

KARAKTER DAN POTENSI ADSORPSI LEMPUNG CENGAR TERPILAR TERHADAP KATION Cu(II) DALAM MEDIA AIR

Muhdarina¹⁾, A.W Mohammad²⁾, Nurhayati¹⁾, S. Bahri³⁾

¹⁾ Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Riau, Pekanbaru

²⁾ Jurusan Kimia & Proses Fakultas Kejuruteraan Alam Bina UKM, Malaysia

³⁾ Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Riau, Pekanbaru

Email korespondensi: muhdarina@yahoo.com

ABSTRAK

Lempung Cengar terpilat telah disintesis dengan mencampur secara langsung suspensi lempung ke dalam larutan pemilal Keggin-Alumina (WK) dan mencampur suspensi lempung secara bertahap ke dalam larutan sodium asetat dan larutan pemilal Keggin-Alumina (SAK), kemudian keduanya dikalsinasi di dalam atmosferis udara. Perubahan pola difraksi dan vibrasi lempung Cengar dikarakterisasi menggunakan metoda XRD dan FTIR. Pilarisasi menunjukkan kenaikan jarak kisi mineral dari 3.57 Å menjadi 4.55 Å dengan mineral baru bentonit, vibrasi ulur Keggin-OH dan vibrasi ulur Al tetrahedral Keggin-Al^{IV}OOH. Kapasitas adsorpsi kation Cu(II) pada WK lebih rendah dari pada SAK dan keduanya mengikuti model isoterma Freundlich. Secara termodinamika, WK mengalami proses eksotermis dengan penurunan entropi dan tidak spontan, tetapi SAK adalah endotermis dengan entropi positif dan spontan.

Kata Kunci: bentonit, Freundlich, isoterma termodinamika, Keggin-alumina, lempung Cengar terpilat

1. PENDAHULUAN

Lempung telah menunjukkan peranan penting di lingkungan dengan bekerja sebagai penyerang alami kation dan anion melalui proses pertukaran ion, adsorpsi atau gasingannya. Lempung sudah dikenal sebagai produk alam lokal yang mudah ditemui dan murah. Lempung terpilat merupakan salah satu padatan lempung olahan yang banyak berperan di bidang pemisahan, katalitik, adsorben, elektroda, komposit dan sensor (Katdare *et al.*, 2000; Muhdarina *et al.*, 2001; del Rey-Perez-Caballero & Poncelet, 2000). Pemiliran lempung bertujuan untuk meningkatkan kestabilan termal, jumlah dan jenis pori, luas permukaan spesifik serta keasaman permukaan lempung, dengan menambahkan kation logam polihidroksi ke dalam interlayer lempung. Selanjutnya dengan kalsinasi akan mengubah polikation menjadi kluster logam oksida yang kaku sehingga menghambat kerusakan ruang interlayer (del Rey-Perez-Caballero & Poncelet, 2000; Chaea *et al.*, 2001; Centi dan Perathoner, 2008; Trujillano *et al.*, 2009). Pilar bentonit-Al menunjukkan kemampuan menyerap kation Co(II) (Manohar *et al.*, 2006), kation Cd(II) (Yu *et al.*, 2008) dan fosfat (Liam *et al.*, 2009) di dalam larutan berair.

Keberadaan logam berat di dalam air menjadi topik pembicaraan yang hangat dewasa ini. Logam berat menjadi bahan pencemar yang meracuni biota air meski pada konsentrasi yang rendah sekalipun. Pembuangan limbah perkotaan, industri pengolahan dan daur ulang logam telah menimbulkan peningkatan kuantitas Cu yang terdedah ke dalam badan air



dan tanah. Pada kondisi ini, Cu dianggap sebagai racun karena telah mempengaruhi rantai makanan (Mouta *et al.*, 2008). Metoda adsorpsi atau penyerapan terbukti sebagai metoda yang lebih efektif dibandingkan dengan metoda-metoda pengendapan, pengomplekan, oksidasi-reduksi, osmosis terbalik atau elektrolisis dalam hal melepaskan polutan logam berat mulai dari konsentrasi rendah sampai sedang (Manohar *et al.* 2006; Eren & Afsin, 2008; Mouta *et al.* 2008; Yu *et al.*, 2008). Tulisan ini menyajikan penggunaan lempung alam asal desa Cengar sebagai prekursor untuk menyiapkan adsorben lempung terpillar dengan mempelajari sifat fisiko-kimia dan potensi adsorpsi untuk melepaskan kation Cu(II) dari dalam air.

2. METODE DAN BAHAN

Bahan baku lempung dan reagensia kimia

Bahan baku lempung diambil acak di desa Cengar, Lubuk Jambi, Kabupaten Kuantan Singingi. Lempung dikering-anginkan, digerus dan diayak dengan ukuran 300 - 500 μm . Identifikasi awal lempung alam mengandung mineral kaolinit dan muskovit dengan kuarsa sebagai material non lempung (Muhdarina *et al.*, 2008). Semua reagensia yang digunakan berupa material proanalisis seperti $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , CH_3COONa , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ dan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Pilarisasi adsorben

Larutan pemilar disediakan dengan menambah secara perlahan-lahan larutan segar NaOH 0,2M ke dalam 250 ml larutan segar $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M sambil diaduk tetap pada suhu 80°C sehingga dicapai rasio $\text{OH}/\text{Al}^{3+} = 2,4$. Campuran ini dibiarkan terhidrolisis selama 24 jam pada suhu kamar sambil diaduk. Pada saat yang sama disiapkan suspensi 10 g lempung di dalam air bidestilasi 2% w/v (WK) dan 200 ml larutan sodium asetat 1M (SAK), diaduk 5 jam pada suhu kamar dan didiamkan semalam. Larutan pemilar ditambahkan kepada setiap suspensi lempung (80°C) dan diaduk 4 jam. Kemudian campuran disentrifugasi (1000 rpm), pastinya dicuci dengan air bidestilasi dan dikeringkan (60°C, 30 menit) di dalam oven. Terakhir, padatan ini dikalsinasi (600°C, 4 jam).

Karakterisasi dan prosedur adsorpsi

Pola difraksi dan vibrasi ikatan pada lempung terpillar dianalisis menggunakan instrument XRD jenis Siemens D-5000 (Cu K α) dan FTIR model Nicolet 6700. Sebanyak 0,1 g adsorben dimasukkan ke dalam 10 ml larutan adsorbat di dalam sebuah erlenmeyer yang diletakkan di dalam waterbath shaker sambil diaduk tetap pada 120 rpm dengan mengamati perubahan konsentrasi dan temperatur proses.

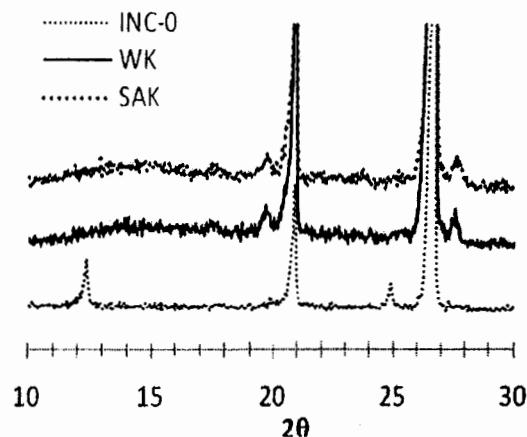
3. HASIL DAN DISKUSI

Pola Difraksi dan Vibrasi Lempung Terpillar

Perbedaan puncak difraktogram lempung alam dan lempung hasil pilarisasi dijumpai di sepanjang area 2 θ : 10°-30° seperti terlihat pada Gambar 1. Lempung alam INC-O menempati jarak kisi d 7,15 Å (2 θ : 12,35°) dan 3,57 Å (2 θ : 24,87°) yang merupakan ciri adanya kaolinit. Setelah pilarisasi, pada kedua lempung terpillar, WK dan SAK muncul puncak baru pada jarak kisi d 4,55Å (2 θ : 19,42°) dan 3,25Å (2 θ : 27,32°). Peningkatan dari jarak kisi 3,57Å pada lempung alam menjadi 4,55Å pada lempung terpillar merupakan bukti telah terjadi pilarisasi (peningkatan sebesar 0,98Å). Pada saat yang sama, salah satu puncak

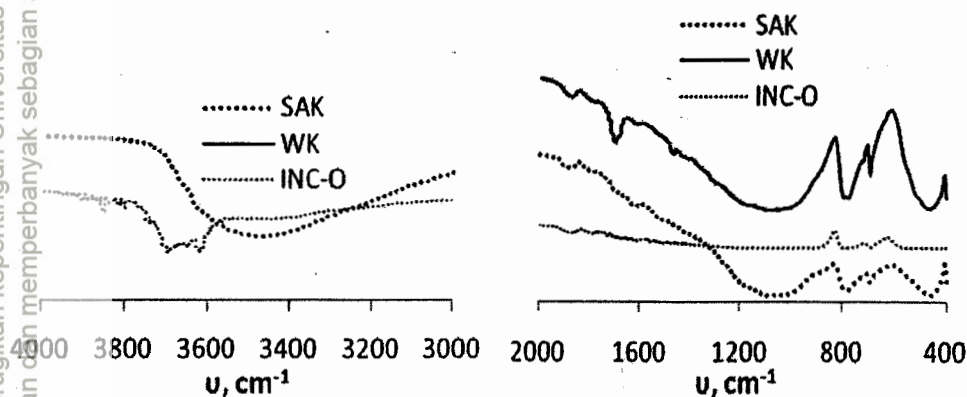


sebagai kaolinit yakni d 7,15 Å hilang. Muhdarina et al. (2001) menggunakan lempung kaolinit dengan pemalar ion keggin berhasil menambah jarak kisi sebesar 2,95 Å yang merupakan pergeseran dari 7,24 Å menjadi 10,19 Å. Perbedaan ini disebabkan karena lempung pada penelitian ini merupakan campuran dari kaolinit dan muskovit (Muhdarina et al, 2008). Menurut Manohar et al. (2006), area 4,55 Å ini merupakan ciri adanya bentonit dan diperkuat oleh Onal (2007) bahwa pada 2θ: 19,42° dan 27,32° adalah smektit. Smektit termasuk ke dalam kelompok bentonit, suatu lempung tipe 2:1.



Gambar 1. Pola difraksi sinar X dari lempung alam INC-O dan lempung terpillar (WK dan SAK)

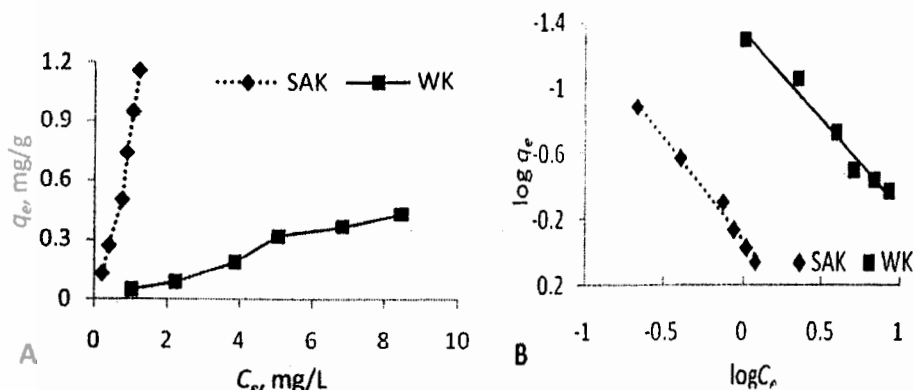
spektra vibrasi membantu mempertegas terjadinya polarisasi pada lempung (Gambar 2). Vibrasi ulur OH rangka lempung terdapat pada 3690 cm⁻¹ dan 3610 cm⁻¹ untuk lempung alam INC-O. Pada WK, hanya dijumpai puncak 3610 cm⁻¹, sedangkan pada SAK ditemui puncak yang melebar sekitar daerah 3400-3600 cm⁻¹. Menurut Acemana et al. (1999), puncak di sekitar 3400 cm⁻¹ pada SAK merupakan vibrasi ulur Keggin-OH yang terbentuk karena ikatan antara gugus silanol dengan ion Keggin. Vibrasi ulur Al tetrahedral dengan intensitas lemah berada pada 754 cm⁻¹ (INC-O). Vibrasi ini bergeser ke daerah bilangan gelombang 775 cm⁻¹ (WK) dan 773 cm⁻¹ (SAK) karena terbentuk susunan Keggin-Al^(IV)OOH (Acemana et al, 1999; Son et al., 2003).



Gambar 2. Spektra vibrasi dari lempung alam INC-O dan lempung terpillar (WK dan SAK).



Efek Konsentrasi Awal Cu(II) dan Isotherma Adsorpsi



Gambar 3. A. Pola adsorpsi Cu(II) pada lempung terpillar WK dan SAK terhadap konsentrasi B. Plot $\log C_e$ versus $\log q_e$ dari model isoterma Freundlich (T 30°C; t 30 menit; w 10g/L).

Kapasitas adsorpsi Cu(II) per unit massa adsorben (q_e) lempung Cengar terpillar meningkat dengan bertambahnya konsentrasi awal (C_e) larutan Cu(II) 1mg/L -15 mg/L (Gambar 3A). Keseimbangan adsorpsi Cu(II) pada kedua lempung terpillar WK dan SAK dievaluasi menggunakan model isoterma Freundlich di bawah ini:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad 1$$

dengan q_e dan C_e adalah konsentrasi keseimbangan kation Cu(II) di atas permukaan lempung terpillar (mg/g) dan konsentrasi keseimbangan kation Cu(II) dalam fasa cair (mg/L), K_f dan $1/n$ adalah tetapan Freundlich yang menyatakan kapasitas dan intensitas adsorpsi. Parameter $1/n$ merupakan ciri khas model Freundlich (Mane et al., 2007) yakni faktor heterogenitas yang menggambarkan proses adsorpsi pada permukaan yang heterogen. Kurva linear Freundlich didapat dengan memplot $\log C_e$ versus $\log q_e$ (Gambar 3B). Kurva pada gambar tersebut memberikan koefisien korelasi R^2 untuk SAK: 0,99 dan WK: 0,97. Dengan demikian sistem adsorpsi kation Cu(II) pada lempung terpillar sangat sesuai dengan model Freundlich. Nilai slope $1/n$ dan intersep K_f (Tabel 1) pada SAK lebih tinggi dari WK menggambarkan bahwa heterogenitas permukaan dan kapasitas adsorpsi SAK lebih tinggi daripada WK. Nilai $1/n > 1$ merefleksikan bahwa lempung terpillar tidak menunjukkan kemampuan mengadsorpsi Cu(II) dengan kuat di dalam larutan (Mane et al., 2007). Berbeda dengan lempung terpillar WK dan SAK, Muhdarina et al. (2008) melaporkan adsorpsi kation Cu(II) oleh lempung tanpa pemiliran, INC-O dan INC-SA, mengikuti isoterma Langmuir.

Tabel 1. Nilai parameter isoterma Freundlich adsorpsi Cu(II) pada lempung Cengar terpillar, WK dan SAK

Parameter	WK	SAK
$1/n$	1,0814	1,2568
n	0,9247	0,7957
q_e , exp, mg/g	0,4281	1,1523
K_f , L/g	0,0452	0,8545
R^2	0,97	0,99

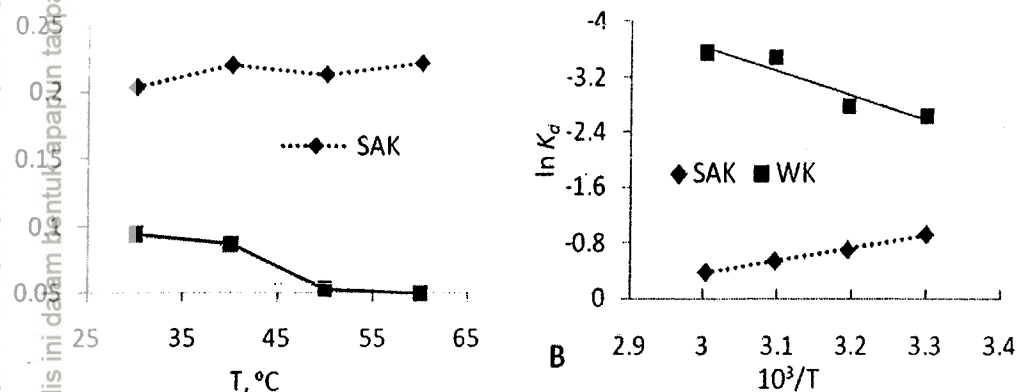


Efek Temperatur dan Termodinamika Adsorpsi

Pemanasan sistem adsorpsi Cu(II) pada lempung terpillar dari 303 K – 333 K menunjukkan peningkatan kapasitas adsorpsi pada SAK, sebaliknya menurun pada WK (Gambar 4A). Jadi pada SAK ada penyerapan panas (endotermis) selama proses adsorpsi, sedangkan pada WK terjadi pelepasan panas (eksotermis). Perilaku termodinamik dari sistem adsorpsi Cu(II) pada lempung terpillar dipelajari dengan menggunakan persamaan:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad 2$$

dengan $K_d = q_e / C_e$ merupakan koefisien distribusi adsorpsi. Plot $\ln K_d$ versus $1/T$ merupakan garis lurus dengan slop ΔH dan intersep ΔS . ΔG dihitung dari $\Delta H - T\Delta S$ (Gupta & Bhattacharyya, 2005).



Gambar 4. A. Pola adsorpsi Cu(II) oleh lempung terpillar WK dan SAK terhadap temperatur, B. Plot 1/T versus ln K_d (t 30 menit; C₀ 2,5 mg/L; w 10g/L).

Plot $\ln K_d$ versus $1/T$ (Gambar 4B) dapat memperkirakan besarnya entalpi, entropi dan energi bebas Gibbs yang diberikan oleh peristiwa adsorpsi Cu(II) oleh kedua lempung terpillar, SAK dan WK. Dalam Tabel 2, nilai entalpi SAK dan WK berada pada rentang entalpi fisisorpsi, yaitu antara 40 kJ/mol (Nga & Hanafiah, 2008). Interaksi secara fisisorpsi menyatakan lemahnya ikatan yang terbentuk di antara adsorbat kation Cu(II) dengan permukaan lempung terpillar. Suasana endotermis sistem SAK menunjukkan peningkatan entropi (+ ΔS) dan penurunan energi bebas Gibbs (- ΔG), artinya derajat kebebasan Cu(II) meningkat dan proses adsorpsi berjalan secara spontan. Di lain pihak, sifat eksotermis sistem adsorpsi pada WK diikuti dengan penurunan entropi (- ΔS) dan kenaikan energi bebas Gibbs (+ ΔG). Ini berarti terjadi penurunan ketidakteraturan pada antara muka sistem padat/cair sebagai akibat dari mobilitas ion-ion di dalam larutan karena pengaruh kenaikan temperatur sehingga proses adsorpsi berjalan secara tidak spontan. Lempung alam, INC-O dan lempung modifikasi INC-SA, keduanya menunjukkan penurunan entalpi dan entropi serta kenaikan energi bebas Gibbs dalam mengadsorpsi kation Cu(II) dari dalam larutan berair (Muhdarina *et al.*, 2008). Perilaku lempung terpillar lain sebagai perbandingan ditunjukkan di dalam Tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan parameter termodinamika pada beberapa lempung terpillar

Adsorben	Adsorbat	ΔH , kJ/mol	ΔS , J/mol K	ΔG , kJ/mol				Rujukan
WK, SAK	Cu(II)	-0,029	-117,59	303 K	313 K	323 K	333 K	Peneli- tian ini
		0,015	41,26	35,60	36,78	37,95	39,13	
Al-10 Al-KSF	Trimeth- prim	1,57	3,69	303 K	311 K	318 K	-	*
		10,91	34,71	2,69	2,73	2,74	-	
Al-PILC La-Al- PILC	Fosfat	-36,73	-56,51	298 K	303 K	308 K	-	**
		-61,33	-166,08	-19,24	-18,94	-18,67	-	
				-18,14	-17,22	-16,48	-	

*: Melu dan Yurdakoc, 2009 ; **: Tian *et al.*, 2009

4. KESIMPULAN

Pilarisasi lempung alam Cengar dengan ion Keggin-Alumina memberikan mineral baru berjenis nit pada lempung terpillar dan peningkatan jarak kisi lempung sebesar 0,98 Å yang dipengaruhi dengan adanya vibrasi ulur Keggin-OH dan Keggin-Al^(IV)OOH. Kapasitas adsorpsi kation Cu(II) dalam larutan pada lempung Cengar terpillar meningkat dengan peningkatan konsentrasi kation dan mengikuti model isoterma Freundlich. Kedua lempung terpillar WK dan SAK menunjukkan efek temperatur yang berbeda selama proses adsorpsi. WK memberi respon eksotermis, penurunan entropi dan tidak spontan, sementara SAK berlangsung endotermis, entropi positif dan spontan.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih kepada pihak Universitas Riau melalui Lembaga Penelitian Universitas Riau yang telah mendanai penelitian ini melalui Dana DIPA Universitas Riau tahun 2009 dengan nomor kontrak 0198.0/023-04.2/IV/2009, tanggal 31 Desember 2008.

DAFTAR PUSTAKA

- Acemana, S. Lahava, N. Yariv, S. (1999). A thermo-ftir-spectroscopy analysis of al-pillared smectites differing in source of charge, in Kbr Disks. *Thermochimica Acta*. **340-341**: 349-366.
- Centi, G. Perathoner, S. (2008). Catalysis by Layered Materials: A review. *Microporous dan Mesoporous Materials*. **107**: 3-15.
- Chen, H.J. Nama, I-S. Hamb, S.W. Hong, S.B. (2001). Physicochemical Characteristics of Pillared Interlayered Clays. *Catalysis Today*. **68**: 31-40.
- Rey-Perez-Caballero, F. Poncelet, G. (2000). Preparation dan characterization of microporous 18 Å al-pillared structures from natural phlogopite micas. *Microporous dan Mesoporous Materials*. **41** : 169-181.



- Eren, E. Afsin, B. (2008). An investigation of cu(ii) adsorption by raw dan acid-activated bentonite: a combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study, *Journal of Hazardous Materials* **151**: 682–691.
- Gupta, S.S. . Bhattacharyya, K.G. (2005). Interaction of metal ions with clays: i. a case study with Pb(II), *Applied Clay Science* **30**: 199–208.
- Katdare, S.P. Ramaswamy, V. Ramaswamy, A.V., 2000. Factors Affecting the Preparation of Alumina Pillared Montmorillonite Employing Ultrasonics. *Microporous dan Mesoporous Materials*. **37**: 329–336.
- Mall, V.S. Mall, I.D. Srivastava, V.C. (2007). Kinetic dan Equilibrium Isotherm Studies for the Adsorptive Removal of Brilliant Green Dye from Aqueous Solution by Rice Husk Ash. *Journal of Environmental Management* **84**: 390–400.
- Noeline, B.F. Anirudhan, T.S. (2006). Adsorption performance of al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt(ii) from aqueous phase. *Applied Clay Science* **31**: 194–206.
- Yurdakoc, K. (2009). Preparation dan characterization of aluminum pillared k10 dan ksf for adsorption of trimethoprim. *Microporous dan mesoporous materials*. Article in press.
- Soares, M.R. Casagrdane, J.C. (2008). Copper adsorption as a function of solution parameters of variable charge soils. *J. Braz. Chem. Soc.* **19**: 996–1009.
- Linggawati, A., Verawaty., Mardianus. (2001). Jarak kisi, rasio Si/Al dan kationation penukar padatan lempung alumina terpillar. *Jurnal Natur Indonesia* **3(1)**: 27–31.
- Nurhayati. Bahri, S. (2008). Menyibak potensi lempung alam lokal sebagai adsorben polutan anorganik di dalam air. Laporan Penelitian Hibah Bersaing Tahun I. FMIPA Universitas Riau Pekanbaru.
- W.S.W. Hanafiah, M.A.K.M. (2008). Adsorption of copper on rubber (hevea brasiliensis) leaf powder: kinetic, equilibrium dan thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal*. **39**: 521–530.
- Swelling dan cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations dan heat treatments. *Applied Clay Science* **37**: 74–80.
- Choi, H. Kwon, Y-U. Han, O.H. (2003). Characterization of precipitates from the reactions between $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ polycations dan $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ polyoxometalate anions. *Journal of Non-Crystalline Solid* **318**: 186–192.
- Jiang, P. Ning, P. Su, Y. (2009). Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite. *Chemical Engineering Journal* **151**: 141–148.
- Vicente, M.A. Rives, V. Korili, S.A. Gil, A. Ciuffi, K.J. Nassar, E.J. (2009). Preparation, alumina-pillaring dan oxidation catalytic performances of synthetic ni-aponite. *Microporous dan Mesoporous Materials* **117**: 309–316.
- Wang, S. Wang, D. Ke, J. Xing, X. Kumada, N. Kinomura, N. (2008). Removal of Cr^{2+} from aqueous solution with carbon modified aluminum-pillared montmorillonite. *Catalysis Today* **139**: 135–139.

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan sumber:
- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, dan penulisan karya ilmiah.
- b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan umum.
2. Dilarang memperjualbelikan dan menyalahgunakan hasil penelitian dan penulisan ini.

