

Pengaruh Konsentrasi Surfaktan CTAB (*Cetyltrimethylammonium bromide*) pada Modifikasi Lempung dengan Oksida Besi sebagai Pemilar

Irine Ayu Febiyanti^a, Ahmad Suseno^{a*}, Priyono^a

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

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

Article Info

Keywords:
clay, pillarization, iron oxide, cetyltrimethylammonium bromide surfactant

Kata Kunci:
lempung, pilarisasi, oksida besi, surfaktan *cetyltrimethylammonium bromide*

Abstract

This study is about the modification of clay by pillaring with iron oxide and using surfactant CTAB as swelling agent. The purpose of this study was to determine the effect of the CTAB concentration on the clay modification with iron oxide as pillaring agent. The research was conducted with the initial stages by clay purification to separate the impurities in natural clay then clay was activated with NaCl solution to obtain the Na homoionic clay. Modification process was conducted by adding the CTAB with various concentrations and the results were characterized using FTIR and XRD. Clay pillarization was carried out by adding iron polyoxocation solution then calcining. The results were characterized using BET. FTIR spectra showed that the CTAB modified clay has been successfully synthesized. The XRD diffractogram showed that the intercalation of CTAB surfactant caused increasing of basal spacing on the CTA-Mont from the initial basal spacing 1.59 nm to 2.35 nm. BET analysis result showed the increasing of average pore radius, surface area and total pore volume of Iron oxide-Mont1 from 5.76 nm, 52.83 m²/g and 0.15 cm³/g to 8.14 nm, 80.73 m²/g, and 0.33 cm³/g.

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang modifikasi lempung dengan cara pilarisasi menggunakan oksida besi dengan bantuan surfaktan CTAB. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan pengaruh konsentrasi surfaktan CTAB pada proses modifikasi lempung dengan oksida besi sebagai pemilar. Penelitian ini dilakukan dengan tahap awal yaitu preparasi lempung untuk memisahkan pengotor dalam lempung alam kemudian diaktivasi menggunakan larutan NaCl dan diperoleh lempung homoionik Na. Modifikasi lempung dilakukan dengan penambahan surfaktan CTAB dengan variasi konsentrasi dan hasilnya dikarakterisasi menggunakan FTIR dan XRD. Pilarisasi lempung dilakukan dengan larutan pemilar polioksokation besi kemudian dikalsinasi dan hasilnya dikarakterisasi menggunakan BET. Spektra FTIR menunjukkan bahwa modifikasi lempung menggunakan surfaktan CTAB telah berhasil dilakukan. Difraktogram XRD menunjukkan bahwa interkalasi surfaktan CTAB menyebabkan peningkatan *basal spacing* terbaik pada CTA-Mont1 sebesar 2,35 nm dari *basal spacing* lempung awal sebesar 1,59 nm. Hasil analisis BET menunjukkan peningkatan jari-jari pori rata-rata, luas permukaan, dan volume pori total Oksida Besi-Mont1 dari 5,76 nm, 52,83 m²/g dan 0,15 cm³/g menjadi 8,14 nm, 80,73 m²/g, dan 0,33 cm³/g.

1. Pendahuluan

Lempung (*clay*) merupakan material alam yang memiliki struktur berlapis dan berpori. Lempung digunakan sebagai penukar ion, adsorben, dan katalis untuk berbagai jenis reaksi organik [1]. Terkait aplikasinya sebagai adsorben dan katalis, penggunaan lempung memiliki keterbatasan karena luas permukaan dan stabilitas termalnya rendah. Oleh karena itu diperlukan modifikasi struktur lempung untuk meningkatkan luas permukaan dan stabilitas termalnya dengan pilarisasi lempung [2].

Pilarisasi lempung merupakan pengembangan oksida logam ke dalam antarlapis lempung [1]. Lempung terpillar memiliki luas permukaan, volume pori serta stabilitas termal yang lebih tinggi daripada lempung alam [2]. Menurut Dvininov *dkk.* [3], proses pembuatan lempung terpillar dapat dilakukan dengan cara memasukkan surfaktan kationik terlebih dahulu sebelum memasukkan polioksokation logam pemilar. Salah satu jenis lempung terpillar berdasarkan jenis pilar oksida logamnya adalah lempung terpillar oksida besi. Lempung terpillar oksida besi dapat digunakan sebagai katalis maupun adsorben dalam proses-proses yang melibatkan zat warna misalnya fotodegradasi, penjernihan air, adsorben gas CO₂ dan H₂ [4].

Hasil penelitian Dvininov *dkk.* [3] menunjukkan bahwa interkalasi surfaktan sebelum polioksokation logam pemilar menyebabkan pembesaran jarak antarlapis lempung terpillar lebih optimal. Menurut Wang *dkk.* [5], surfaktan yang paling optimal dalam sintesis lempung terpillar adalah CTAB. Surfaktan memiliki struktur yang besar dan dapat memperbesar *basal spacing* (d_{001}) lempung secara sementara sehingga polioksokation logam pemilar dapat terinterkalasi secara optimal di dalam antarlapis lempung. Penyusunan surfaktan di dalam antarlapis lempung berbeda-beda sesuai dengan konsentrasi surfaktan yang digunakan [6]. Berdasarkan kajian di atas, maka dilakukan penelitian mengenai pengaruh konsentrasi surfaktan pada proses modifikasi lempung dengan oksida besi sebagai pemilar.

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Seperangkat alat gelas standar, timbangan digital Kern ALS 220-4N, magnetic stirrer/hotplate Thermo Scientific Cimarex, sentrifuge refrigerate Universal 320R, oven ARISTON type F-16-EM-in-02, penumbuk, ayakan 170 mesh, furnace Vulcan 3-130, EDS JEOL JSM-6510LA, FTIR Shimadzu Prestige 21, XRD Shimadzu Lab X Seri 6000, BET Quantachrome Instruments version 11.0. Lempung alam dari Thailand, NaCl (p.a. Merck), FeCl₃.6H₂O (p.a. Merck), NaOH (p.a. Merck), surfaktan CTAB (p.a. Merck), AgNO₃ (p.a. Merck), dan akuades.

Preparasi Lempung Alam

Dua ratus gram padatan lempung alam dari Thailand dicampur dengan 1600 ml akuades, diaduk kemudian distirer selama 15 menit pada suhu kamar. Campuran didiamkan beberapa menit hingga terbentuk endapan

kuarsa di dasar wadah. Endapan kuarsa dihilangkan dengan cara dekantasi. Campuran lempung bebas kuarsa dipisahkan dengan sentrifugasi 5000 rpm selama 15 menit pada suhu ruang. Endapan lempung dipisahkan dan dikeringkan pada suhu 800C selama 24 jam. Setelah kering, lempung alam bebas kuarsa digerus dan diayak 170 mesh.

Aktivasi Lempung Alam

Enam puluh gram padatan lempung alam bebas kuarsa dicampur dengan 600 ml NaCl 1 M. Campuran tersebut distirer pada 600C selama 3 jam dan didiamkan selama 24 jam. Endapan lempung dipisahkan dengan sentrifugasi 5000 rpm selama 15 menit. Endapan lempung yang diperoleh dicuci dengan akuades hingga bebas ion Cl⁻. Keberadaan ion Cl⁻ diuji menggunakan AgNO₃. Setelah bebas ion Cl⁻, endapan lempung dikeringkan pada suhu 800C selama 24 jam. Padatan lempung homoionik yang diperoleh selanjutnya dianalisis KTK (Kapasitas Tukar Kation) [3].

Modifikasi Lempung dengan Surfaktan CTAB

Lima gram padatan lempung homoionik dicampur dengan surfaktan CTAB dengan variasi konsentrasi masing-masing 0,024 M; 0,048 M; 0,072 M. Campuran distirer pada suhu 600C selama 8 jam kemudian didiamkan selama 24 jam. Endapan lempung dipisahkan dengan sentrifugasi 5000 rpm selama 15 menit hingga bebas ion bromida (Br⁻). Endapan lempung dikeringkan pada suhu 800C selama 24 jam dan diperoleh lempung modifikasi surfaktan (LMS).

Pembuatan Lempung Terpillar Oksida Besi

Larutan pemilar dibuat dengan melarutkan 8,11 gram FeCl₃.6H₂O ke dalam 150 ml akuades kemudian ditambah dengan 300 mL larutan NaOH 0,2 M tetes demi tetes sambil distirer selama 3 jam pada suhu ruang. Larutan pemilar dicampurkan ke dalam LMS (2%) tetes demi tetes sampai habis sambil distirer kemudian dilanjutkan stirer selama 2,5 jam pada suhu ruang lalu didiamkan selama 24 jam. Endapan dipisahkan dengan sentrifugasi 5000 rpm selama 15 menit. Endapan yang diperoleh dicuci dengan akuades sampai bebas ion Cl⁻. Setelah itu endapan dikeringkan pada suhu 600C selama 24 jam kemudian dikalsinasi pada suhu 5500C selama 4 jam. Lempung terpillar besi oksida yang diperoleh selanjutnya dianalisis menggunakan BET [7].

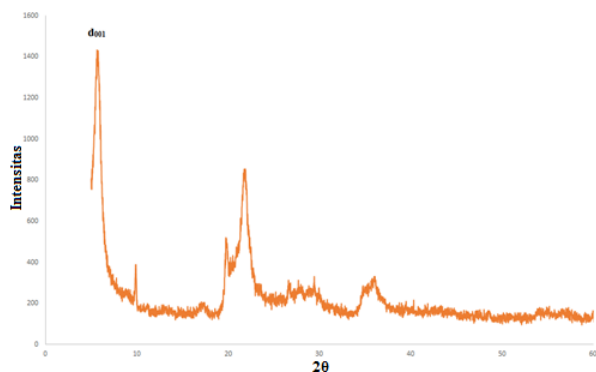
3. Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi EDS Lempung Alam

Lempung alam dikarakterisasi menggunakan EDS untuk mengetahui komposisinya. Hasil yang diperoleh memberikan informasi komposisi unsur dalam lempung alam adalah 0,19% Mg; 0,66% K; 1,99% Fe; 2,12% Ca; 4,53% Al; 36% C; dan 52,75% Si dan komposisi oksida logam adalah 1,40% K₂O; 1,55% MgO; 2,66% CaO; 3,20% FeO; 9,76% C; 10,36% Al₂O₃; dan 71,06% SiO₂. Berdasarkan data tersebut dapat diketahui bahwa komposisi utama lempung alam adalah senyawa silika dan alumina.

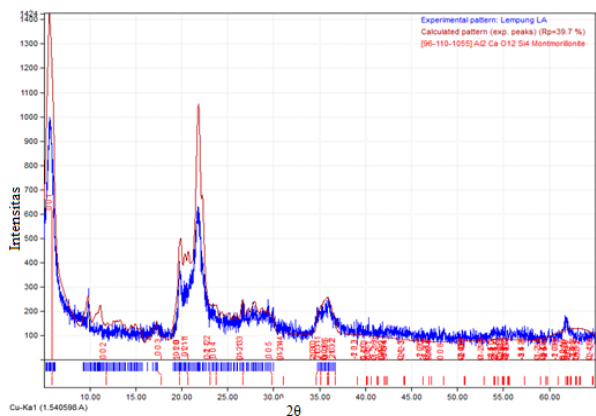
Karakterisasi XRD Lempung Alam

Hasil karakterisasi XRD lempung alam dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Difraktogram lempung alam

Hasil analisis XRD lempung alam diolah dengan software Match! untuk mencocokkan data hasil analisis XRD lempung alam dengan data standar sehingga diperoleh hasil pada gambar 2.

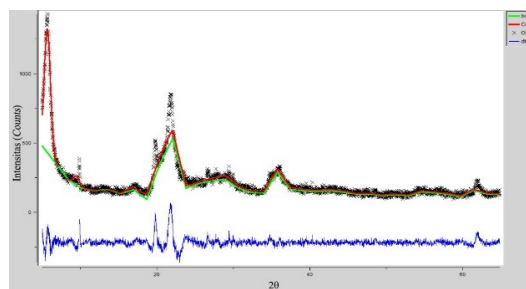


Gambar 2. Hasil pengolahan data XRD lempung alam dengan software Match

Hasil pencocokan menunjukkan bahwa jenis lempung alam yang digunakan adalah Ca-montmorilonit. Hasil pencocokan tersebut diperkuat dengan pengolahan data XRD lempung alam dengan software GSAS dimana fasa yang diusulkan adalah Ca-montmorilonit. Hasil pengolahan data XRD lempung alam menggunakan software GSAS dapat dijelaskan pada tabel 1. Data pada tabel 1 menunjukkan *acceptable fit* yang cukup baik. Kesesuaian antara fasa yang diusulkan dengan fasa sampel tertera dalam gambar 3.

Tabel 1: Hasil pengolahan data XRD lempung alam menggunakan software GSAS

Material lempung alam	
wRp (%)	11,85 %
Rp (%)	8,80 %
Chi-squared (χ^2)	3,08
Ca-montmorilonit	$Al_2CaO_{12}Si_4$
Parameter kisi	$a=0,52 \text{ nm}; b=0,90 \text{ nm}; c=1,50 \text{ nm}, \alpha=90,00^\circ \beta=90,00^\circ \gamma=90,00^\circ$
Densitas	1,80 g/cm



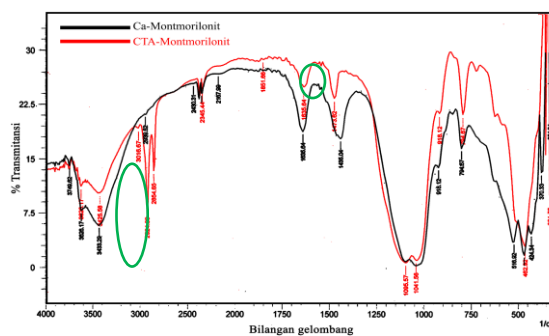
Gambar 3. Grafik kesesuaian fasa yang diusulkan dengan fasa sampel

Kurva hitam merupakan kurva data XRD lempung alam sedangkan kurva merah merupakan kurva teoritis hasil perhitungan GSAS yang didapat dari COD. Selisih antara kurva XRD lempung alam dengan kurva teoritis digambarkan pada kurva biru (kurva residu). Puncak yang terdapat pada kurva biru menunjukkan adanya fasa yang belum dimasukkan dalam proses pencocokan. Hasil pengolahan data XRD lempung alam menggunakan software Match! dan GSAS menunjukkan kesesuaian dengan penelitian yang dilakukan oleh beberapa peneliti dimana puncak d_{001} Ca-montmorilonit pada kisaran 1,50 nm. Penelitian Xue *dkk.* [8] dan Yuan *dkk.* [7] juga menyatakan bahwa *basal spacing* Ca-montmorilonit masing-masing sebesar 1,57 nm, 1,54 nm, dan 1,50 nm.

Hasil Karakterisasi FTIR Lempung Alam dan Lempung Modifikasi Surfaktan CTAB

Kedua spektra FTIR pada gambar 4 menunjukkan munculnya puncak tajam pada bilangan gelombang 794,67 cm^{-1} yang mengindikasikan keberadaan vibrasi ulur Si-O [9] dan 918,12 cm^{-1} yang mengindikasikan vibrasi ulur Si-O pada lapisan silika tetrahedral [10]. Puncak pada 462,92 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk Si-O. Puncak pada bilangan gelombang 3626,17 cm^{-1} dan 3425,58 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan Al-O (O dari gugus OH).

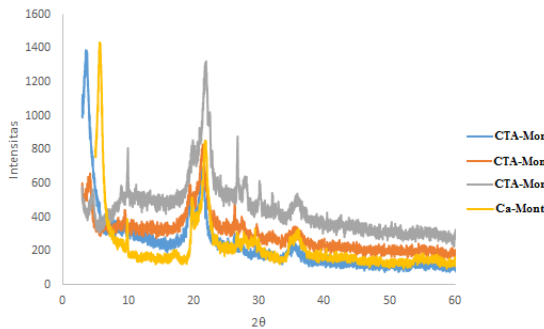
Spektra FTIR CTA-montmorilonit menunjukkan puncak tajam pada bilangan gelombang 2924,09 cm^{-1} dan 2854,65 cm^{-1} menunjukkan keberadaan vibrasi ulur asimetris dan simetris dari C-H surfaktan CTAB [11]. Puncak pada bilangan gelombang 1473,62 cm^{-1} yang menyatakan vibrasi tekuk gugus N-C surfaktan CTAB dimana puncak tersebut tidak terdapat pada spektra FTIR Ca-montmorilonit. Hal ini menunjukkan bahwa antarlapis lempung telah diinterkalasi oleh kation CTA^+ .



Gambar 4. Perbandingan spektra FTIR Ca-montmorilonit dan CTA-montmorilonit

Hasil Karakterisasi XRD Lempung Alam dan Lempung Modifikasi Surfaktan CTAB

Perbandingan hasil analisis XRD Ca-montmorilonit dan CTA-montmorilonit dengan variasi konsentrasi CTAB dapat dilihat pada gambar 5.



Gambar 5. Difraktogram Ca-montmorilonit dan CTA-montmorilonit

Gambar 5 menunjukkan pengaruh penambahan surfaktan terhadap *basal spacing* lempung. Sampel yang dianalisis adalah Ca-Mont (Ca-montmorilonit), CTA-Mont1 (CTA-montmorilonit dengan konsentrasi CTAB 0,024 M), CTA-Mont2 (CTA-montmorilonit dengan konsentrasi CTAB 0,048 M), dan CTA-Mont3 (CTA-montmorilonit dengan konsentrasi CTAB 0,072 M). Berdasarkan tabel 2, sampel CTA-Mont1 mengalami peningkatan *basal spacing* menjadi 2,35 nm. Peningkatan ini memberikan bukti bahwa telah terjadi pertukaran ion Na⁺ dengan CTA⁺.

Sampel CTA-Mont2 dan CTA-Mont3 mengalami kenaikan *basal spacing* masing-masing menjadi 2,16 nm dan 1,96 nm. Hasil tersebut menunjukkan bahwa besarnya konsentrasi surfaktan CTAB yang digunakan dalam interkalasi antarlapis montmorilonit tidak sebanding dengan peningkatan *basal spacing* dan jarak antarlapis montmorilonit. Hal ini dimungkinkan karena interaksi sesama surfaktan kationik dalam jumlah yang besar mempengaruhi interaksi antara surfaktan kationik tersebut dengan muatan negatif pada montmorilonit.

Tabel 2: Perbandingan hasil analisis XRD Ca-Mont dan CTA-Mont

Sampel	2θ (°)	Basal spacing (d ₀₀₁) (nm)
Ca-Mont	5,55	1,59
CTA-Mont1	3,75	2,35
CTA-Mont2	4,09	2,16
CTA-Mont3	4,5	1,96

Setiap surfaktan memiliki konsentrasi minimum untuk membentuk misel (koloid asosiasi) yang dinamakan konsentrasi kritik misel (*critical miselle concentration/cmc*). Jika surfaktan memiliki konsentrasi lebih kecil dari *cmc*-nya maka tidak terbentuk misel. Jika surfaktan memiliki konsentrasi *cmc*-nya atau lebih besar dari *cmc*-nya maka akan terbentuk misel. Variasi konsentrasi surfaktan di atas *cmc*-nya akan membentuk struktur berbeda-beda. Jumlah surfaktan yang terlalu sedikit tidak akan mampu membuka antarlapis montmorilonit menjadi lebih besar. Akan tetapi jika

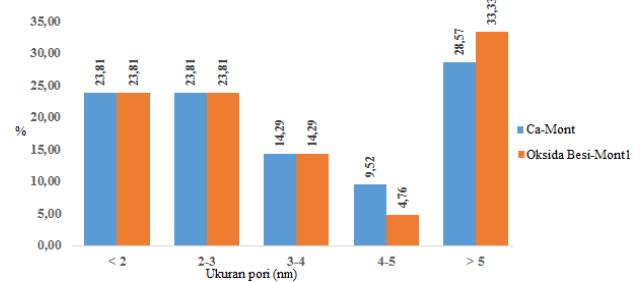
surfaktan diberikan dalam keadaan berlebih maka interaksi antar surfaktan kationik di luar antarlapis montmorilonit lebih dominan dan akan berkumpul membentuk koloid asosiasi sehingga lebih sulit untuk berinteraksi dengan muatan negatif pada antarlapis montmorilonit. Akibatnya, jumlah surfaktan yang dapat terinterkalasi dalam antarlapis montmorilonit menjadi lebih sedikit dan tidak mampu memperlebar jarak antarlapis montmorilonit secara optimal.

Karakterisasi BET Lempung Terpillar Oksida Besi

Perbandingan hasil analisis BET Ca-montmorilonit (Ca-Mont) dan hasil pilarisasi sampel CTA-Mont1 (disebut Oksida Besi-Mont1) dapat dilihat pada tabel 3. Tabel 3 memperlihatkan peningkatan jari-jari pori rata-rata sampel awal Ca-Mont 5,76 nm menjadi 8,14 nm pada Oksida Besi-Mont1. Peningkatan ini disebabkan meningkatnya *basal spacing* montmorilonit setelah pilarisasi. Pilarisasi menyebabkan pori-pori montmorilonit tetap terbuka lebar dan terbentuk pori-pori baru yang ukurannya lebih kecil. Kedua hal tersebut dapat mengakibatkan luas permukaan meningkat menjadi 80,73 m²/g serta volume pori total meningkat menjadi 0,33 cm³/g. Selain beberapa parameter tersebut, hasil analisis BET juga memberikan data mengenai perbandingan distribusi pori antara Ca-Mont dengan Oksida Besi-Mont1 yang diperlihatkan dalam gambar 6.

Tabel 3: Hasil analisis BET Ca-Mont dan Oksida Besi-Mont1

Sampel	Jari-jari pori rata-rata (nm)	Volume pori total (cm ³ /g)	Luas permukaan (m ² /g)
Ca-Mont	5,76	0,15	52,83
Oksida Besi-Mont1	8,14	0,33	80,73



Gambar 6. Perbandingan distribusi pori Ca-Mont dengan Oksida Besi-Mont1

Gambar 6 menunjukkan bahwa terdapat perbedaan distribusi pori untuk pori ukuran 4-5 nm dengan pori ukuran > 5 nm. Oksida Besi-Mont1 memiliki lebih banyak pori dengan ukuran > 5 nm daripada Ca-Mont. Perbedaan distribusi pori yang ditampilkan tidak begitu signifikan. Hal ini mengindikasikan bahwa pori baru yang terbentuk akibat pemiliran jumlahnya tidak cukup signifikan. Akan tetapi pelebaran pori-pori dalam montmorilonit akibat pilarisasi berkontribusi pada peningkatan volume pori dan luas permukaan Oksida Besi-Mont1.

4. Kesimpulan

Surfaktan CTAB 0,024 M dapat meningkatkan *basal spacing* lempung paling tinggi sebesar 2,35 nm serta terjadi peningkatan jari-jari pori rata-rata, luas permukaan, serta volume total Oksida Besi-Mont1 secara berturut-turut menjadi 8,14 nm, 80,73 m²/g, dan 0,33 cm³/g.

effects of sonication time on thermal stability, *Journal of Nanomaterials*, 2013, (2013) 9
<http://dx.doi.org/10.1155/2013/650725>

5. Daftar Pustaka

- [1] IP Okoye, C Obi, Synthesis and characterization of Al-pillared bentonite clay minerals, *Research Journal of Applied Sciences*, 6, 7, (2011) 447-450
- [2] CB Molina, JA Casas, AH Pizarro, JJ Rodriguez, Pillared clays as green chemistry catalysts: application to wastewater treatment, *Clay: Types, Properties and Uses*, (2011) 435-474
- [3] E. Dvininov, E. Popovici, R. Pode, L. Coheci, P. Barvinschi, V. Nica, Synthesis and characterization of TiO₂-pillared Romanian clay and their application for azoic dyes photodegradation, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1, (2009) 1050-1056
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.105>
- [4] Fatma Tomul, Adsorption and catalytic properties of Fe/Cr-pillared bentonites, *Chemical Engineering Journal*, 185-186, (2012) 380-390
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.094>
- [5] Qi-ying Wang, Zi-li Liu, Han-bo Zou, Zhao-hui Zhao, Xing-chuan Wei, Effect of surfactant modification on the desulfurization performance of Zn/Ti-PILCs adsorbent, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39, 3, (2011) 203-206
[http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60018-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60018-2)
- [6] Lei Wang, Weiya Yang, Chunling Xin, Fengxiang Ling, Wanfu Sun, Xiangchen Fang, Ruo Chen Yang, Synthesis of nano-zeolite IM-5 by hydrothermal method with the aid of PEG and CTAB, *Materials Letters*, 69, (2012) 16-19
<http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.073>
- [7] Peng Yuan, Faiza Annabi-Bergaya, Qi Tao, Mingde Fan, Zongwen Liu, Jianxi Zhu, Hongping He, Tianhu Chen, A combined study by XRD, FTIR, TG and HRTEM on the structure of delaminated Fe-intercalated/pillared clay, *Journal of Colloid and Interface Science*, 324, 1, (2008) 142-149
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2008.04.076>
- [8] Weihong Xue, Hongping He, Jianxi Zhu, Peng Yuan, FTIR investigation of CTAB-Al-montmorillonite complexes, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67, 3, (2007) 1030-1036
<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2006.09.024>
- [9] Preeti Sagar Nayak, B. K. Singh, Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR, *Bulletin of Materials Science*, 30, 3, (2007) 235-238
<http://dx.doi.org/10.1007/s12034-007-0042-5>
- [10] Daimei Chen, Jian Chen, Xinlong Luan, Haipeng Ji, Zhiguo Xia, Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange, *Chemical Engineering Journal*, 171, 3, (2011) 1150-1158
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.013>
- [11] Masha'el Alshabanat, Amal Al-Arrash, Waffa Mekhamer, Polystyrene/montmorillonite nanocomposites: study of the morphology and