticles for the Separation and Recovery of Precious Metals from Solution". M.Sc, Thesis, University of Stellenbosch, Stellenbosch, 2009.
- S. Hamoudi, A. El-Nemr, M. Bouguerra & K. Belkacemi. (2012, Nov.). "Adsorptive Removal of Nitrate and Phosphate Anions from Aqueous Solutions Using Functionalised SBA-15: Effects of the Organic Functional Group". *Can. J. Chem. Eng.* 90(1), pp. 34–40.
- M. Rinaudo. (2006, July). "Chitin and Chitosan:

- Properties and Applications”. *Prog. Polym. Sci.* 31(7), pp. 603–632.
10. X. He, H. Xu & H. Li. (2015, Oct.). “Cr(VI) Removal from Aqueous Solution by Chitosan/Carboxymethyl Cellulose/Silica Hybrid Membrane”. *WJET*, (10), pp. 234–240.
 11. Y.L. Liu, Y.H. Su & J.Y. Lai. (2004, Sept.) “In Situ Crosslinking of Chitosan and Formation of Chitosan-Silica Hybrid Membranes with Using γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane as a Crosslinking Agent”. *Polymer*. 45(20), pp. 6831–6837.
 12. John W. Moore & Ralph G. Pearson. (1981, Sept, 30). *Kinetics and Mechanism*, (3rd Edition).
 13. Y. Ho. (2004. Oct.). “Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions”. *Scientometrics*.. 59(1), pp. 171-177.
 14. Amin, M.R., Gultom, S.W.F., Bella, F.K. & Luthan, P.L.A. (2019, June). “Using Water Hyacinth Fiber (*Eichhornia Crassipes*) as Heat Absorbers Media in Wall”. *Indonesian Journal of Chemical Science and Technology*. 2(2), pp. 97-103.
 15. Nuryono, D. Miswanda, S.C.W. Sakti, B. Rusdiarso, P.A. Krisbiantoro, N. Utami, R. Otomo & Y. Kamiya. (2020, July). “Chitosan-functionalized natural magnetic particle@ silica modified with (3-chloropropyl) trimethoxysilane as a highly stable magnetic adsorbent for gold (III) ion”. *Materials Chemistry and Physics*. 255. 123507.
 16. Siregar, R.M. (2020, Dec.). “Mooney Viscosity Determination of Rubber with A Charm Filler”. *Indonesian Journal of Chemical Science and Technology*. 4(1), pp. 39-41.
 17. D. Miswanda. “Penggunaan 3-kloropropil trimetoksisilan sebagai Penghubung Kitosan dengan Silika Terlapis pada Bahan Magnetik Pasir Besi untuk Adsorpsi Au(III)”. M.Sc. Thesis. Universitas Gadjah Mada. Yogyakarta. 2017.