



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA V  
"Kontribusi Kimia dan Pendidikan Kimia dalam  
Pembangunan Bangsa yang Berkarakter"  
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS  
Surakarta, 6 April 2013



MAKALAH  
PENDAMPING

KIMIA ANORGANIK  
(Kode : C-04)

ISBN : 979363167-8

## PEMODELAN KINETIKA ADSORPSI ZAT WARNA BASIC BLUE 41 DENGAN BENTONIT TERPILAR

**Hadiatni Rita Priyantini<sup>1,\*</sup>, Wahyudi Budi Sediawan<sup>2</sup>, Rochmadi<sup>3</sup> dan Imam Prasetyo<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Departemen Teknik Kimia, Universitas Surabaya, Surabaya 60292, Indonesia  
<sup>2,3,4</sup> Departemen Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta 55281, Indonesia

\* Keperluan korespondensi, e-mail: rita\_priantini@ubaya.ac.id

### ABSTRAK

Bentonit dari Pacitan Jawa Timur digunakan sebagai adsorben dengan metode interkalasi dengan surfaktan kation HDTMA-Cl, sebagai zat pilarisasinya digunakan campuran NaOH – AlCl<sub>3</sub>, dengan ratio perbandingan OH/Al adalah 0,8 pada suhu 80°C. Selanjutnya dikalsinasi pada suhu 500°C selama 4 jam. Proses adsorpsi dilakukan dalam percobaan skala laboratorium sistem batch menggunakan zat warna Basic Blue 41 yang diadsorpsi menggunakan serbuk bentonite terpillar dengan ukuran 100 mesh. Percobaan dilakukan untuk konsentrasi awal 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm dan 500 ppm untuk rasio massa adsorben 0,1 g/L serta rasio massa adsorben 0,1 g/L; 0,2 g/L; 0,25 g/L; 0,35 g/L dan 0,4 g/L untuk konsentrasi awal 600 ppm. Kesetimbangan adsorpsi dianalisa dengan kesetimbangan Langmuir. Pemodelan matematik dikembangkan untuk memodelkan kinetika adsorpsi, pemodelan ini hanya memperhitungkan perpindahan massa konveksi zat warna di permukaan adsorben. Model matematik dan data percobaan selanjutnya digunakan untuk memperoleh nilai koefisien perpindahan massa eksternal dengan bantuan program komputer. Dari hasil penelitian kesetimbangan Basic Blue 41- bentonit terpillar mengikuti kesetimbangan Langmuir. Model matematik yang dikembangkan relatif sesuai dengan data percobaan. Secara umum dapat ditarik kesimpulan bahwa kinetika adsorpsi Basic Blue 41 dikontrol oleh tahanan film di permukaan adsorben. Penyisihan zat warna meningkat seiring waktu dan maksimum yang dicapai 97,947%.

**Kata kunci** : adsorpsi, bentonit, basic blue 41, kinetika, pilarisasi.

### PENDAHULUAN

Bentonite clay merupakan mineral organik yang murah dan mudah diperoleh serta diupayakan menjadi material penyerap agar mempunyai nilai tambah yang cukup tinggi. Berdasarkan

kandungan mineralnya, clay dapat dibedakan atas : smektit (montmorilonit), kaolinit, haloisit, klorit dan ilit [6]. Bentonit adalah sejenis tanah liat (clay) yang mempunyai kemampuan mengadsorpsi air dan daya tukar kation

yang jauh lebih besar dibandingkan dengan tanah liat biasa. Komponen mineral *clay* yang dominan dalam bentonit adalah montmorilonit. Montmorilonit mempunyai rumus kimia  $[\text{Na}_x\text{Al}_{(2-x)}\text{Mg}_x(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$ .

Montmorilonit adalah kelompok mineral *clay* yang mempunyai kemampuan untuk menyerap baik logam maupun molekul organik yang cukup baik, kemampuan untuk mengembang dan mengempis (*swelling*), memiliki kation yang dapat dipertukarkan [7]. Bentonit merupakan lempung bentuk alumina-silikat, yaitu lempung yang terdiri dari 3 layer, dimana sebuah lapisan octahedral mengandung aluminium yang diapit oleh 2 lapisan tetrahedral yang mengandung silikat. Ketiga lapisan ini akan membentuk struktur lembaran [2].

Dengan porositas yang besar, maka lempung sangat cocok bila digunakan untuk keperluan adsorpsi, katalis dan *ion exchange*. Meskipun lempung sangat berguna di banyak bidang aplikasi, mempunyai keterbatasan dalam mempertahankan bentuknya, akibat sifat yang mudah *swelling* tersebut. Lempung dapat mengembang akibat hidrasi tapi dapat mengempis bahkan struktur lempung dapat rusak akibat dehidrasi dan pemanasan. Untuk mencegah terjadinya hal ini, maka pada daerah *interlayer* harus disangga dengan suatu pilar yang

stabil. Hal ini dilakukan dengan tujuan supaya tercipta volume pori yang besar. Selain itu bertujuan juga supaya lempung dapat mempertahankan porositasnya meskipun terjadi hidrasi dan dehidrasi. Proses ini disebut pilarisasi [9].

Dua langkah utama proses pilarisasi ini dapat dituliskan sebagai berikut, 1). Memasukkan *pillaring agent* ke dalam lapisan antar lembaran pada lempung, 2). Proses kalsinasi supaya *pillaring agent* menjadi kokoh, stabil dan 'terikat' pada lembaran-lembaran. Yang disebut sebagai *pillaring agent* adalah semua zat yang dapat membentuk pilar pada lembaran-lembaran lempung, sehingga lempung tersebut menjadi berongga. Sedangkan proses masuknya zat tersebut ke dalam ruang antara lembaran (*interlayer*), tanpa merubah struktur lembaran disebut tahap interkalasi. Lempung yang telah mengalami proses pilarisasi ini disebut lempung terpillar [9].

Supaya terbentuk lempung terpillar yang stabil dengan porositas yang permanent, meskipun terjadi *swelling*, maka proses pemanasan (kalsinasi) harus diperhatikan. Range suhu terbaik pada proses ini berkisar antara 300-500°C [3]. Pinnavia mendeskripsikan bahwa pada proses kalsinasi di range suhu tersebut membuat *pillaring agent* akan berikatan dengan lembaran-lembaran lempung. Hal ini ditunjukkan dengan data spektra A1 MAS-NMS pada lempung smektit

yang terpillar dengan Al [3]. Setelah mengalami pilarisasi, maka lempung terpillar mempunyai karakteristik mengembang secara vertikal, bila dibandingkan sebelum pilarisasi, dan tidak dapat kembali seperti semula meskipun terjadi dehidrasi [9].

Selain dapat mengembang secara vertikal karena terjadinya dehidrasi, bentonit yang telah dipilarisasi mempunyai karakteristik lain yaitu mempunyai basal spasing setidaknya 0,315 – 0,353 nm. Molekul-molekul *pillaring agent* secara lateral berada pada daerah intermelar dan daerah intermelar bersifat porous. Tetapi kriteria dasar supaya bentonit dapat dikatakan terpillar adalah bila stabilitas termal dan kimianya baik dan mempunyai distribusi pilar pada daerah intermelar [9].

Tujuan dari penelitian ini adalah mengembangkan model matematik untuk mendiskripsikan fenomena kesetimbangan dan laju transfer massa pada adsorpsi zat warna Basic Blue 1 dengan bentonit *pilaric clay*, serta melakukan uji kesesuaian model yang diajukan dengan data percobaan, sehingga dihasilkan model yang bisa mendeskripsikan proses secara kuantitatif.

**METODE PENELITIAN**

**Pemodelan Adsorpsi**

Model ini berasumsi bahwa adsorpsi hanya terjadi pada permukaan adsorben dan tidak ada gradien

konsentrasi intra-partikel. Mekanisme adsorpsi model I adalah : 1) Perpindahan massa adsorbat secara konveksi dari *bulk* fase cair ke permukaan adsorben melalui lapisan film di permukaan luar adsorben. 2) Pelekatan adsorbat di interfase adsorben – cair di permukaan adsorben. Mekanisme adsorpsinya seperti terlihat pada gambar 1. Pada fase cair, laju penurunan konsentrasi adsorbat (C) sama dengan laju perpindahan massa konveksi solut dari larutan ke adsorben.

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k_c A}{V_l} (C - C^*) \dots$$

Dimana  $k_c$  adalah koefisien perpindahan massa konveksi,  $A$  adalah luas permukaan luar adsorben,  $C^*$  adalah konsentrasi adsorbat di interfase fase cair dan  $V_l$  adalah volume larutan total.

laju perpindahan massa solut dari larutan ke adsorben menyebabkan penambahan konsentrasi adsorbat di adsorben ( $C_\mu$ ) dengan laju yang sama, sehingga

$$\frac{dC_\mu}{dt} = \frac{k_c A}{m_p} (C - C^*) \dots$$

Dimana  $m_p$  adalah massa partikel adsorben. Nilai  $C^*$  berkesetimbangan dengan nilai  $C_\mu$ .

**Kesetimbangan Adsorpsi**

Kesetimbangan Langmuir

$$C_\mu = \frac{C_{\mu, \max} k C_{eq}}{1 + k C_{eq}} \dots$$

Persamaan di atas menghubungkan antara konsentrasi adsorbat di fase ruah

larutan dengan fase teradsorpsi, dimana :

$C_{\mu}$  : jumlah adsorbat yang teradsorpsi per

massa adsorben pada saat kesetimbangan.

$C_{eq}$  : konsentrasi larutan saat tercapai kesetimbangan.

$C_{\mu,max}$  : jumlah mol adsorbat yang diperlukan

untuk satu lapisan tunggal.

Untuk memperoleh nilai k dan  $C_{\mu,max}$  dari data kesetimbangan, dilakukan modifikasi dari persamaan Langmuir di atas.

$$C_{\mu} = \frac{C_{\mu,max} \cdot k \cdot C_{eq}}{1 + k C_{eq}}$$

$$\frac{1}{C_{\mu}} = \frac{1 + k C_{eq}}{C_{\mu,max} \cdot k \cdot C_{eq}}$$

$$\frac{1}{C_{\mu}} = \frac{1}{C_{\mu,max}} + \frac{1}{C_{\mu,max} \cdot k} \cdot \frac{1}{C_{eq}}$$

Plot antara  $1/C_{\mu}$  terhadap  $1/C_{eq}$  biasa juga disebut *Lineweaver – Burk* plot.

Nilai parameter-parameter ditentukan dengan *curve fitting*, dalam hal ini dipakai metode minimasi Sum of Square of Errors (SSE) :  $SSE = \sum (C_{hitung} - C_{data})^2$ .

### Cara Penelitian

Bentonit clay asal Kabupaten Pacitan-Jawa Timur, yang masih belum di treatment. Setelah ditreatment dengan metode interkalasi dan pilarisasi kemudian ditentukan terlebih dahulu sifat-sifat fisis adsorben seperti densitas, porositas total, makro maupun mikro, ukuran pori dan luas

permukaan BET (Brunauer, Emmet, Teller). Surfaktan kationik digunakan untuk proses interkalasi bentonit sebelum dipilarisasi. Natrium Hidroksida dan  $AlCl_3$  digunakan sebagai *pillaring agent*. Adsorbat : zat warna tekstil jenis basa dengan nama dagang: T / A Blue RGN-T 200%, indeks warna : C.I. Basic Blue 41.

Interkalasi dilakukan dengan cara membuat suspensi bentonit dengan rasio bentonit / air = 1 gram / 50 ml dengan volume total pencampuran 1000 ml. Mencampurkan surfaktan dengan suspensi bentonit dan diaduk selama 5 jam pada suhu  $80^{\circ}C$ . Rasio surfaktan / bentonit yang dipakai adalah 1 : 25. Setelah 5 jam larutan tersebut didinginkan sebentar dan dipisahkan dari filtratnya dengan menggunakan pompa vakum lalu dikeringkan dalam oven bersuhu  $100^{\circ}C$  selama 1 jam.

Pillaring agent dibuat dengan mencampurkan NaOH dan  $AlCl_3$  dengan rasio OH/Al sebesar 0,8 pada suhu  $80^{\circ}C$  dan diaduk sampai homogen. Suspensi bentonit yang telah diinterkalasi diaduk dan dipanaskan hingga suhu mencapai  $80^{\circ}C$ . Setelah itu pillaring agent dengan rasio Al / bentonit = 10 mmol / gram bentonit ditambahkan sedikit demi sedikit ke dalam suspensi bentonit lalu diaduk selama 5 jam dan suhu dipertahankan  $80^{\circ}C$ . Setelah 5 jam, bentonit dipisahkan dari filtratnya dengan menggunakan pompa vakum dan dikeringkan dalam oven dengan

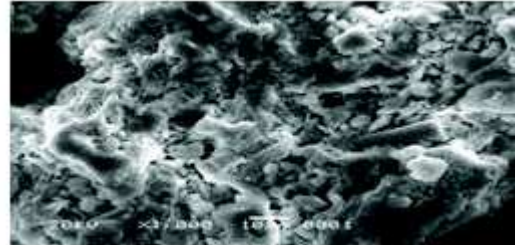
suhu 100°C selama 1 jam. Kemudian dikalsinasi di dalam furnace pada suhu 500°C selama 4 jam dengan kenaikan suhu kalsinasi secara bertahap setiap 15 menit untuk menghindari terjadinya collapse pada struktur bentonit terpillar. Kemudian serbuk bentonit terpillar diayak dengan ayakan 100 mesh, untuk menseragamkan ukuran diameternya. Sedangkan untuk mengetahui karakteristiknya seperti ukuran diameter pori, luasan permukaan pori, volume pori, digunakan analisa BET dengan merk NOVA Data Analysis Package Ver. 2.00, Quantachrome Corporation.

Uji adsorpsi bentonit terpillar Al dilakukan dalam skala laboratorium sistem batch terhadap larutan limbah zat warna buatan sebanyak 100 ml. Percobaan dilakukan dengan variasi konsentrasi awal 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm dan 500 ppm untuk rasio massa adsorben 0,1 g/L serta rasio massa adsorben 0,1 g/L; 0,2 g/L; 0,25 g/L, 0,35 g/L; 0,4 g/L untuk konsentrasi awal 600 ppm. Diperoleh data konsentrasi versus waktu, percobaan dihentikan sampai dengan konsentrasi kesetimbangan. Konsentrasi dianalisa dengan alat spektrofotometer UV dengan panjang gelombang 600 nm.

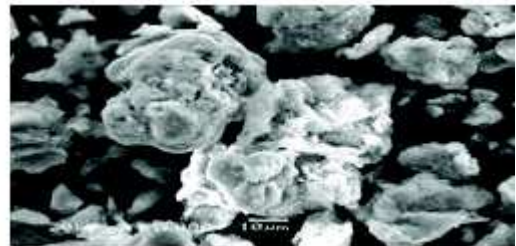
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Scanning Electron Microscope (SEM) untuk bentonit original dan bentonit terpillar ditunjukkan dengan gambar 1 dan gambar 2. Efek dari bentonit terpillar ditunjukkan dengan

adanya perbedaan luas permukaan pori dari kedua gambar tersebut.



Gambar 1. Scanning Elektron Mikroskop bentonit original untuk perbesaran 1000 x



Gambar 2. Scanning Elektron Mikroskop bentonit terpillar untuk perbesaran 1000 x

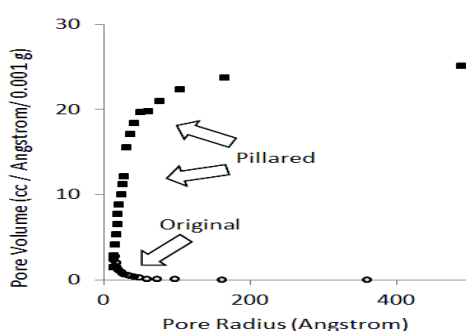
Hasil analisa komposisi dari bentonit original dan bentonit terpillar ditunjukkan pada Tabel 1, kelihatan bahwa komposisi  $Al_2O_3$  naik dari 18,23 % w menjadi 54,16 %w.

**Tabel 1: Hasil analisa komposisi dari bentonit original dan bentonit terpillar**

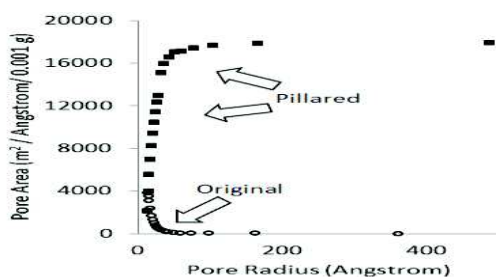
Komponen	Bentonit original, %w	Bentonit terpillar, %w
$Na_2O$	0,05	0.54
$MgO$	3.70	2.32
$Al_2O_3$	18.23	54.16
$SiO_2$	68.69	40.91
$CaO$	3.90	0.06
$TiO_2$	0.59	0.16
$FeO$	4.83	1.85

Metode analisa : SNI 0449-2010

Sedangkan gambar 3 dan gambar 4 menunjukkan bertambahnya surface area pori dan volume area pori dari bentonit original dan bentonit terpillar, terlihat juga naiknya distribusi ukuran pori dari 0 – 20 Angstrom untuk bentonit original menjadi 20 – 500 Angstrom untuk bentonit terpillar.



Gambar 3. Akumulasi volume pori versus jari-jari pori untuk bentonite original dan terpillar



Gambar 4. Akumulasi luas pori versus jari-jari pori untuk bentonite original dan terpillar

## KESIMPULAN

Perbedaan bentonit original dan bentonit terpillar seperti ditunjukkan pada gambar *scanning electron microscope* (SEM).

Setelah proses pilarisasi, fraksi massa aluminium oxide naik cukup

signifikan yaitu dari 18,23 %w menjadi 54,16 %w.

Bertambahnya surface area pori dan volume area pori dari bentonit original dan bentonit terpillar, yaitu dengan naiknya distribusi ukuran pori dari 0 – 20 Angstrom untuk bentonit original menjadi 20 – 500 Angstrom untuk bentonit terpillar.

Nilai koefisien perpindahan massa ( $k_c$ ) berkisar antara 0,004004 – 0,015673 cm/menit. Nilai koefisien perpindahan massa tidak dipengaruhi oleh konsentrasi awal maupun rasio massa adsorben.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulisan mengucapkan terima kasih kepada The Technological and Professional Skills Development Sector Project (TPSDP) – ADB Loan No : 1792 – INO atas pemberian beasiswa program Doctor. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Universitas Surabaya atas bantuan dananya untuk keberhasilan penelitian ini.

## DAFTAR RUJUKAN

- [1]. Aksu, Z., Tatli, A. I., & Tunc, O. (2008). A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chemical Engineering Journal* 142, 23-29.
- [2]. Astrology (2000). Clay-Catalyzed RNA Polymerization Activity, New York.

- [3]. Barrer, R.M., F.R.S. (1978). Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, London.
- [4]. Choong, T. S., Chuah, T., Idris, A., Lai, Y., & Quek, S. (2005). A Film Pore Surface Concentration Dependent Model for Adsorption of Dye onto Activated Carbon. *Jurnal Teknologi, Universitas Teknologi Malaysia*, 47-66
- [5]. Do, D. D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. London: Imperial College Press.
- [6]. Olphen, H.V. (1977). An Introduction to Clay Colloid Chemistry for Clay Technologist, Geologist and Soil Scientist, 2<sup>nd</sup> Edition, A. Willey-Interscience-Publication, Canada.
- [7]. Pinnavia, T.J. (1983). Intercalated Clays Catalyst. *Science* 220, 4595: 365-371.
- [8]. Ramakrishna, K., & Viraraghavan. (1997). Dye Removal Using Low Cost Adsorbents. *Water Science Technology*, 36, 189-196
- [9]. Robert A. Schoonheydt, Tom Pinnavaia, Gerhard Lagaly and Nick Gangas (1999). Pillared Clays and Pillared Layered Solids.
- [10]. Wahyudi Budi Sediawan and AgusPrasetya (1997). *Pemodelan Matematis dan Penyelesaian Numeris Dalam Teknik Kimia*. Penerbit ANDI, Yogyakarta.
- [11]. Walker, G. M., & Weatherley, L. R. (1999). Kinetics of acid dye adsorption on GAC. *Water Research Vol. 33 No. 8*, 1895-1899.
- [12]. Walker, G., Hansen, L., Hanna, J., & Allen, S. (2003). Kinetics of a Reactive Dye Adsorption onto Dolomitic Sorbents. *Water Research*, 2081-2089.
- [13]. Wang, S., & Li, H. (2005). Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon. *Elsevier*, 308-314.

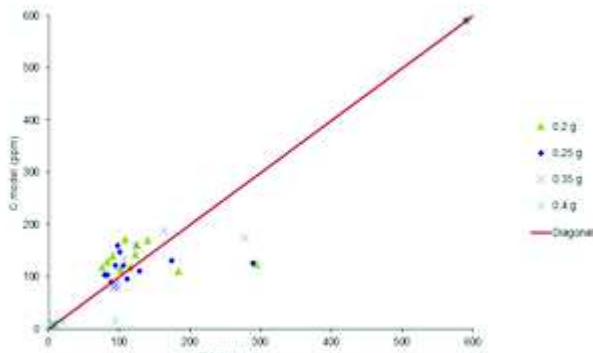
### TANYA JAWAB

**Nama Penanya** : **Nia Nurfitria**

**Nama Pemakalah** : Hadiatni Rita Pritantini

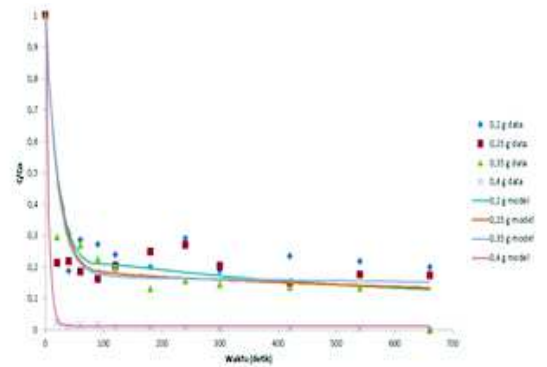
**Pertanyaan** :  
karakterisasi apa yang dapat digunakan untuk mengetahui apakah terpillarisasi atau belum?  
Selain SEM

**Jawaban** : XRD, BET dan TEM, kandungan komposisi logam dari bentonit original dan bentonit terpillar.



Gambar 8. Ratio konsentrasi Basic Blue di dalam fase liquid versus waktu

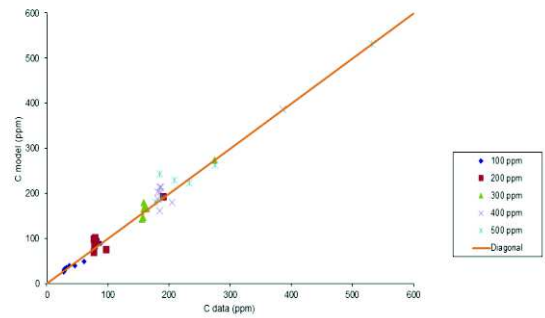
LAMPIRAN



Gambar 5. Ratio konsentrasi Basic Blue di dalam fase liquid versus waktu

Tabel 2. Nilai  $k_c$  untuk berbagai konsentrasi awal dengan massa adsorben 0,1 gram

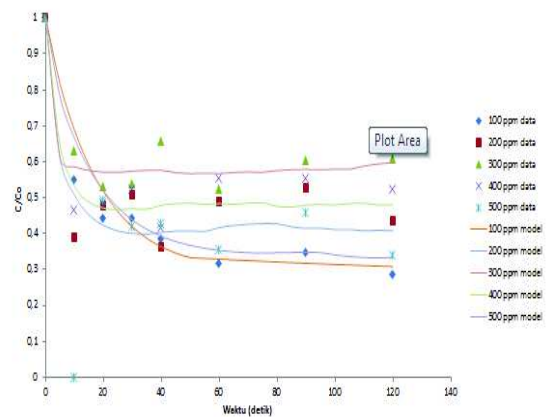
C ppm	$k_c$ cm/menit	$C_{\mu, \max}$ mg/g	k L/mg	Sse	Error
100	0,004058	86,80411	0,170113	0,112322	9,28%
200	0,009999	100	0,03106	0,288543	15,25%
300	0,01	163,9195	0,009774	0,038662	5,76%
400	0,015673	196	0,027739	0,093665	9,53%
500	0,005	300	0,09	0,290446	15,01%



Gambar 7. Ratio konsentrasi Basic Blue di dalam fase liquid versus waktu

Tabel 3. Nilai  $k_c$  untuk berbagai rasio massa adsorben dengan konsentrasi awal 600 ppm

m g/mL	$k_c$ cm/menit	$C_{\mu, \max}$ mg/g	k L/mg	Sse	Error
0,2	0,004004	270	0,36	2,926505	33,82%
0,25	0,004004	290	0,4	2,281355	28,74%
0,35	0,0042	744,138	0,970095	0,57519	17,08%



Gambar 6. Konsentrasi Basic Blue di dalam fase liquid, model versus data eksperimen