

Adsorpsi Ion Bikromat pada Zeolit Alam Modifikasi Surfaktan Kation *Hexadecyltrimethylammonium* (HDTMA⁺)

Mariza Umi Darmayanti^a, Ahmad Suseno^{a*}, Arnelli^a

^a Physical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275

* Corresponding author: suseno@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:

Natural zeolite, cation exchange, bichromate ion adsorbent, adsorption

Kata kunci:
zeolit alam,
pertukaran kation,
adsorben ion
bikromat, adsorpsi

Abstract

The abundant reserves of Indonesia's zeolites have not been optimally utilized in many applications in the community. Efforts to improve the efficacy of natural zeolites have been undertaken by modifying natural zeolites as bichromate ion adsorbent materials using cation exchange methods. The negative charge properties of the zeolite surface will be stabilized by the presence of a balance cation. A countercharge cation can essentially be replaced by other cations through cation exchange. The cation used in modifying the Bayat zeolite surface was Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA⁺). The characterization of the zeolite modification was performed using FTIR. The adsorption test was carried out on bichromate ions in natural zeolites and modified zeolites. The measurement of the concentration of adsorbed bichromate ions using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) as well as the determination of the maximum adsorption capacity was calculated by Langmuir isotherm method. FTIR spectra showed that modification with (HDTMA⁺) in natural zeolite has been successfully performed with the appearance of peak 2850.55 cm⁻¹ and 2919.39 cm⁻¹ which was a range of symmetrical and asymmetric stretching of CH₂ amine and surfactant (HDTMA⁺). In the determination of bichromate ion concentration using AAS interpreted with Langmuir isotherm obtained maximum adsorption capacity for natural zeolite equal to 3.278 mg/g and modifies zeolite was 3.484 mg/g.

Abstrak

Potensi cadangan zeolit alam Indonesia yang melimpah belum optimal pemanfaatannya pada berbagai aplikasi di masyarakat. Upaya untuk meningkatkan daya guna zeolit alam telah dilakukan penelitian dengan memodifikasi zeolit alam sebagai bahan adsorben ion bikromat menggunakan metode pertukaran kation. Sifat muatan negatif yang dimiliki permukaan zeolit akan distabilkan oleh adanya kation penyeimbang. Kation penyeimbang tersebut pada dasarnya dapat digantikan oleh kation lain melalui pertukaran kation. Kation yang digunakan dalam memodifikasi permukaan zeolit alam bayat klaten adalah *Hexadecyltrimethylammonium* (HDTMA⁺). Karakterisasi terhadap modifikasi zeolit tersebut dilakukan menggunakan FTIR. Uji adsorpsi dilakukan terhadap ion bikromat pada zeolit alam dan zeolit hasil modifikasi. Pengukuran konsentrasi ion bikromat yang teradsorpsi menggunakan Spektroskopi Serapan Atom (AAS) serta penentuan kapasitas adsorpsi maksimum dihitung dengan metode isotherm Langmuir. Dari penelitian diperoleh spectra FTIR yang menunjukkan bahwa modifikasi dengan (HDTMA⁺) pada zeolit alam telah berhasil dilakukan dengan munculnya puncak 2850,55 cm⁻¹ dan 2919,39 cm⁻¹ yang merupakan rentangan simetris dan asimetris uluran CH₂ amina dan surfaktan (HDTMA⁺). Pada penentuan konsentrasi ion bikromat menggunakan AAS yang diinterpretasikan dengan isotherm Langmuir diperoleh kapasitas adsorpsi maksimum untuk zeolit alam sebesar 3,278 mg/g dan zeolit modifikasi sebesar 3,484 mg/g.

1. Pendahuluan

Potensi cadangan zeolit alam Indonesia yang tersebar dan cukup optimal baik secara ekonomis maupun pemanfaatannya pada berbagai bidang kehidupan. Zeolit mempunyai komposisi dan sifat multistruktur sehingga merupakan jenis bahan dasar yang multifungsi. Sifat multifungsi dan multistruktur zeolit ditentukan oleh dua hal penting, yaitu pengaruh komposisi kimia dan pengaruh struktur mikro kristalin [1]. Sifat kimia zeolit yang sangat penting adalah sebagai penukar ion yang baik. Sifat penukar kation dimungkinkan karena komposisi kimia zeolit diantaranya memiliki kation-kation Na, K, Ca, Mg yang karena kedudukannya di dalam zeolit sewaktu-waktu dapat dipertukarkan dengan kation-kation lainnya. Kation penyeimbang tersebut dapat dipertukarkan oleh kation-kation lain termasuk jenis surfaktan kation seperti HDTMA⁺ (*hexadecyltrimethylammonium*), DDTMA⁺ (*dodecyltrimethylammonium*), TDTMA⁺ (*tetradecyltrimethylammonium*). [2]. Hasil pertukaran kation tersebut pada batas konsentrasi tertentu dapat mengubah sifat permukaan luar zeolit. Hal ini menyebabkan muatan pada permukaan berubah dari negatif menjadi positif. Modifikasi surfaktan tersebut mengakibatkan zeolit dapat menyerap senyawa organik non poslar dan anion [3]. Berdasarkan sifat-sifat inilah zeolit dapat dimanfaatkan sebagai adsorben [4]

Sebagai bahan mineral yang melimpah, zeolit alam masih memiliki keterbatasan dalam mengadsorpsi kontaminan yang bersifat anionik, namun demikian ini merupakan peluang bagi dilakukannya modifikasi untuk memanfaatkan lebih optimal lagi terhadap zeolit alam. Modifikasi yang dimaksud tentu saja berkaitan dengan sifat permanen muatan negatif pada permukaan zeolit [5].

Teknik modifikasi terhadap sifat permukaan zeolit alam dilakukan dengan cara menambahkan surfaktan kation, pada konsentrasi diatas *critical micell concentration* (CMC) akan diperoleh lapisan ganda pada permukaan zeolit alam sehingga permukaan zeolit alam akan bermuatan positif (*positive charge*). Melalui mekanisme pertukaran kation pada permukaan zeolit dengan surfaktan kation diharapkan akan terjadi perubahan sifat zeolit terutama pada permukaan [2, 6].

Dengan melakukan pendekatan modifikasi menurut penelitian di atas maka akan dilakukan penelitian modifikasi zeolit alam bayat melalui mekanisme penukar kation menggunakan surfaktan kation Hexadecyltrimethylammonium (HDTMA⁺). Modifikasi terhadap sifat permukaan zeolit alam ini diharapkan menghasilkan suatu material adsorben yang mampu menyerap ion bikromat (Cr₂O₇²⁻) yang efektif dengan berbasis alumina-silika alam yang banyak di Indonesia. Keutamaan penelitian ini adalah mengubah sifat permukaan eksternal zeolit alam dari semula bermuatan negatif menjadi bermuatan positif, sehingga kemanfaatan zeolit menjadi semakin luas dari semula yang semula hanya sebagai penukar kation menjadi penukar anion [3].

2. Metode Penelitian

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah zeolit alam dari Desa Banteng Wareng Kecamatan Bayat Kabupaten Klaten, akuades, HF (p.a 40%), HDTMA-Cl (50% dalam 2 propanol-air 3:2), NH₄NO₃ (s), 2-propanol, K₂Cr₂O₇ (s). Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah beaker gelas, Erlenmeyer, gelas ukur, labu takar, corong gelas, ayakan 60 mesh, neraca analitis metler, oven, kolom, pH meter, spektroskopi FTIR, AAS PE 3110.

Preparasi Zeolit

Zeolit Alam dari Desa Banteng Wereng, Kecamatan Bayat, Kabupaten Klaten dihancurkan kemudian diayak pada ukuran lolos 60 tahanan ayakan 100 mesh (-60/+100 mesh). Zeolit kemudian di cuci dengan akuades dan direndam dalam larutan HF 1% selama 10 menit. Selanjutnya Zeolit dicuci dengan akuades hingga pH filtrat sama dengan pH akuades. Zeolit kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 120 °C selama 4 jam. Zeolit yang sudah kering direndam dalam NH₄NO₃ 2 M selama 4 jam, dilanjutkan pencucian dengan akuades sampai pH filtrat sama dengan pH akuades. Kemudian dikeringkan pada suhu 250 °C selama 4 jam.

Modifikasi Zeolit

Modifikasi dilakukan pada zeolit aktif, kolom di isi oleh 5 g zeolit. Zeolit tersebut kemudian ditambah larutan HDTMA⁺ dengan konsentrasi 0,20 M yang selanjutnya diberi nama sebagai ZMS. Selanjutnya masing-masing ditambah larutan HDTMA⁺ 25 ml dengan laju aliran 6 detik/tetes. Kemudian filtrat di tampung dan residu dikeringkan. Hasil modifikasi zeolit alam kemudian di analisis dengan FTIR.

Uji Adsorpsi

Sebanyak 2 g zeolit hasil modifikasi dimasukkan dalam erlenmeyer kemudian ditambah larutan K₂Cr₂O₇ 10 ml. Kemudian didiamkan selama 24 jam, setelah pendiaman dilakukan penyaringan. Ion bikromat yang tersisa diukur konsentrasinya dengan AAS dan zeolit modifikasi hasil uji adsorpsi ion bikromat di analisis dengan FTIR.

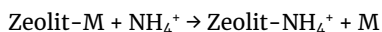
3. Hasil dan Pembahasan

Zeolit dalam bentuk batuan dihancurkan dan di ayak lolos saringan + 60/- 100 mesh, pengayakan bertujuan untuk memperoleh ukuran butir yang lebih kecil dan seragam sehingga didapatkan luas permukaan yang besar, kemudian zeolit tersebut direndam dalam larutan HF 1% selama 10 menit diharapkan mampu menghilangkan oksida-oksida pengotor. Zeolit yang sudah direndam dengan larutan HF 1% mempunyai pH asam sekitar 3-4, selanjutnya pH zeolit dinetralkan sampai mendekati pH netral dengan cara pencucian menggunakan akuades dan selanjutnya zeolit dikeringkan pada suhu 120 °C.

Proses aktivasi dilakukan dengan penukaran ion ammonium yang bertujuan untuk membentuk zeolit-

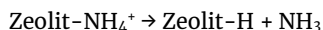
NH_4^+ . Mula-mula terjadi pertukaran kation dalam zeolit dengan NH_4^+ yang berasal dari NH_4NO_3 .

Reaksi :



Pertukaran ini diikuti dengan pemanasan pada temperatur 250 °C sehingga NH_3 akan terlepas dan terbentuk zeolit-H.

Reaksi :



Modifikasi zeolit dengan surfaktan kation (HDTMA⁺)

Permukaan zeolit memiliki muatan negatif yang distabilkan oleh adanya kation penyeimbang. Kation penyeimbang tersebut dapat diganti atau ditukar dengan adanya surfaktan kation seperti (HDTMA⁺) melalui dua tahapan yaitu mekanisme pertukaran kation dan interaksi hidrofob. Proses modifikasi ini dimaksudkan untuk meningkatkan kemampuan daya serap zeolit terhadap anion dalam larutan.

Pertukaran kation zeolit alam dengan molekul surfaktan dapat dilakukan dengan menggunakan sistem kolom. Penggunaan kolom diharapkan dapat menyebabkan kontak antara permukaan zeolit dengan molekul (HDTMA⁺) lebih menyeluruh, sehingga terjadi pertukaran kation antara molekul surfaktan (HDTMA⁺) dengan kation-kation penyeimbang yang berada pada permukaan zeolit.

Mekanisme yang terjadi pada modifikasi tersebut berlangsung melalui tahapan pertukaran kation surfaktan sehingga terbentuk monolayer antara zeolit dan surfaktan pada permukaan zeolit. Dengan bertambahnya konsentrasi surfaktan maka akan terjadi interaksi antara ujung-ujung surfaktan yang bersifat hidrofob berikatan dengan ujung hidrofob lain sehingga terbentuk lapisan ganda (bilayer).

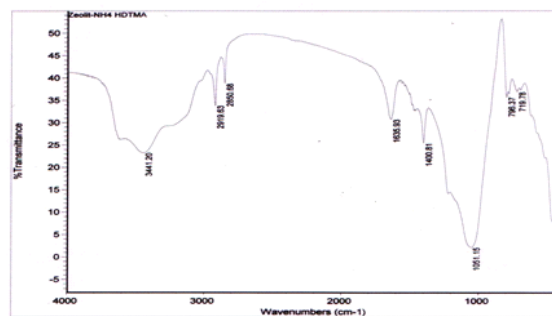
Larutan (HDTMA⁺) yang digunakan untuk merendam zeolit sebanyak 25 ml dengan laju aliran sebesar 6 tetes/detik. Perendaman zeolit dan pengaturan laju aliran larutan (HDTMA⁺) masih mampu untuk mengeluarkan filtrat larutan (HDTMA⁺) dari dalam kolom. Sedangkan pengaliran yang terlalu cepat menyebabkan pertukaran kation antara zeolit dengan larutan surfaktan kurang maksimal.

Analisis Spektra Infra Merah

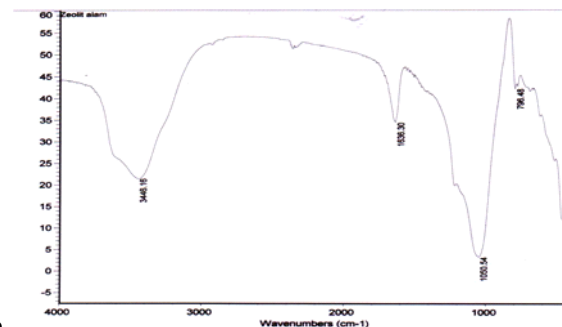
Spektroskopi infra merah merupakan salah satu metode yang digunakan dalam penentuan struktur zeolit. Pada umumnya rentang bilangan gelombang 300-1300 cm^{-1} berbentuk ikatan tetrahedral yaitu $(\text{SiO}_4)^{4-}$ dan $(\text{AlO}_4)^{5-}$ [1]. Spektrum 420-500 cm^{-1} merupakan tekukan Si-O atau Al-O, sedangkan pada bilangan gelombang 750-820 cm^{-1} menunjukkan rentangan simetris dan rentangan asimetris muncul pada bilangan gelombang 950-1250 cm^{-1} [7].

Data spektrum FTIR menunjukkan tekukan Si-O atau Al-O pada zeolit alam terlihat pada bilangan gelombang 490,00 cm^{-1} . Pada zeolit yang telah

dimodifikasi dengan (HDTMA⁺) akan muncul pita pada daerah 2800-2900 cm^{-1} [8]

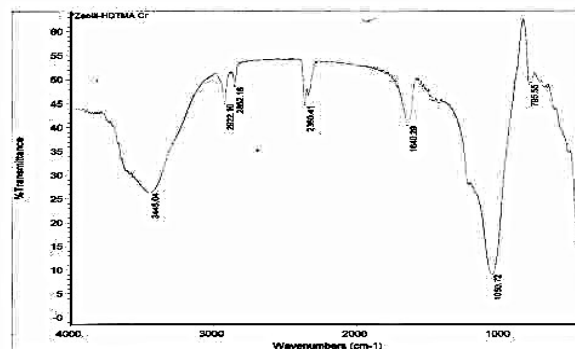


a.



b.

Gambar 1. Spektra inframerah (a) zeolit alam (ZA) dan (b) zeolit modifikasi HDTMA⁺ (ZMS)



Gambar 2. Spektra Inframerah ZMS setelah adsorpsi ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)

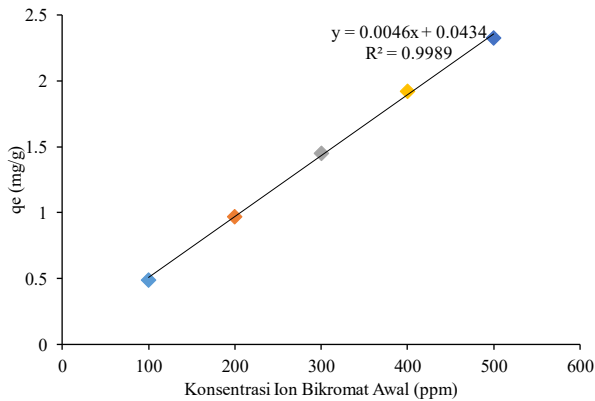
Melalui gambar 1 diperlihatkan bahwa ZA pada range 2800-2900 cm^{-1} tidak muncul spektra sedangkan pada ZMS muncul spektra pada bilangan gelombang 2852,08 cm^{-1} dan 2922,31 cm^{-1} . Munculnya bilangan gelombang 2852,08 cm^{-1} dan 2922,31 cm^{-1} merupakan rentangan simetris dan asimetris uluran CH_2 amina dari surfaktan (HDTMA⁺), dengan adanya bilangan gelombang tersebut menunjukkan bahwa zeolit telah dapat dimodifikasi.

Data spektrum FTIR pada gambar 2 memberikan informasi bahwa ZMS yang berhasil mengadsorpsi ion bikromat. Hal ini diperkuat dengan munculnya serapan baru pada bilangan gelombang 2360,41 cm^{-1} yang menunjukkan pada kisaran konsentrasi tinggi, pita adsorpsi rentangan CH_2 asimetris dari bilangan gelombang 2852,08 cm^{-1} dan 2922,31 cm^{-1} relatif konstan dan berada pada *all trans conformations*. Pada konsentrasi tinggi frekuensi bergeser secara signifikan pada bilangan gelombang yang lebih rendah. Rentangan simetris CH_2

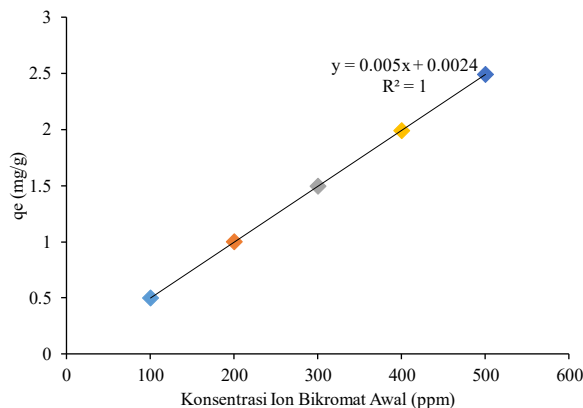
pada FTIR mengalami pergeseran. Rentangan simetris CH₂ sedikit sensitif terhadap konformasi rantai [8].

Uji Adsorpsi Ion bikromat (Cr₂O₇²⁻) pada Variasi Konsentrasi

Hasil adsorpsi ion bikromat (Cr₂O₇²⁻) mengalami peningkatan kemampuan adsorpsi dengan peningkatan konsentrasi awal larutan ion bikromat. Semakin besar konsentrasi larutan ion bikromat maka kemampuan adsorpsi ZMS juga semakin meningkat. Hasil adsorpsi ion bikromat (Cr₂O₇²⁻) oleh ZMS dan ZA dapat dilihat pada gambar 3 dan gambar 4



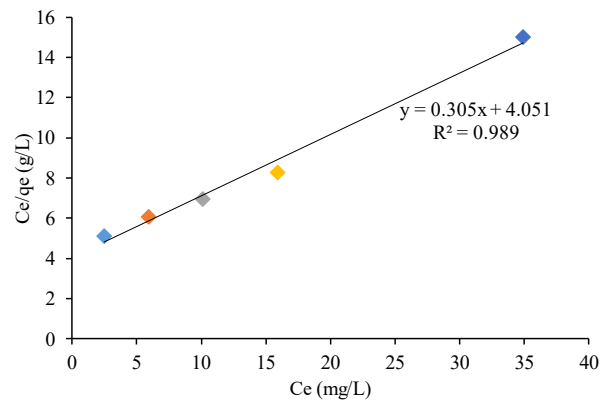
Gambar 3 Grafik Hubungan antara berat teradsorpsi (qe) dengan konsentrasi Cr₂O₇²⁻ awal oleh ZA



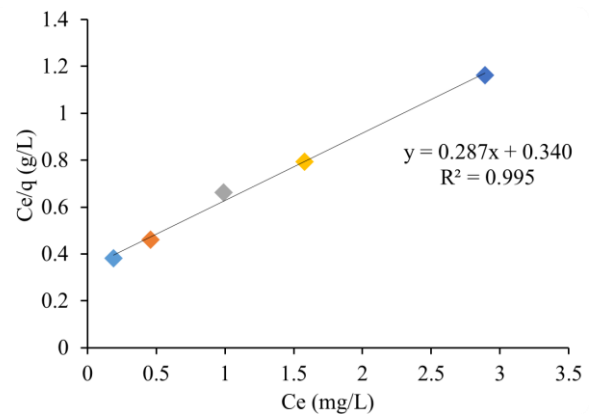
Gambar 4 Grafik Hubungan antara berat teradsorpsi (qe) dengan konsentrasi Cr₂O₇²⁻ awal oleh ZMS

Gambar 3 dan gambar 4 menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi larutan (Cr₂O₇²⁻) maka kemampuan adsorpsi zeolit semakin meningkat, hal ini disebabkan dengan semakin besar konsentrasi larutan ion bikromat, akan semakin banyak molekul bikromat yang berinteraksi dengan adsorben, yaitu baik ZMS maupun ZA.

Data yang dihasilkan kemudian diinterpretasikan dengan isoterm adsorpsi Langmuir untuk menentukan kapasitas adsorpsi maksimum.



Gambar 5 Grafik Isotherm Adsorpsi Zeolit Alam (ZA) pada Cr₂O₇²⁻



Gambar 6 Grafik Isotherm Adsorpsi Zeolit Modifikasi Surfaktan (ZMS) pada Cr₂O₇²⁻

Hasil perhitungan data pada grafik 3.5 dan 3.6 tersebut diperoleh kapasitas adsorpsi maksimum ion bikromat (Cr₂O₇²⁻) oleh ZMS sebesar 3,484 mg/g dan kapasitas adsorpsi maksimum ion bikromat (Cr₂O₇²⁻) oleh ZA sebesar 3,278 mg/g. Dari penelitian ini diperoleh kapasitas adsorpsi maksimum ion bikromat (Cr₂O₇²⁻) lebih besar ZMS daripada ZA. Berdasarkan penelitian sebelumnya, hal ini dikarenakan adsorpsi dipengaruhi oleh sifat adsorben seperti ukuran pori zeolit, sifat permukaan maupun sifat adsorbat. Penyerapan ion bikromat pada zeolit alam juga biasa terjadi tetapi penyerapan ini bukan karena hasil dari interaksi muatan tetapi dikarenakan zeolit yang memiliki pori, dimana ion bikromat yang terserap terjebak melalui pori zeolit baik secara *eksternal surface* maupun *internal surface*. Sedangkan pada zeolit modifikasi penyerapan ion dikromat tidak hanya terjadi pada pori zeolit tetapi juga dikarenakan adanya interaksi elektrostatis pada permukaan zeolit hasil modifikasi. Meskipun hasil dari kapasitas adsorpsi tidak signifikan, hal ini disebabkan kurangnya pembentukan muatan positif pada permukaan zeolit hasil modifikasi.

Hasil penelitian ini memperlihatkan bahwa ZMS berfungsi untuk penyerapan anion seperti ion bikromat, sehingga dengan adanya kemampuan ini maka ZMS dapat diaplikasikan pada proses pengoahan limbah industri pelapisan logam yang menghasilkan limbah logam berat.

4. Kesimpulan

Modifikasi zeolit dengan surfaktan (HDTMA⁺) telah berhasil dilakukan dan ditunjukkan oleh spektra FTIR pada bilangan gelombang 2919,39 cm⁻¹ dan 2850,55 cm⁻¹. Kapasitas adsorpsi maksimum zeolit modifikasi surfaktan (ZMS) lebih besar dibanding kapasitas adsorpsi maksimum zeolit alam (ZA) yaitu sebesar 3,484 mg/g dan 3,278 mg/g.

5. Daftar Pustaka

- [1] Halimaton Hamdan, Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification, Universiti Teknologi Malaysia, Kualalumpur, 1992.
- [2] Lizabeth Zhu, Yimin Li, Jianying Zhang, Sorption of organobentonites to some organic pollutants in water, Environmental Science & Technology, 31, 5, (1997) 1407-1410
- [3] Robert S. Bowman, Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation, Microporous and Mesoporous Materials, 61, 1, (2003) 43-56 [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811\(03\)00354-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00354-8)
- [4] Alan Dyer, An introduction to zeolite molecular sieves, John Wiley & Sons, Australia, 1988.
- [5] Robert S Bowman, Zhaohui Li, Stephen J Roy, Todd Burt, Timothy L Johnson, Richard L Johnson, Pilot test of a surfactant-modified zeolite permeable barrier for groundwater remediation, in: Physicochemical groundwater remediation, Springer, 2002, pp. 161-185.
- [6] Zhaohui Li, Daniel Alessi, Lori Allen, Influence of quaternary ammonium on sorption of selected metal cations onto clinoptilolite zeolite, Journal of environmental quality, 31, 4, (2002) 1106-1114
- [7] Jens Weitkamp, Lothar Puppe, Catalysis and Zeolites, Fundamentals and Applications, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1999.
- [8] He Hongping, Frost L Ray, Zhu Jianxi, Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 60, 12, (2004) 2853-2859