



## PROSIDING

### SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA III

"Teori dan Aplikasi Sains dalam Isu Globalisasi Lingkungan, Profesionalisasi Pembelajaran dan Kewirausahaan"

Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS  
Surakarta, 7 Mei 2011



MAKALAH PENDAMPING

KIMIA ANORGANIK  
(Kode : D-14)

ISBN : 978-979-1533-85-0

## MODIFIKASI BENTONIT DENGAN N-CETIL-N,N,N-TRIMETILAMMONIUM BROMIDA (CTAB) UNTUK ADSORPSI ANION PERMANGANAT

Hidayati Fauziah<sup>1,\*</sup>, Sutarno<sup>1</sup> dan Yateman Arryanto<sup>1</sup>

<sup>1,\*</sup>,<sup>1</sup>Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia-55281

\* Keperluan korespondensi, telp: 085241993310, email: hidayati\_fauziah@yahoo.co.id

### Abstrak

Telah dilakukan modifikasi bentonit menggunakan surfaktan N-cetil-N,N,N-trimetilammonium bromida (CTAB) untuk adsorpsi anion permanganate dalam larutan. Bentonit terlebih dahulu diasamkan menggunakan asam sulfat 1,5 M kemudian dilanjutkan dengan memodifikasi bentonit menggunakan CTAB dengan konsentrasi sebesar 2 kali harga kapasitas tukar kationnya (KTK). Karakterisasi bentonit sebelum dan sesudah modifikasi dilakukan dengan metode spektroskopi inframerah dan difraksi sinar-X, sedangkan jumlah anion yang teradsorpsi dianalisis dengan metode spektroskopi serapan atom. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adsorpsi anion oleh bentonit-CTAB mengikuti adsorpsi isoterm Langmuir dengan kapasitas adsorpsi sebesar 167,66 mg/g dan energi adsorpsi sebesar 28,96 kJ/mol yang mengindikasikan bahwa adsorpsi terjadi secara fisika.

**Kata kunci:** Bentonit, Modifikasi, CTAB, Adsorpsi, Permanganat

### PENDAHULUAN

Mineral lempung merupakan material yang banyak terdapat di alam. Mineral lempung didominasi oleh lempung montmorillonit dan kaolinit. Bentonit merupakan mineral lempung jenis smektit 2:1 yang kandungan mineralnya didominasi oleh montmorillonit. Struktur bentonit diperlihatkan pada Gambar 1. Pemanfaatan bentonit alam sebagai adsorben sangat terbatas yakni untuk adsorpsi kation logam-logam dan senyawa-senyawa polar nonionik, karena muatan permukaan bentonit yang bermuatan negatif dan ruang antar lapis dari bentonit yang bersifat polar. Bentonit alam tidak efektif digunakan untuk mengadsorpsi anion-anion dari larutan, karena kapasitas tukar anion kecil [1].

Agar dapat digunakan untuk mengadsorpsi anion-anion secara efektif maka

diperlukan modifikasi pada bentonit. Modifikasi yang biasa dilakukan adalah mengasamkan bentonit serta menginterkalasi molekul organik ke dalam ruang antarlapis bentonit dan mengubah muatan permukaan lempung menggunakan surfaktan kationik. Pengasaman bentonit menggunakan asam sulfat mampu membersihkan permukaan bentonit dari garam Ca dan Mg dan juga dapat mengakibatkan dealuminasi sehingga akan menaikkan rasio Si/Al [2].

Modifikasi bentonit dengan surfaktan kationik khususnya CTAB telah banyak dilakukan oleh para peneliti dan memberikan dampak meningkatnya jarak d(001) dari bentonit [3, 4,5,6]. Bentonit termodifikasi oleh surfaktan kationik dimanfaatkan untuk mengadsorpsi

polutan organik [7] dan polutan anionik seperti kromat [8,9].

Mangan (Mn) merupakan kontaminan yang biasa ditemui pada saluran air yang berasal dari tambang batubara dan tambang logam. Pada saluran air yang belum diolah, kandungan Mn berkisar pada konsentrasi < 1 mg/L sampai 100 mg/L dan rata-rata 10-25 mg/L. Ketika dicerna atau dihirup pada konsentrasi > 10 mg/ hari, Mn dapat mengakibatkan kerusakan *neurological* pada manusia [10]. Pada konsentrasi rendah toksisitas mangan lebih rendah dari kontaminan logam yang lain namun demikian pada konsentrasi rendah mangan masih mempunyai efek pada penampilan, rasa dan bau pada air.

Usaha untuk mengurangi Mn (II) dari larutan telah dilakukan menggunakan kitin dan kitin termodifikasi protein sebagai adsorben, namun hasilnya belum maksimal, dimana kapasitas adsorpsi maksimal oleh kitin sebesar 0,98 mg/g dan pada kitin termodifikasi protein sebesar 5,44 mg/g [10] dan menggunakan kaolin dengan kapasitas adsorpsi sebesar 10 mg/g [11] serta menggunakan bentonit alam sebesar 94,34 mg/g [12].

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk memperoleh adsorben yang mampu menyerap anion permanganat dari larutan.

## PROSEDUR PERCOBAAN

### Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bentonit asal Thailand lolos 200 mesh, CTAB,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (p.a) dan akuabides

### Peralatan

Alat-alat yang digunakan adalah seperangkat peralatan gelas. Peralatan untuk preparasi sampel antara lain kertas saring Whatman 42, penggerus porselin, corong Buchner, pompa vakum Buchi, ayakan 200 mesh,

termometer  $100^\circ\text{C}$ , *magnetic stirrer*, neraca analitik. Peralatan karakterisasi yang digunakan adalah Difraktometer sinar-X (Shimadzu XRD-6000), spektrofotometer Inframerah (Shimadzu Prestige-21), spektrofotometer serapan atom (Perkin-Elmer 3110).

### Cara Kerja

Modifikasi bentonit menggunakan CTAB diawali dengan melakukan proses pengasaman bentonit lolos ukuran 200 mesh menggunakan asam sulfat 1,5 M selama 24 jam kemudian disaring dan dicuci dengan akuades hingga bebas dari sulfat (uji negatif terhadap  $\text{BaCl}_2$ ) dan dikeringkan pada suhu  $110^\circ\text{C}$  selama 24 jam. Setelah kering kemudian digerus dan diayak hingga lolos 200 mesh. Bentonit yang sudah diasamkan dan lolos 200 mesh kemudian dimodifikasi menggunakan CTAB sebesar 2 kali kapasitas tukar kation, diaduk dengan pengaduk magnet selama 24 jam, kemudian dicuci dengan akuades hingga bebas Br (uji negatif terhadap  $\text{AgNO}_3$ ) dikeringkan pada suhu  $110^\circ\text{C}$  selama 24 jam dan setelah kering digerus dan diayak hingga lolos ukuran 200 mesh dan disebut bentonit termodifikasi. Selanjutnya bentonit sebelum dan sesudah modifikasi dikarakterisasi menggunakan metode spektroskopi inframerah dan difraksi sinar-X.

Bentonit termodifikasi selanjutnya digunakan untuk adsorpsi anion permanganat dengan kajian variasi pH, waktu kontak dan konsentrasi awal larutan. Anion permanganat yang teradsorpsi pada bentonit termodifikasi dianalisis menggunakan metode spektroskopi serapan atom.

Kapasitas adsorpsi dan energi adsorpsi sebagai parameter diperoleh melalui persamaan isoterm Langmuir:

$$(C_e/m) = (1/b).C_e + 1/(K.b)$$

Kapasitas adsorpsi diperoleh dari harga *slope* dan konstanta kesetimbangan Langmuir diperoleh dari

harga intersep. Besarnya energi adsorpsi ditentukan dengan rumus

$$E = RT \ln K$$

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Karakterisasi Sampel

Spektra inframerah dari bentonit alam, bentonit hasil pengasaman dan bentonit termodifikasi disajikan dalam Gambar 2. Pita serapan pada bilangan gelombang  $1026 \text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi ulur dari Si-O, dan pita serapan  $516 \text{ cm}^{-1}$  merupakan serapan dari vibrasi Si-O-Al (oktahedral). Dua puncak serapan hidroksil pada  $918 \text{ cm}^{-1}$  untuk  $\text{Al}_2\text{OH}$ , dan  $840 \text{ cm}^{-1}$  untuk  $\text{AlMgOH}$  yang memberikan informasi bahwa sebagian  $\text{Al}^{3+}$  pada oktahedral digantikan oleh  $\text{Mg}^{2+}$  [13]. Setelah pengasaman, serapan pada bilangan gelombang  $918$  dan  $840 \text{ cm}^{-1}$  hilang menunjukkan terjadinya dealuminasi. Serapan tajam pada bilangan gelombang  $470 \text{ cm}^{-1}$  setelah perlakuan asam menunjukkan vibrasi tekuk dari Si-O-Si. sedangkan pada  $524 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi Si-O-Al. Dua puncak yang secara berturut-turut menunjukkan vibrasi tekuk – OH dan vibrasi ulur OH dalam air, ditunjukkan oleh serapan pada bilangan gelombang  $1635 \text{ cm}^{-1}$  [14,15,13] dan  $3433 \text{ cm}^{-1}$ , [15,3,13] yang intensitasnya menjadi semakin rendah setelah perlakuan asam. Serapan dari vibrasi ulur OH dari MOH dimana M adalah Si atau Al ditunjukkan oleh bilangan gelombang  $3626 \text{ cm}^{-1}$ . [16].

Tiga buah puncak baru muncul pada bentonit termodifikasi, yakni serapan pada bilangan gelombang,  $2854$ ,  $2924$  dan  $1473 \text{ cm}^{-1}$ . Pita vibrasi pada  $2854$  dan  $2924 \text{ cm}^{-1}$  yang tajam merupakan vibrasi ulur dari C-H alkana sesuai yang direkomendasikan oleh [17] yakni pada  $3000\text{--}2850 \text{ cm}^{-1}$ . Kedua pita serapan tersebut menunjukkan keberadaan rantai alkil dari surfaktan yang diperkuat dengan serapan pada bilangan gelombang  $1473 \text{ cm}^{-1}$ , yang merupakan

vibrasi tekuk dari  $\text{CH}_2$  [17] Keberadaan surfaktan pada bentonit termodifikasi sesuai dengan pita serapan pada  $2850$ ,  $2920$  dan  $1470 \text{ cm}^{-1}$  dari bentonit termodifikasi heksadesiltrimetil ammonium (HDTMA) sebesar 2 kali kapasitas tukar kation [3] dan rectorite termodifikasi steariltrimetilammonium klorida (STAC) [15].

Karakterisasi menggunakan difraksi sinar-X didasarkan bahwa setiap kristal akan memiliki harga  $d$  (jarak kisi atau jarak antar bidang) yang spesifik. Identifikasi komponen penyusun sampel diperiksa dengan mencocokkan harga  $d$  yang ada pada difraktogram sampel dengan harga  $d$  mineral yang terdapat dalam *Mineral Powder Diffraction File*, dari hasil identifikasi, maka sampel bentonit menunjukkan keberadaan mineral montmorillonit dan kristobalit (Gambar 3).

Dari hasil analisis terdapat perubahan harga  $d(001)$  pada bentonit sebelum dan setelah termodifikasi. Harga  $d(001)$  bentonit alam sebesar  $15,11 \text{ \AA}$ , setelah perlakuan menggunakan asam terjadi pengurangan harga  $d$  menjadi  $14,33 \text{ \AA}$ , dikarenakan kation-kation pada ruang antar lapis lepas digantikan oleh ion  $\text{H}^+$  dari asam sulfat. Pada bentonit termodifikasi terjadi pergeseran ke arah  $2\theta$  yang lebih kecil dengan harga  $d(001)$  menjadi lebih besar yakni  $20,51 \text{ \AA}$ , sama dengan hasil penelitian yang mensintesis organobentonit menggunakan CTAB sebanyak 2 kali kapasitas tukar kation yaitu dengan harga  $d(001)$  sebesar  $20 \text{ \AA}$  [3]. Harga  $d(001)$  bentonit termodifikasi yang lebih besar dari bentonit alam mengindikasikan bahwa modifikasi bentonit menggunakan CTAB telah berhasil dilakukan.

### Kajian Pengaruh pH

Besarnya adsorpsi  $\text{MnO}_4^-$  sebagai fungsi pH larutan diperlihatkan oleh Gambar 5. Adsorpsi maksimum  $\text{MnO}_4^-$  terjadi pada pH 10 dan adsorpsi  $\text{MnO}_4^-$  berkurang dengan naiknya pH

larutan. Adsorpsi ion  $MnO_4^-$  pada bentonit termodifikasi CTAB berbeda dengan adsorpsi  $MnO_4^-$  pada bentonit alam. Adanya kation CTAB dalam ruang antar lapis juga memfasilitasi terjadinya adsorpsi, tanpa kation CTAB terjadi tolakan antara muatan negatif pada permukaan ruang antar lapis dengan  $MnO_4^-$ . Selain pada ruang antar lapis,  $MnO_4^-$  juga akan berinteraksi dengan kation CTAB yang terdapat pada permukaan luar dari bentonit yang membentuk struktural bilayer dan mengubah permukaan luar bentonit menjadi bermuatan positif [8] sehingga  $MnO_4^-$  akan terserap ke permukaan luar bentonit termodifikasi.

pH larutan berpengaruh terhadap spesiasi logam, dimana mulai pH 9, persentase  $MnO_4^-$  dalam larutan sebesar 100% seperti tampak pada Gambar 4. Selain berpengaruh pada spesiasi logam, pH juga mempengaruhi muatan permukaan tepi bentonit, dimana pada pH rendah, permukaan bentonit akan menjadi positif karena terjadinya protonasi. Pada pH tinggi, permukaan tepi bentonit akan bermuatan negatif karena mengalami deprotonasi [15]. Berubahnya muatan pada permukaan tepi bentonit akan mempengaruhi interaksi bentonit terhadap ion  $MnO_4^-$ . Pada pH tinggi, perubahan permukaan tepi menjadi negatif menyebabkan terjadinya tolakan terhadap  $MnO_4^-$ , Hal ini menjelaskan bahwa pada pH lebih besar dari 10 justru adsorpsi  $MnO_4^-$  pada bentonit termodifikasi mengalami penurunan.

### Kajian Variasi Waktu Kontak

Variasi waktu kontak dilakukan untuk mendapatkan waktu kesetimbangan adsorpsi. Dari Gambar 6, waktu setimbang untuk adsorpsi  $MnO_4^-$  terjadi mulai menit ke 30. Setelah menit ke-30, bertambahnya waktu adsorpsi tidak mempengaruhi banyaknya ion  $MnO_4^-$  yang terserap. Hal ini dimungkinkan karena situs aktif dari adsorben telah terisi penuh oleh  $MnO_4^-$ .

### Kajian Adsorpsi Isoterm

Kajian adsorpsi isoterm diawali dengan melakukan variasi konsentrasi awal larutan  $KMnO_4$  dan diperoleh data massa adsorbat pada kesetimbangan ( $q_e$ ). Adsorpsi  $MnO_4^-$  pada bentonit termodifikasi ternyata mengikuti adsorpsi isoterm Langmuir yaitu dengan memplotkan persamaan Langmuir  $(C_e/m) = 1/(K \cdot b) + (1/b) \cdot C_e$ . Dari grafik  $ce/q_e$  vs.  $ce$  yang disajikan pada Gambar. 7 diperoleh koefisien regresi ( $r^2$ ) sebesar 0,996 dan kapasitas adsorpsi sebesar 167,66 mg/g. Hasil ini lebih tinggi dari kapasitas adsorpsi Mn(II) pada bentonit alam sebesar 94,34 mg/g [12], pada kitin sebesar 0,98 mg/g, pada kitin termodifikasi protein sebesar 5,44 mg/g [10] dan pada kaolin sebesar 10 mg/g [11].

Energi adsorpsi yang diperoleh sebesar 28,96 kJ/mol, yang mengindikasikan adsorpsi  $MnO_4^-$  pada bentonit termodifikasi terjadi secara fisika. Penyerapan ion  $MnO_4^-$  ke dalam ruang antar lapis dan permukaan bentonit termodifikasi kemungkinan terjadi secara elektrostatis, seperti yang terjadi pada adsorpsi  $HCrO_4^-$  pada rectorite termodifikasi STAC [15].

### KESIMPULAN

Adsorpsi  $MnO_4^-$  dari larutan sangat tergantung pada perubahan pH. Pada penelitian ini, bentonit termodifikasi CTAB efektif untuk menyerap  $MnO_4^-$  pada pH sekitar 10. Proses adsorpsi mengikuti isoterm Langmuir dengan kapasitas adsorpsi  $MnO_4^-$  sebesar 167,66 mg/g dan energi adsorpsi sebesar 28,96 kJ/mol yang mengindikasikan bahwa adsorpsi  $MnO_4^-$  pada bentonit termodifikasi terjadi secara fisika.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis ucapkan kepada rekan kerja saya Rohmatunnafi'ah atas kerja samanya selama penelitian berlangsung, serta

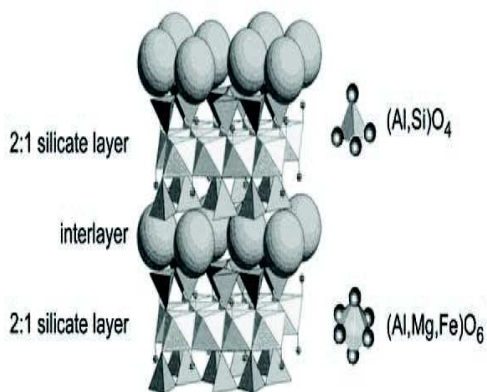
semua pihak yang membantu pelaksanaan penelitian ini.

Theng, B.K.G. and Lagaly, G., Elsevier, 2006, 263-287.

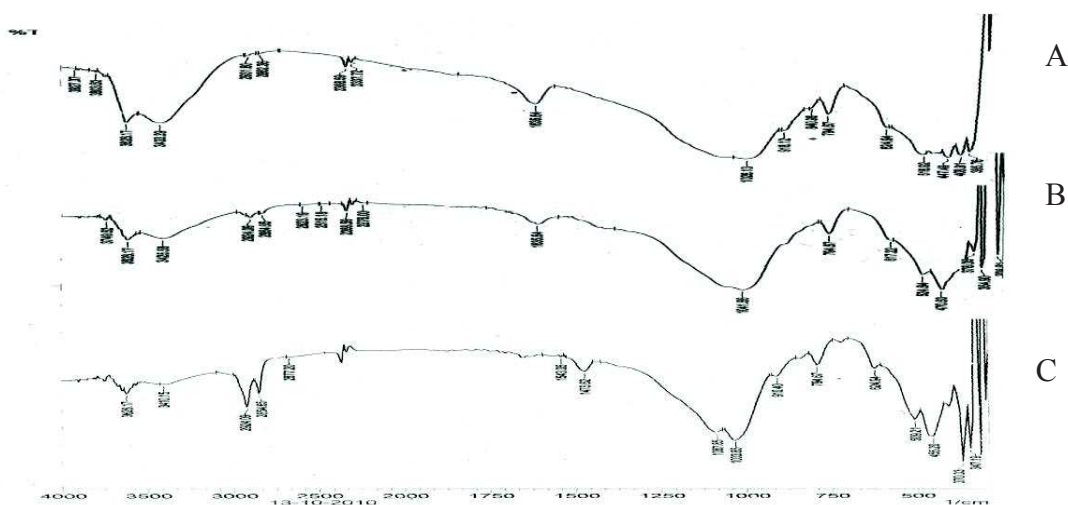
## DAFTAR RUJUKAN

- [1] Churchman, G. J., gates, W.P., Theng, B.K.G. and Yuang, G., "Clay and Clay minerals for Pollution Control" in *handbook of Clay*. Eds. Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G., Elsevier, 2006, 625-675.
- [2] Supeno, M., 2007, *Bentonit Alam Terpilar Sebagai Material Katalis/Co- Katalis Pembuatan Gas Hidrogen dan Oksigen Dari Air*, Sekolah Pascasarjana, Universitas Sumatera Utara, Medan.
- [3] Jovićić, N., Nikolić, M.A., Banković, P., Dojčinović, B., Nedić, B., Grzetić, I. and Jovanović, D., 2009, Synthesis, Characterization and Adsorptive properties of organobentonites, at *The eleventh Annual Conference of materiala research Society of Serbia, Yucomat*
- [4] Nuntiya, A., sompech, s., Aukkavavittayapun, S. and Pumchusak, J., 2008, *Chiang Mai. J. Sci.*, 35, 199-205.
- [5] Önal, M., sarikaya, Y. and Alemdaroglu, I., 2002, *Turk. J. Chem.*, 26, 409-416.
- [6] Slade, P.G. and Gates, W.P., 2004, *Appl. Clay. Sci.*, 25, 93-101.
- [7] Koh, S.M. and Dixon, J.B., 2001, *Appl. Clay Sci.*, 18, 111-122.
- [8] Krishna, B.S., Murty, d.S.R. and Prakash, B.S.J., 2001, *Appl. Clay. Sci.*, 20, 65-71.
- [9] Li, Z. and Bowman, R.S., 1998, *Environ. Eng. Sci*, 15, 237-244.
- [10] Lora, M.A.R. and Brennan, R.A., 2010, *Chem. Eng. J.*, 162, 565-572.
- [11] Eba, F., Gueu, S., Muongbote, A.E.A., Ondo, J.A., Yao, B.K., Nlo, J.N. and Biboutou, R.K., 2010, *Int. J. Eng. Sci. Technol.*, 2, 5001-5016
- [12] Sathyanarayana, B. and Sessaiah, K., 2011, *e. J. chem.*, 8, 373-385.
- [13] Komadel, P. and Madejova, J., "Acid Activation of Clay Minerals" in *handbook of Clay*. Eds. Bergaya, F.,
- [14] Alemdar, A., Atici, O. and Gungor, N., 2000, *Mater. Lett.*, 43, 57-61
- [15] Hong, H., Jiang, W.T., Zhang, X., Tie, L. and Li, Z., 2008, *Appl. Clay. Sci.*, 42, 292-299
- [16] Petit, S., "Fourier transform InfraRed Spectroscopy" in *Handbook of Clay*, Eds. Bergaya, F., Theng, B.K.G. and Lagaly, G., Elsevier, 2006, 909-918.
- [17] Sastrohamidjaya, H., 2007, *Spektroskopi*, Liberty, Yogyakarta, p. 99.

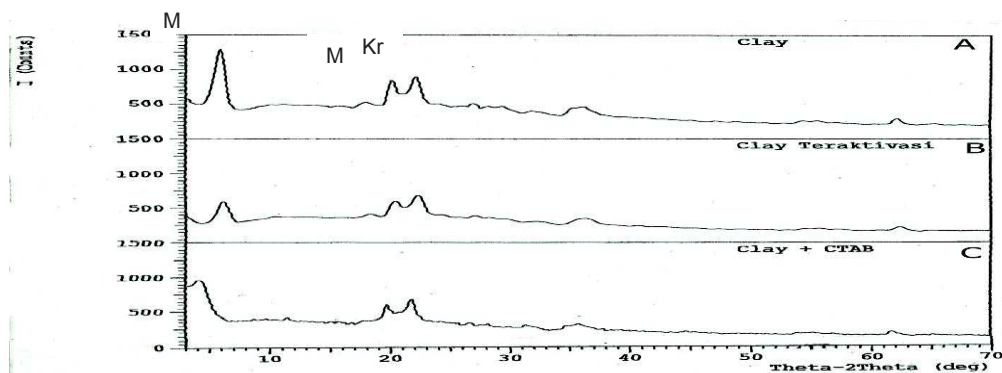
LAMPIRAN



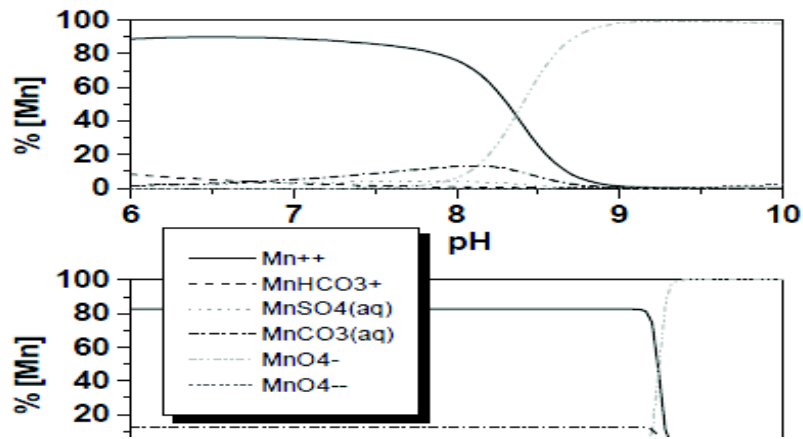
Gambar 1 Struktur smektit, 2:1



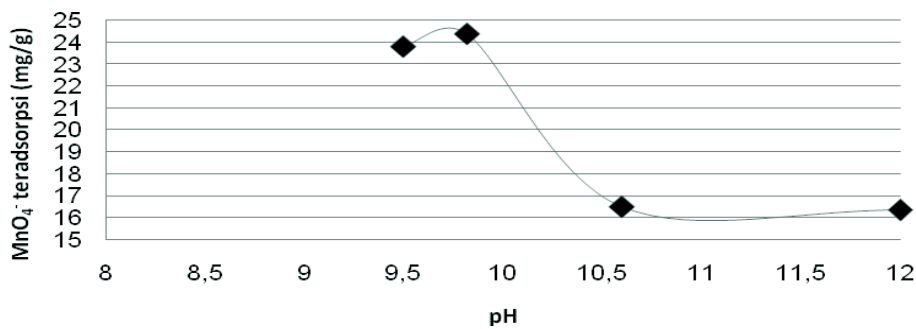
Gambar 2 Spektra FTIR dari (A) bentonit alam (B) bentonit setelah pengasaman (C) bentonit termodifikasi



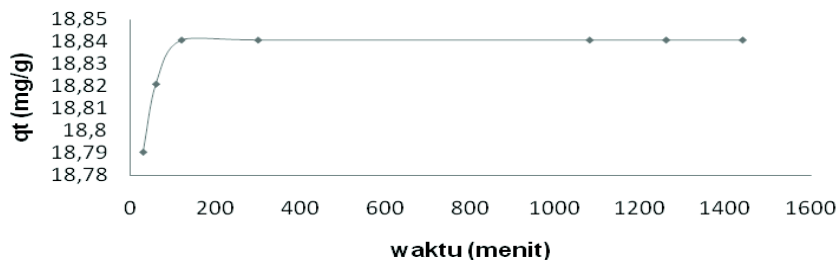
Gambar 3 Difraktogram dari (A) bentonit alam, (B) bentonit setelah pengasaman (C) bentonit termodifikasi



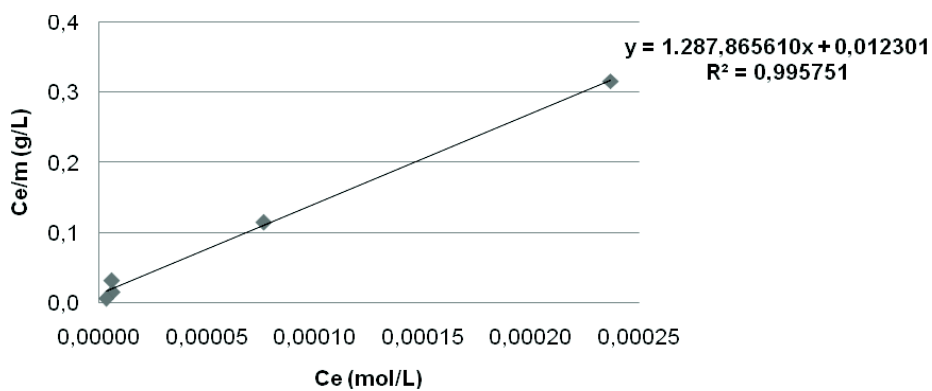
Gambar 4 spesiasi Mangan sebagai fungsi pH (diadopsi dari Vinzenz Brendler)



Gambar 5 massa MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> yang teradsorpsi sebagai fungsi pH



Gambar 6 massa MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> yang teradsorp (qt) sebagai fungsi waktu



Gambar 7. grafik isoterm Langmuir pada adsorpsi MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>