



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI DAYA ADSORPSI ORGANOCLAY TAPANULI
TERHADAP SENYAWA HERBISIDA
2,4 D – DIMETIL AMINA**

SKRIPSI

**WIDI SUKMANA
0706263542**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JULI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI DAYA ADSORPSI ORGANOCLAY TAPANULI
TERHADAP SENYAWA HERBISIDA
2,4 D – DIMETIL AMINA**

SKRIPSI

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana
sains**

**WIDI SUKMANA
0706263542**

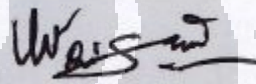
**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
JULI 2012**

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun
dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

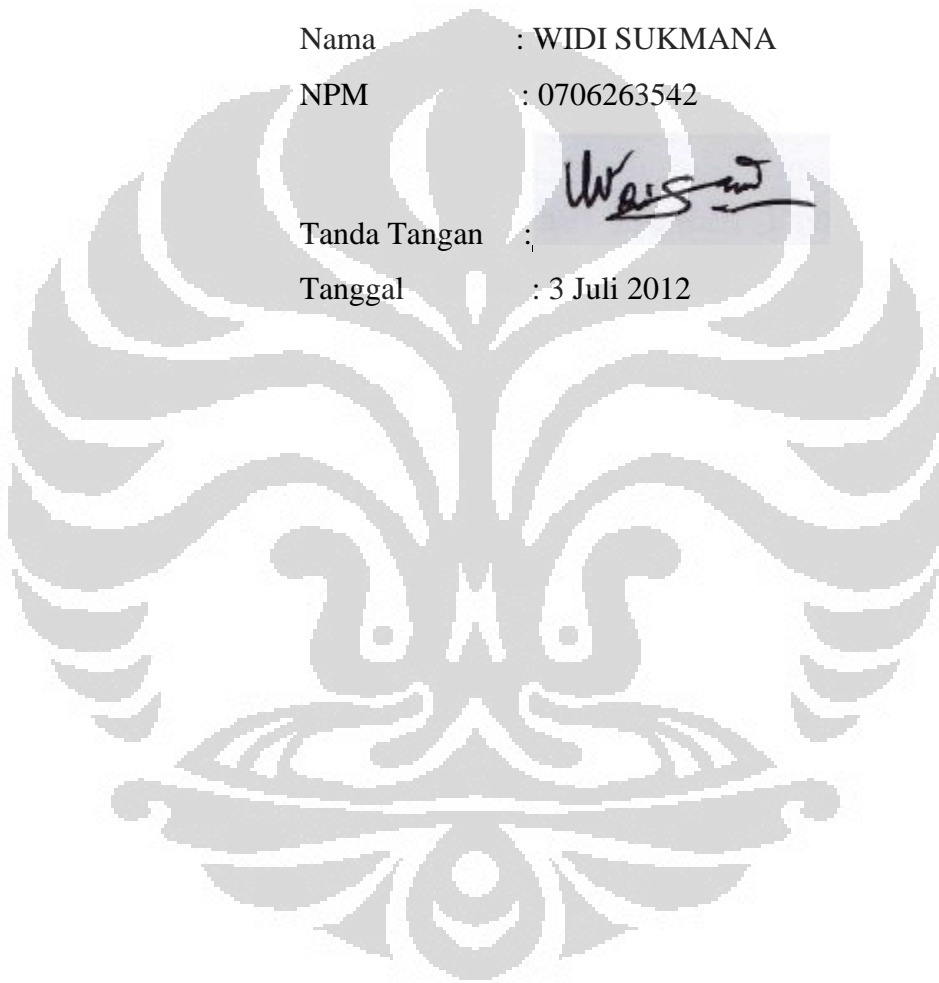
Nama : WIDI SUKMANA

NPM : 0706263542

Tanda Tangan :



Tanggal : 3 Juli 2012



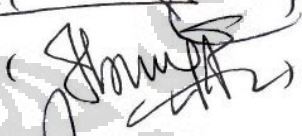
HALAMAN PENGESAHAN

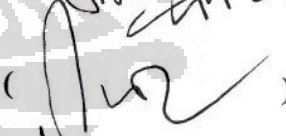
Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Widi Sukmana
NPM : 0706263542
Program Studi : S1 Kimia
Judul Skripsi : Studi Daya Adsorpsi Organoclay Tapanuli
Terhadap Senyawa Herbisida 2,4 D – dimetil
amina

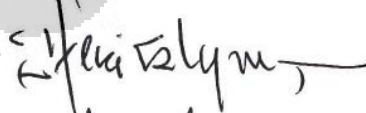
Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia


DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Drs. Ismunaryo Moenandar, M.Phil ()

Pembimbing I : Dr. Yuni Krisyuningsih K. ()

Penguji : Ir. Widyastuti Samadi, M.Si ()

Penguji : Dr. Ir. Herry Cahyana ()

Penguji : Dr. Agustino Zulys ()

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 3 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya hingga penulis dapat menyelesaikan Skripsi yang berjudul “Studi Daya Adsorpsi Organoclay Tapanuli Terhadap Senyawa Herbisida 2,4 D – dimetil amina” ini tepat pada waktunya.

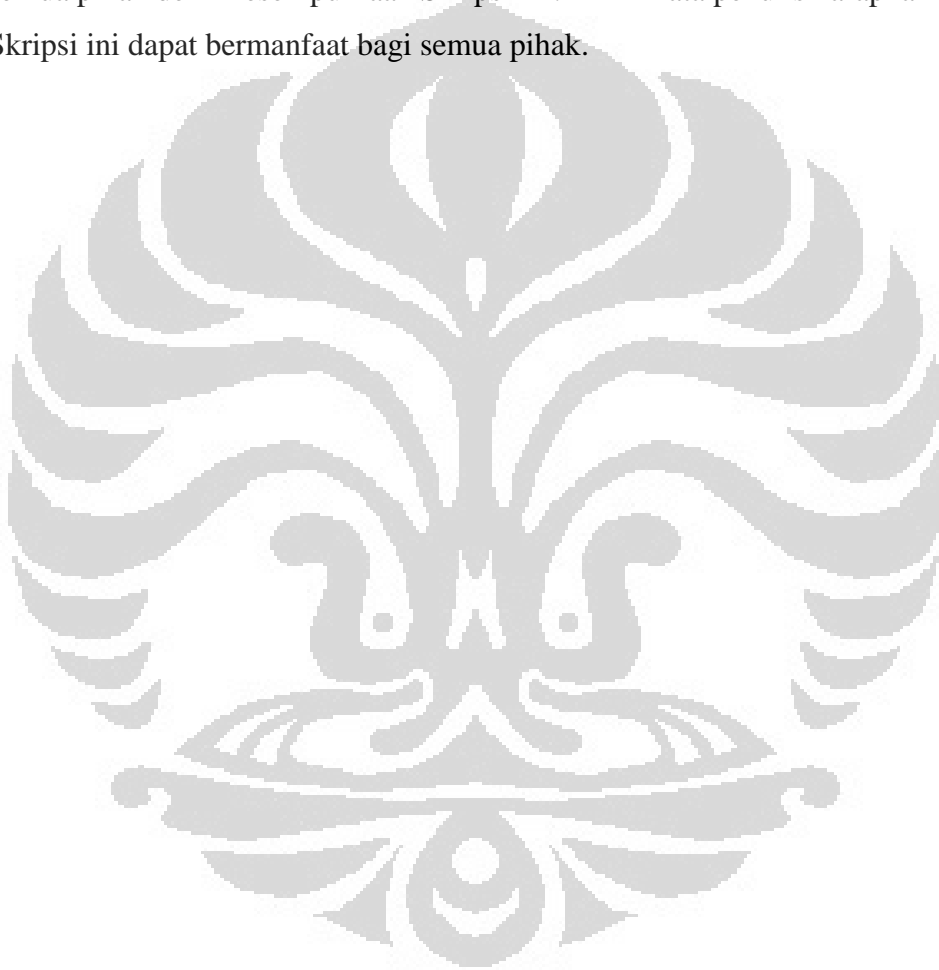
Penulisan Skripsi ini bertujuan untuk melengkapi salah satu tugas dan persyaratan untuk mencapai gelar Sarjana Sains Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.

Dalam penyusunan Skripsi ini, penulis banyak mendapat bantuandari berbagai pihak. Oleh karena itu, melalui kesempatan ini, penulis menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada yang terhormat :

1. Dr. Ridla Bakri M.Phil, selaku Ketua Departemen Kimia.
2. Drs. Ismunaryo Moenandar, M.Phil. Dr. Yuni Krisyuningsih Krisnandi, dan Dr. Riwandi Sihombing selaku ketua Bidang KBI Anorganik selaku ketua bidang KBI Anorganik, yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran untuk mengarahkan dan membimbing penulis dalam penyusunan skripsi ini.
3. Dr. Endang Saefudin, selaku pembimbing akademik.
4. Dosen penguji Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia, terima kasih atas ilmu dan bimbingan yang telah diberikan.
5. Bapak dan Ibu Dosen Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia, terima kasih atas ilmu dan bimbingan yang telah diberikan.
6. Pihak-pihak yang telah membantu proses penelitian: ibu dewi (PT.Agricon), tim afiliasi, pak Sutrisno pak Hedi, mbak Cucu, mbak Ati, mba Elva, pak Marji, dan semua karyawan Departemen Kimia FMIPA UI.
7. Orang tua dan kakak yang selalu memberikan dukungan kepada penulis sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini.
8. Pak Donanta Dhaneswara, yang telah banyak membantu dan membimbing.
9. Teman-teman penelitian atas saran, kerjasama dan bantuannya yang membuat penulis semangat dalam pengerjaan skripsi ini.

10. Teman-teman kimia 2007 yang telah memberikan warna dan cerita dalam kehidupan penulis.
11. Semua pihak yang telah membantu penulis yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa Skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan, sehingga saran dan kritik yang sifatnya membangun selalu penulis harapkan dari semua pihak demi kesempurnaan Skripsi ini. Akhir kata penulis harapkan semoga Skripsi ini dapat bermanfaat bagi semua pihak.



Penulis
2012

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Widi Sukmana
NPM : 0706263542
Program Studi : S1 Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis Karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Studi Daya Adsorpsi Organoclay Tapanuli Terhadap Senyawa Herbisida 2,4 D dimetil amina

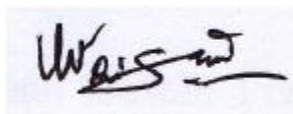
beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia /format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 3 Juli 2012

Yang menyatakan,



(Widi Sukmana)

ABSTRAK

Nama : Widi Sukmana
Program Studi : Kimia
Judul : Studi Daya Adsorpsi Organoclay Tapanuli Terhadap Senyawa
Herbisida 2,4 D – dimetil amina

Organoclay Tapanuli (OCT) 1 KTK telah disintesis dengan memodifikasi montmorillonit (MMT) dari bentonit alam Tapanuli dengan surfaktan ODTMA-Br (Oktadesil Trimetilammonium Bromida) sebagai agen penginterkalasi, dimana kapasitas tukar kation diperoleh (KTK) Na-MMT sebesar 68,5 meq/gram dan konsentrasi ODTMA-Br yang ditambahkan adalah 1 KTK. Pengaruh *interkalasi* oleh surfaktan ODTMA-Br terhadap *basal spacing organoclay* diamati dengan XRD *low angle* menunjukkan nilai *basal spacing* sebesar 20,27 Å untuk OCT 1 KTK. Kemudian produk diuji kemampuan adsorpsinya terhadap senyawa Herbisida bahan aktif 2,4 dikloro etoksiasetat dimetil amina dengan variasi konsentrasi (10-100 ppm) sehingga didapat kapasitas adsorpsi optimum 3,88 mg/gram *organoclay*, kapasitas adsorpsi ini meningkat 77,5 % dari kapasitas bentonit alam yang memiliki kapasitas maksimum 0,87 mg/gram *organoclay*. Waktu optimum OCT 1 KTK untuk mengadsorpsi 2,4 D – dimetil amina telah didapat setelah diuji dengan variasi waktu (6-18 jam) yaitu selama 18 jam didapat kapasitas adsorpsi optimum 4,39 mg/gram *organoclay*.

Kata Kunci : *organoclay*, *basal spacing*, adsorpsi, konsentrasi optimum, waktu optimum.
xiii+49 halaman : 24 gambar; 7 tabel
Daftar Pustaka : 27 (1981-2012)

ABSTRACT

Name : Widi Sukmana
Program Study : Chemistry
Title : Study of Adsorption Capability of Tapanuli Organoclay for
Herbicide 2,4 D – dimethyl amine

1 CEC organoclay from Tapanuli (OCT) has been synthesized by modified montmorillonite (MMT) from natural Tapanuli's bentonite using ODTMABr (Octadecyltrimethyl Ammonium Bromide) surfactant as an intercalation agent, where the cation exchange capacity (CEC) of Na-MMT was 68,5 meq/gram and the concentration of ODTMABr added is 1 CEC. Effect of intercalation by surfactan ODTMA-Br to basal spacing organoclay were identify using XRD low angle and given display of basal spacing 20,27 Å for OCT 1CEC. .Then the adsorption capability of the product tested by varying the concentration (10-100 ppm) of 2,4 D – dimethyl amine with the result of optimum adsorption capacity is 3,88 mg/gram organoclay, the adsorption capacity was increased 77,5 % of the capacity of raw bentonite that has maximum capacity 0,83 mg/gram organoclay. The optimum time of OCT 1 CEC for the adsorption of phenol was obtained after tested with variation of time (6-18 hours) is for 18 hours and optimum adsorption capacity is 4,39 mg/gram *organoclay*.

Key Words : organoclay, basal spacing, adsorption, optimum concentrate,
optimum time.
xiii+49 pages : 24 pictures; 7 tables
Bibliography : 27 (1981-2012)

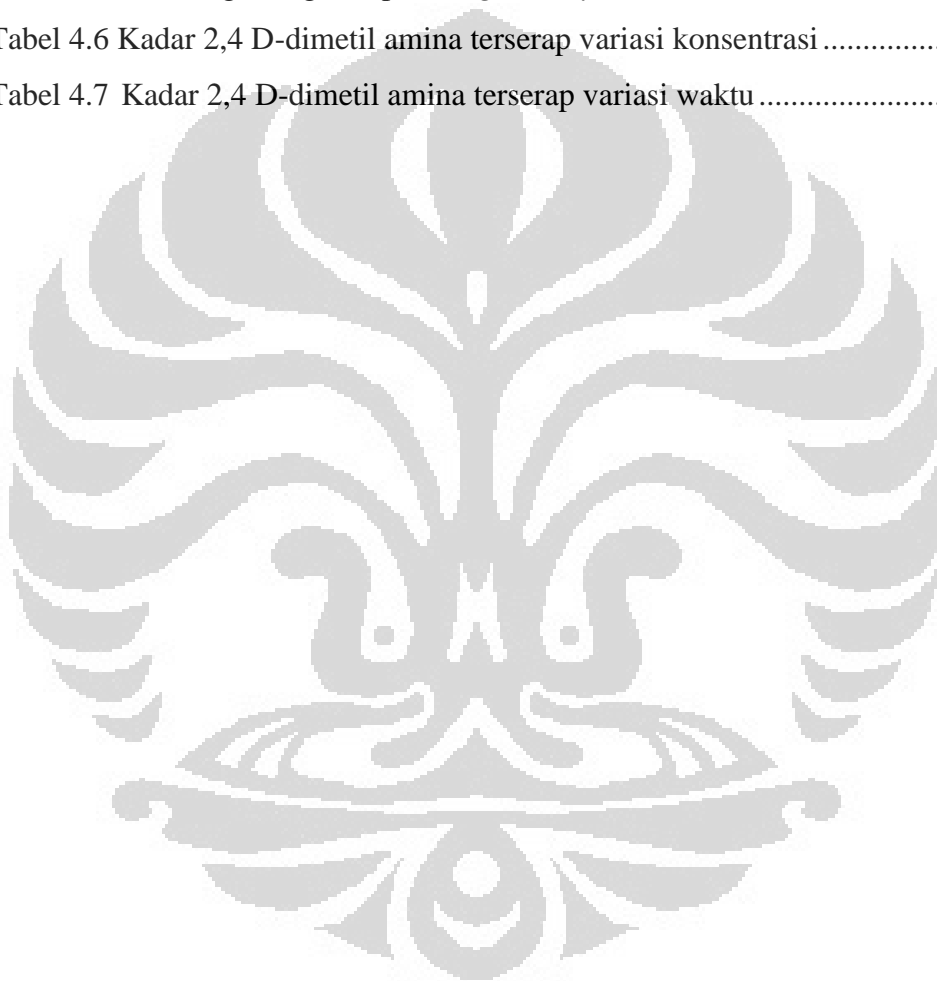
DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	5
1.4 Hipotesis	5
2. TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Kajian Pustaka	6
2.2 Studi Literatur	9
2.2.1 Mineral Lempung	10
2.2.2 Bentonit	11
2.2.3 Monmorillonit	11
2.2.4 Surfaktan	13
2.2.4.1 Surfaktan Oktadesil Trimetilammonium Bromida (ODTMA-Br)	15
2.2.5 <i>Organoclay</i>	15
2.2.6 Metoda Brom Phenol Blue (BPB)	15
2.2.7 Herbisida 2,4 D-dimetil amina	16
2.2.8 Adsorpsi	17
2.2.9 Isoterm Adsorpsi	19
2.2.9.1 Adsorpsi Langmuir	19
2.2.9.2 Adsorpsi Freundlich	19
2.2.8 Karakterisasi	20
2.2.8.1 Spektrokopi Infra Merah (FTIR)	20
2.2.8.2 Difraksi Sinar-X (XRD)	21
2.2.8.3 Spektrometer UV/Visible	22
2.2.8.4 Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS)	23

3. METODE PENELITIAN	24
3.1 Lokasi dan Waktu Penelitian.....	24
3.2 Diagram Alir Penelitian	24
3.3 Alat dan Bahan	24
3.3.1 Alat Proses	25
3.3.2 Alat Uji.....	25
3.3.3 Bahan-bahan yang digunakan	25
3.4 Bagan Kerja.....	25
3.4.1 Preparasi Bentonit.....	25
3.4.2 Sintesis Na-Monmorillonit.....	25
3.4.3 Kapasitas Tukar Kation	26
3.4.4 Sintesis <i>Organoclay</i>	26
3.4.5 Aplikasi sebagai Adsorben 2,4 D – dimetil amina.....	26
3.5 Prosedur kerja.....	27
3.5.1 Preparasi Bentonit.....	27
3.5.2 Fraksinasi Sedimentasi Bentonit.....	27
3.5.3 Sintesis Na-Montmorillonit	28
3.5.4 Penentuan Kapasita Tukar Kation	28
3.5.5 Sintesis <i>Organoclay</i>	28
3.5.6 Uji Adsorpsi surfaktan metoda BPB.....	29
3.5.7 Aplikasi <i>Organoclay</i> Sebagai Adsorben 2,4 D-dimetil amina ...	29
4. PEMBAHASAN.....	30
4.1 Preparasi Bentonit	32
4.2 Penentuan Kapasitas Tukar Kation	32
4.3 Sintesis <i>Organoclay</i>	33
4.4 Adsorpsi surfaktan ODTMA-Br metoda BPB	37
4.5 Karakterisasi.....	39
4.5.1 Difraksi Sinar-X (XRD).....	39
4.5.2 Spektrokopi Infra Merah (FTIR).....	39
4.5.3 Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS)	44
4.5.4 TGA.....	45
4.3 Aplikasi <i>Organoclay</i> sebagai Adsorben 2,4 D-dimetil amina	46
5. KESIMPULAN DAN SARAN	52
5.1 Kesimpulan.....	52
5.2 Saran.....	52
DAFTAR REFERENSI	49

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Tabel Konsentrasi larutan $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ dalam penentuan KTK	31
Tabel 4.2 Tabel konsentrasi larutan $[\text{ODTMA}]_2\text{BPB}$	36
Tabel 4.3 Besar nilai <i>d-spacing</i> bentonit dan <i>organoclay</i>	38
Tabel 4.4 Tabel rasio Si/Al.....	41
Tabel 4.5 Kandungan organik pada <i>organoclay</i> 1 KTK.....	42
Tabel 4.6 Kadar 2,4 D-dimetil amina terserap variasi konsentrasi	44
Tabel 4.7 Kadar 2,4 D-dimetil amina terserap variasi waktu	45



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Ca-bentonit dan Naa-bentonit.....	11
Gambar 2.2	Struktur Smektit.....	12
Gambar 2.3	ODTMA-Br	15
Gambar 2.4	Herbisida 2,4 D-dimetil amina	17
Gambar 2.5	Struktur lapisan permukaan adsorben	19
Gambar 2.6	Komponen FTIR.....	21
Gambar 2.7	Tingkat energi molekul.....	22
Gambar 3.1	Diagram alir penelitian	24
Gambar 4.1	Fraksi satu telah mengendap, fraksi dua masih membentuk suspensi.....	28
Gambar 4.2	XRD fraksi bentonit awal, fraksi satu dan fraksi dua.....	29
Gambar 4.3	Gambar Na-bentonit	30
Gambar 4.4	Mekanisme pertukaran kation dengan surfaktan	33
Gambar 4.5	Ilustrasi adsorpsi 2,4 D-dimetil amina oleh <i>organoclay</i>	34
Gambar 4.6	Skema kesetimbangan kompleks [ODTMA] ₂ BPB	35
Gambar 4.7	XRD fraksi bentonit fraksi awal, fraksi 1, fraksi 2, fraksi Na-MMT dan <i>organoclay</i>	36
Gambar 4.8	Pola difraktogram dari bentonit dan <i>organoclay</i>	37
Gambar 4.9	Interaksi surfaktan pada lapisan bentonit dengan variasi KTK	38
Gambar 4.10	FTIR dari bentonit, F1, F2, Na-MMT, <i>Organoclay</i> dan 2,4 D0dimetil amina	39
Gambar 4.11	Kurva TGA <i>Organoclay</i>	41
Gambar 4.12	Ilustrasi degradasi surfaktan pada <i>organoclay</i> karena kalsinasi	42
Gambar 4.13	Kurva adsorpsi 2,4 D-dimetil amina variasi konsentrasi.....	43
Gambar 4.14	Kurva perbandingan adsorpsi 2,4 D-dimetil amina OCT 1KTK dan bentonit alam	45
Gambar 4.15	Kurva adsorpsi 2,4 D-dimetil amina variasi waktu	46
Gambar 4.16	Grafik penentuan linearitas isoterm adsorpsi	47

DAFTAR LAMPIRAN

- Lampiran 1 FTIR Fraksi 2 Bentonit Tapanuli dan FTIR Na-MMT
- Lampiran 2 FTIR OCT 1 KTK dan FTIR OCT 1 KTK setelah adsorpsi 2,4 D-dimetil amina
- Lampiran 3 Puncak-puncak yang terdeteksi pada F2, Na-MMT, dan *Organoclay* melalui FTIR
- Lampiran 4 Data SEM Fraksi 2 dan data SEM Na-MMT
- Lampiran 5 Data SEM 1 KTK
- Lampiran 6 Kurva standar penentuan kapasitas tukar kation (KTK) dan kurva standar BPB + ODTMA-Br
- Lampiran 7 Kurva standar variasi konsentrasi 2,4 D-dimetil amina
- Lampiran 8 Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide (Yunfei Xi1, Wayde Martens, Hongping He and Ray L. Frost)

BAB I

PEDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Gulma merupakan salah satu kendala utama usaha tani di lahan pertanian. Gulma adalah tumbuhan yang kehadirannya tidak diinginkan pada lahan pertanian karena menurunkan hasil yang bisa dicapai oleh tanaman produksi. Gulma, yang merupakan pesaing tanaman dalam pemanfaatan unsur hara, air, dan ruang, ditaksir ada sekitar 120 jenis. Sebagian gulma juga menjadi tempat hidup dan tempat bernaung hama dan penyakit tanaman, serta menyumbat saluran air. Jenis gulma teki – tekian dan berdaun lebar umumnya ditemukan disekitar tanaman karet, teh, tebu, padi, kelapa sawit. Guna meningkatkan hasil produksi tanaman maka di gunakanlah pestisida atau jenis herbisida dalam pengendalian terhadap gulma tanaman.

Pestisida secara umum diartikan sebagai bahan kimia beracun yang digunakan untuk mengendalikan jasad pengganggu yang merugikan kepentingan manusia. Di bidang pertanian, penggunaan pestisida telah dirasakan manfaatnya untuk meningkatkan produksi. pestisida sangat diperlukan, terutama digunakan untuk melindungi tanaman dan hasil tanaman, ternak maupun ikan dari kerugian yang ditimbulkan oleh berbagai jasad pengganggu. Keyakinan tersebut, cenderung memicu penggunaan pestisida dari waktu ke waktu meningkat dengan pesat.

Indonesia merupakan negara agraria yang memungkinkan penggunaan pestisida semakin tinggi untuk mencukupi target produksi. Petani yang paling banyak menggunakan berbagai jenis pestisida ialah petani sayuran, petani tanaman pangan dan petani tanaman hortikultura buah-buahan. Selain banyak memberi manfaat dan keuntungan diantaranya, cepat menurunkan populasi jasad pengganggu tanaman dengan periode pengendalian yang lebih panjang, mudah dan praktis cara

penggunaannya, mudah diproduksi secara besar-besaran serta mudah diangkut dan disimpan. Manfaat yang lain, secara ekonomi penggunaan pestisida relatif

menguntungkan. Namun, bukan berarti penggunaan pestisida tidak menimbulkan dampak buruk.

Penggunaan pestisida disadari bahwa, khususnya pestisida sintetis, bahayanya semakin nyata yang berdampak kerugian berupa pestisida berpengaruh negatif terhadap kesehatan manusia, pestisida berpengaruh buruk terhadap kualitas lingkungan, dan pestisida dapat meningkatkan perkembangan populasi jasad pengganggu tanaman.

Bentuk salah satu solusi terhadap jenis limbah pestisida adalah dengan menggunakan metode aglomerisasi dilakukan dari limbah di pabrik pestisida, namun solusi itu umumnya di terapkan kurang efektif dan efisien karena penambahan zat untuk aglomerisasi juga menimbulkan pengaruh baru pada perairan.

Penelitian ini menawarkan solusi dari masalah diatas dengan menggunakan bentonit sebagai adsorben yang dimodifikasi. Bentonit tersusun atas mineral montmorilonit yang memiliki struktur lapisan kerangka oktahedral dan tetrahedral silika alumina yang bermuatan negatif dengan kation bervalensi satu atau dua sebagai penyeimbang muatan yang terletak di antara lapisan- lapisan kerangka oktahedral. Sehingga dengan struktur yang berlapis-lapis ini montmorilonit dapat dimanfaatkan sebagai adsorben. Sifat lain yang mendukung montmorilonit dapat dimanfaatkan sebagai bahan adsorben yaitu kemampuan mengembang dan mengerut.

Daya adsorpsi yang terdapat dalam bentonit terjadi karena adanya ruang pori-pori antar ikatan mineral lempung serta ketidakseimbangan antara muatan dalam ion-ionnya. Selain itu, montmorilonit yang merupakan komposisi dominan dari bentonit mempunyai struktur antar lapis dapat dimodifikasi sehingga dapat memperbaiki sifatnya serta pemanfaatan bentonit sebagai adsorben dapat diregenerasi.

Bentonit dapat dimanfaatkan sebagai adsorben limbah cair. Termasuk diantaranya polutan organik, misalnya toluena, fenol, katekol, dan lain-lain. Sedangkan uji terhadap polutan organik dari pestisida belum banyak dikembangkan. Beberapa adsorben tunggal kurang efektif dalam adsorpsi polutan organik. Adsorben bentonit berpenyangga surfaktan kationik merupakan aplikasi untuk meningkatkan kinerja adsorben tunggal. Surfaktan dapat digunakan untuk meremidiasi polutan dapat diterangkan melalui beberapa mekanisme, antar lain: pertukaran ion, interaksi elektrostatik dan kelarutan.

Surfaktan tersebut memiliki gugus kepala amina tersier yang bersifat polar dan gugus ekor berupa rantai hidrokarbon yang bersifat non polar.

Dari penelitian sebelumnya diketahui bahwa sistem adsorben bentonit berpenyangga surfaktan kationik menunjukkan bahwa adsorpsi polutan organik semakin meningkat dengan penggunaan surfaktan. Kemampuan adsorpsi dari adsorben meningkat dengan bertambahnya panjang rantai gugus hidrofobik surfaktan. Hal ini disebabkan gugus hidrofobik pada surfaktan bersifat non polar sehingga sesuai kaidah "*like dissolve like*" bahwa semakin panjang gugus hidrofobik surfaktan maka akan memiliki interaksi yang lebih besar dengan polutan organik dan semakin besar pula polutan organik yang teradsorpsi. Pada penelitian ini digunakan ODTMA-Br (*Octadecyltrimethyl ammonium bromide*) sebagai surfaktan. ODTMA-Br memiliki gugus kepala amina tersier yang terdiri dari 18 atom C ($-C_{18}H_{37}$), dimana rantai tersebut bersifat non polar.

Dalam studi awal yang telah dilakukan sebelumnya (Irwansyah, 2007), dengan menggunakan bentonit Tapanuli diketahui bahwa perbedaan orientasi surfaktan yang tercermin dari perbedaan jarak *basal spacing* antara bentonit alam dan bentonit komersial disebabkan oleh interaksi antara *clay* dengan surfaktan. Studi selanjutnya diketahui bahwa oktadesil trimetilammonium-bentonit (ODTMA-bentonit) memiliki *basal spacing* yang lebih besar dibandingkan dengan heksadesil trimetilammonium-bentonit (HDTMA-bentonit). Pada penelitian tersebut juga diketahui bahwa senyawa organik yang lebih nonpolar akan teradsorpsi lebih besar pada ODTMA-bentonit dibandingkan pada HDTMA-bentonit (Haryani, 2010).

Selanjutnya Oktaviani (2011) melakukan studi tentang kemampuan adsorpsi molekul fenol oleh montmorillonit (MMT), Na-montmorillonit (Na-MMT), dan ODTMA-bentonit (*organoclay*), diketahui bahwa *organoclay* yang terinterkalasi (ODTMA)⁺ memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih baik dibandingkan dengan montmorillonit (MMT) maupun Na-montmorillonit (Na-MMT). Ada pula dalam studi tersebut membahas tentang kemampuan *organoclay* 1 KTK; 2 KTK; dan 2,5 KTK dimana *organoclay* 1 KTK memiliki *basal spacing* yang lebih besar dan kemampuan adsorpsinya yang paling baik. Namun, dalam studi tersebut belum didapatkan kemampuan optimum *organoclay* 1 KTK dalam mengadsorpsi fenol yang di lanjutkan oleh rahman (2011)

mempelajari kemampuan optimum *organoclay* 1 KTK dalam mengadsorpsi fenol melalui variasi konsentrasi dan waktu optimum yang diperoleh konsentrasi optimasi pada dan waktu optimasi 12 jam. Dalam ranah pengembangan aplikasi modifikasi bentonit oleh surfaktan, maka penelitian melakukan uji terhadap senyawa persistan yang cenderung bersifat bahaya baik terhadap lingkungan maupun organisme makhluk hidup dalam hal ini adalah senyawa herbisida dengan bahan aktif 2,4 D - dimethylamina.

1.2 Perumusan Masalah

1. Belum ditetapkannya kemampuan *organoclay* Tapanuli dalam mengadsorpsi senyawa pestisida.
2. Belum ditentukannya konsentrasi optimum yang dibutuhkan *organoclay* Tapanuli dalam mengadsorpsi senyawa pestisida.
3. Belum ditentukannya waktu optimum yang dibutuhkan *organoclay* Tapanuli dalam mengadsorpsi senyawa pestisida.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan sebagai berikut:

1. Mensintesis *organoclay* melalui modifikasi surfaktan kationik, dari bahan dasar bentonit alam Tapanuli.
2. Menguji aplikasi adsorpsi *organoclay* terinterkalasi pada senyawa pestisida.
3. Mengetahui kemampuan optimum *organoclay* Tapanuli dalam mengadsorpsi senyawa pestisida melalui variasi konsentrasi.
4. Mengetahui waktu optimum untuk proses adsorpsi senyawa pestisida oleh *organoclay* Tapanuli melalui variasi waktu.
5. Mempelajari karakter *organoclay* Tapanuli sebelum dan sesudah mengadsorpsi senyawa pestisida.

1.4 Hipotesa

1. Kemampuan adsorpsi senyawa pestisida oleh bentonit dimungkinkan dengan adanya modifikasi menjadi *organoclay* yang telah memiliki sifat hidrofobik.
2. Dengan memvariasikan konsentrasi larutan senyawa pestisida, akan didapat kapasitas adsorpsi optimum *organoclay*.
3. Dengan memvariasikan waktu kesetimbangan, dapat mengoptimalkan waktu dan jumlah senyawa pestisida yang teradsorpsi pada *organoclay*.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kajian Pustaka dari Penelitian yang Sudah Dilakukan

Beberapa penelitian yang berkaitan dengan penelitian ini adalah:

- a. Bergaya, et al. 1997. Mempelajari Penentuan kapasitas kation menggunakan metode kompleks $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$, pertukaran kation dengan logam berat bersifat irreversible dan tidak bergantung pH. Kelebihan metode kompleks dibandingkan metode Kjeldahl adalah terjadinya reaksi tunggal yang lebih cepat dan komplit dalam pertukaran kationnya, logam berat ikut tergantikan dan kapasitas tukar kation yang dihasilkan lebih reproduibel dengan akurasi sekitar 10% untuk $\text{CEC} < 20 \text{ meq}/100 \text{ gram clay}$.
- b. Lizhong Zhu. et al. 1997. Mempelajari penyerapan beberapa polutan organik di perairan oleh organobentonit. Hasil penelitian tersebut dilakukan dengan 0,1 gram orgnobentonit dalam volume sampel 25 ml dan pada suhu kamar memperlihatkan daya adasopsi α - naphthylamine sebesar 45.2 mg/g sedangkan β - naphthylamine 51.2 mg/g.
- c. Y.H. Hsu, et al. 1999. Mempelajari studi adsorpsi 2,4-dichlorophenoxy propionic cid oleh organoclay dengan modifikasi surfaktan HDTMA-Br. Metode yang di gunakan adalah 0,021 gram adsorben dalam 50 ml dengan variasi konsentrasi larutan 0.04; 0.20; 0.40; 0.80 dan 1.60 mM 2,4-DP dengan waktu kesetimbangan 24 jam. Dan diperoleh optimasi adsorpsi pada konsentrasi 0,8 mM pada pH 3.
- d. He Hongpin, et al. 2004. Mempelajari pengaruh jumlah surfaktan dalam proses intekalasi montmorillonit dengan surfaktan HDTMA-Br melalui variasi KTK dengan studi IR. Variasi yang dilakukan (0,5 KTK), (0,7 KTK), (1,0 – 1,9 KTK) dan (2,2 – 5 KTK) memperlihatkan struktur surfaktan dalam interlayer cenderung membentuk lateral-monolayer, lateral-bilayer dan paraffin-monolayer dan paraffin-bilayer pada nilai KTK tertinggi.

- e. Yunfei Xi, et al. 2005. Mempelajari hasil analisa organoclay oleh surfaktan ODTMA-Br dan analisa dengan TGA. Ion Na^+ dari Na-MMT akan tergantikan ODTMA^+ dan membuat perubahan sifat dari hidrofilik menjadi hidrofobik. Substitusi ion Na^+ ini menghasilkan kenaikan nilai basal spacing dengan variasi 0.4; 0.6; 0.8; 1.0; 1.5; 2.0 dan 3.0 KTK diperoleh nilai d-spacing sebesar 11.7 menjadi 14.51, 17.71, 17.94, 19.72, 20.10, 20.14 dan 20.10 Å. Selain itu hasil analisa dengan TGA diperoleh jenis zat yang mengalami dekomposisi, antara lain desorpsi molekul air, dehidrasi, keluarnya surfaktan, hidroksilasi OH^- dari clay terlihat adanya perbedaan.
- f. A.Legrouri, et al. 2005. Mempelajari studi adsorpsi herbisida 2,4-dichloropnoxyacetate dari perairan [Zn-Al-Cl] layered double hydroxides (LDHs). Dari hasil studi memperlihatkan efektif menyerap 2,4-D pestisida dari larutan campuran hingga 98%. Konsentrasi optimasi di dapat pada 4 mmol dengan perbandingan 0,1 g $[\text{Zn}_2\text{-Al-Cl}]$ dalam 100 mL . larutan dengan variasi konsentrasi 0.08 – 4 mmol. Jenis isotherm yang di gambarkan adalah Langmuir isotherm.
- g. Endang Widjajanti Laksono. 2008. Mempelajari penggunaan adsorben zeolit dan bentonit pada zat pewarna tekstil. bentonit mengadsorp naftol lebih tinggi dibandingkan zeolite. Asam (H^+) pada permukaan bentonit dan zeolit merupakan situs aktif permukaan yang dapat mengikat naftol dan rhodamin B. Keasaman permukaan berpengaruh terhadap kemampuan adsorpsi. Kemampuan adsorpsi bentonit terhadap rhodamin B lebih besar dibanding naftol.
- h. Syuhada, et al. 2009. Mempelajari sifat dan karakter dari modifikasi bentonit (clay) menjadi organoclay dengan penambahan surfaktan rantai R terdiri dari C12, C14, C16 dan C18. Hasil penelitiannya menunjukkan beberapa hal di bawah ini dapat disimpulkan dari penelitian ini: (a) Rantai alkil yang lebih panjang dalam surfaktan akan menghasilkan stabilitas panas dan peningkatan d-spacing yang lebih baik. (b) Konsentrasi surfaktan sebesar 1 KTK sudah memberikan hasil yang optimal dalam pertukaran kation antara kation anorganik dari bentonit dengan kation organik dari surfaktan. (c) Konsentrasi

surfaktan yang berlebih akan menurunkan stabilitas panas dan mengurangi peningkatan d-spacing. (d) Waktu swelling (pengembangan) surfaktan yang optimal adalah 24 jam untuk menginitiate peningkatan d-spacing, agar surfaktan bisa masuk ke dalam bentonit. (e) Konsentrasi surfaktan 1 KTK dan waktu swelling 24 jam memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan konsentrasi surfaktan yang lebih tinggi dan waktu swelling yang lebih lama.

- i. Zackiyah, et al. 2010. Mempelajari kinetika interaksi kitosan-bentonit dan adsorpsi terhadap diazinon. Berdasarkan kajian kinetika adsorpsi diketahui bahwa adsorben kitosan-bentonit mempunyai kinerja yang lebih baik dalam mengadsorpsi diazinon dibandingkan dengan adsorben Histidin-bentonit dan Ca-bentonit tanpa modifikasi. laju adsorpsi diazinon terhadap adsorben kitosan-bentonit dan kesetimbangan adsorpsi $28,0 \times 10^{-3}$ menit⁻¹ dan 106 L/mol dengan variasi waktu 0; 5; 10; 20; 30; 60; 90; 120; 180; dan 240 menit. Namun daya adsorpsi masih terus meningkat samapai menit 240.
- j. Irwansyah. 2007. Mempelajari modifikasi Bentonit menjadi organoclay oleh surfaktan HDTMA-Br melalui metode ultrasonik. Bentonit alam memiliki kapasitas tukar kation lebih tinggi di bandingkan betonit komersial, selain itu perlakuan purifikasi bentonit akan mengakibatkan penurunan komposisi smectite.
- k. Haryani, 2010. Mempelajari perbandingan kemampuan adsorpsi bentonit Tapanuli dengan modifikasi surfaktan HDTMA-Br dan ODTMA-Br pada senyawa poluta organik seperti fenol, katekol, dan benzaldehid. Di peroleh modifikasi surfaktan ODTMA-Br 1 KTK lebih baik dibandingkan HDTMA-Br 1 KTK baik terhadap nilai *basal spacing* maupun daya adsorpsinya.
- l. Oktaviani, 2011. Mempelajari kemampuan adsorpsi bentonit Tapanuli dengan modifikasi surfaktan ODTMA-Br dalam mengadsorpsi fenol dengan variasi 1 KTK, 2 KTK, dan 2.5 KTK. Di peroleh optimasi adsorpsi fenol pada 1 KTK sebesar 32.68 mg/L pada konsentrasi 40 ppm.
- m. Rahman, 2012. Mempelajari daya adsorpsi organoclay Tapanuli oleh modifikasi surfaktan ODTMA-Br terhadap fenol dalam air dan limbah air

hasil demulsifikasi minyak bumi. Di peroleh optimasi adsorpsi sebesar 5,35 mg fenol/gram *organoclay* dengan waktu optimasi 12 jam.

2.2 Studi Literatur

Kandungan mineral banyak terdapat dalam kulit bumi atau permukaan tanah mencapai sekitar 45 % dengan unsur-unsur yang biasanya ditemukan dalam jumlah paling banyak adalah: O, Si, Al, Fe, C, Ca, K, Na dan Mg. Unsur utama ini banyak ditemukan dalam kerak bumi atau bahan sedimen. Komponen anorganik menempati lebih dari 90 % komponen padat dalam tanah. Sisanya ialah komponen organik. komponen anorganik ini memiliki sifat-sifat seperti struktur, ukuran, luas permukaan, dan karakter muatan yang sangat mempengaruhi reaksi-reaksi kinetik dan keseimbangan serta proses-proses kimia yang terjadi dalam tanah (wordpress.com/geologi-dasar).

Ciri khas dari senyawa jenis mineral adalah struktur kristalin yang berbeda satu dengan yang lainnya dan memberikan sifat dan karakter yang berbeda. Mineral primer yang umum dijumpai dalam tanah yaitu jenis kuarsa dan feldspar sedangkan mineral sekunder merupakan hasil pelapukan mineral primer yang telah mengalami perubahan struktur atau pengendapan kembali hasil pelapukan dari mineral primer tersebut. Mineral sekunder yang biasa terdapat dalam tanah yaitu mineral aluminosilikat (seperti kaolinit dan montmorilonit), senyawa oksida-oksida (contoh; gipsit, goetit, dan birnesit), bahan-bahan amorf (seperti imogolit dan allofan), mineral sulfur dan mineral karbonat. Mineral sekunder umumnya terdapat dalam fraksi lempung.

2.2.1 Mineral Lempung (*Clay*)

Lempung adalah bagian yang sering ditemukan dalam mineral alam. Lempung termasuk kedalam klasifikasi silosilikat yang mengandung persentase air yang terperangkap dalam lapisan-lapisan silikat cukup besar. Beberapa kegunaan *clay* diantaranya untuk bahan campuran semen, industri cat, industri makanan, industri kosmetik, campuran dengan polimer membentuk komposit dan penukar ion. Pengembangan aplikasi lempung terus di lakukan seperti sebagai adsorben dengan jenis

pengembangannya melalui modifikasi dalam mengadsorpsi jenis suatu senyawa tertentu. Lempung merupakan bahan alam yang mudah dan banyak ditemukan khususnya di Indonesia, sehingga dapat menekan biaya produksi dalam aplikasinya.

Karakteristik lempung baik secara kimia dan strukturnya yakni cenderung untuk membentuk kristal mikroskopik, daripada bentuk kristal submikroskopik (The Clay, 2010). Lempung dapat menyerap atau kehilangan air sehingga sifatnya melunak dan dapat dibentuk. Ketika air terserap ke dalam lapisan lempung, maka terjadi pengembangan pada lempung dikarenakan air mengisi ruang/spasi pada antar lapisan silikat yang kokoh.

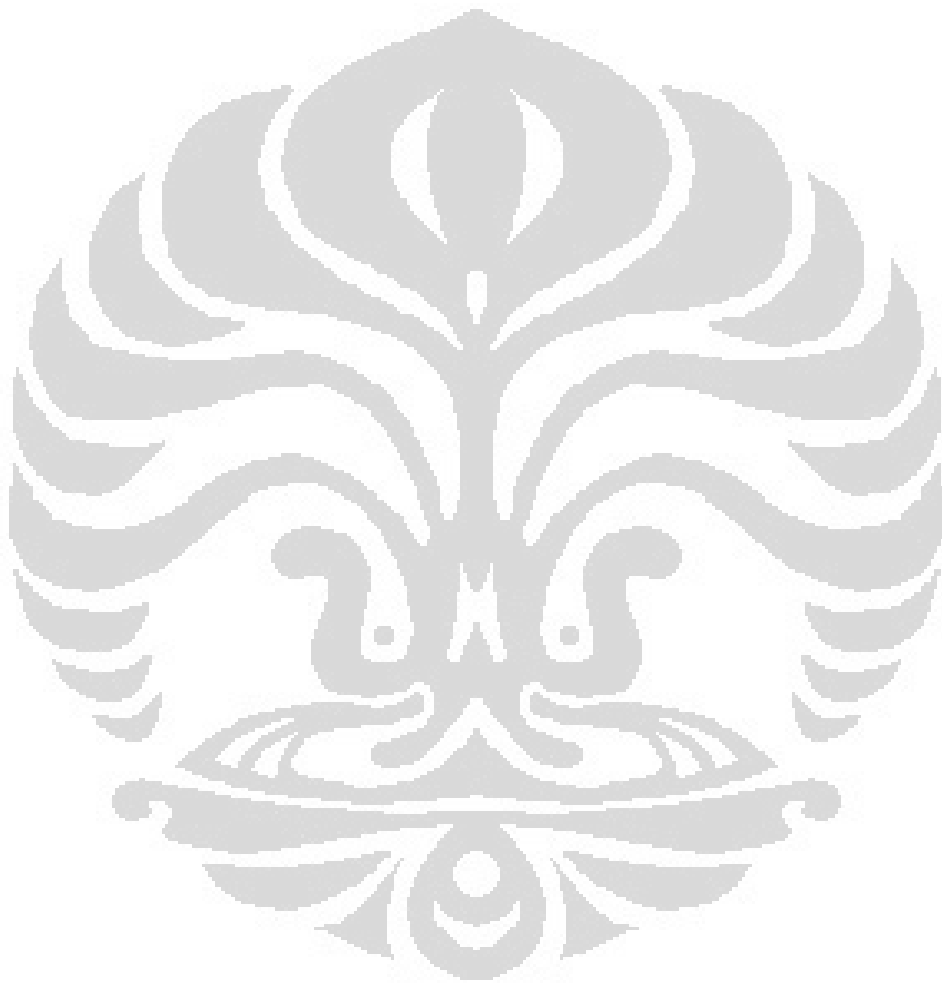
2.2.2 Bentonit

Bentonit mempunyai bentuk berupa partikel butiran halus berwarna kuning muda, putih dan abu-abu dengan massa jenis : 2,2 – 2,7 g/L dan massa molekul relatif sebesar 549,07 g/mol. Istilah bentonit digunakan untuk jenis lempung yang bersifat sangat plastis yang memiliki perbandingan TOT (2:1) dari struktur kerangka pirlosilikat, artinya struktur lembarannya disusun oleh dua lapisan tetrahedral (T) dan satu lapisan oktahedral (O). Bentonit yang terbentuk secara alami melalui reaksi hidrotermal dan pelapukan menyebabkan terdapatnya beragam komponen silika seperti monmorillonit. Bentonit termasuk kedalam kelompok oktahedral, kandungan utamanya yakni montmorillonit sekitar 80% dan sisanya antara lain kaolin, illite, gipsum, feldspar, gipsum, abu vulkanik, pasir kuarsa dan monmorillonite yang berada di antara dua lapisan tetrahedral.

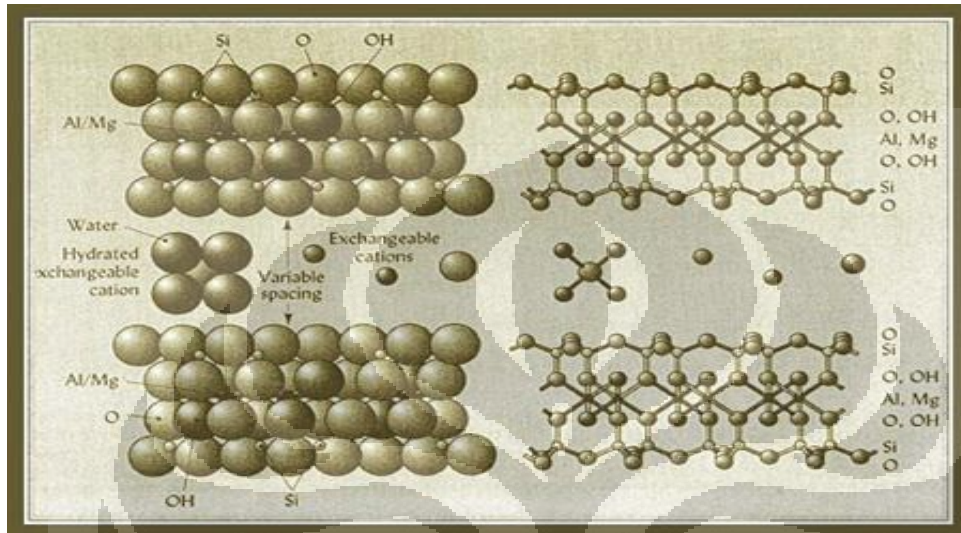
Berdasarkan daya *swelling*, bentonit dibagi menjadi 2 yaitu:

1) *Swelling* bentonit memiliki kemampuan mengembang pada lapisan interlayer. Pengembangan bentonit ini dapat terinterkalasi oleh senyawa lain yang ada dalam campuran. Daya pengembangan bentonit dikarenakan banyak kation Na^+ pada interlayer bentonit.

2) *Non-swelling* bentonit sering disebut juga Ca-bentonit karena posisi kation lebih banyak ditempati ion Ca^{2+} . Pada Ca-bentonit, antar lapisannya terikat lebih kuat sehingga kurang mengembang. Maka biasanya Ca-bentonit perlu digantikan kationnya dengan Na untuk mendapatkan daya *swelling* lebih besar.



tersubstitusi ke dalam lapisan oktahedral maka smektit menjadi dioktahedral dan trioktahedral. Sifat terpenting dari mineral smektit yaitu kemampuannya untuk mengadsorpsi air antar lapisan T-O-T. Kandungan utama smektit yakni montmorilonit, montmorilonit merupakan salah satu komponen silikat dari bentonit dengan daya swelling sampai beberapa kali.



Gambar 2.2 Struktur Smektit/Montmorilonit

[Sumber : <http://www.landfood.ubc.ca/soil200/components/mineral.htm>,]

2.2.4 Surfaktan

Surfaktan adalah suatu zat apabila terlarut dalam air akan mempunyai sifat adsorpsi pada permukaan/antarmuka pada sistem dan dapat merubah nilai energi bebas permukaan/antarmuka dari sistem tersebut. Untuk itu, surfaktan berfungsi menurunkan energi bebas antarmuka.

Secara kimia, surfaktan adalah molekul yang memiliki dua karakteristik yang berbeda (non polar dan polar) dalam suatu molekul yang sama. Oleh karena itu, molekul surfaktan mempunyai gugus hidrofil (suka air) dan gugus hidrofob (suka minyak). Secara simbolis, suatu molekul surfaktan dapat digambarkan sebagai satu kutub “kepala” yang bersifat polar (suka air) dan satu tanpa kutub “ekor” yang bersifat non polar atau benci air. Sehingga molekul surfaktan ini dikenal sebagai struktur ampifatik.

Gugus hidrofobik pada umumnya berupa hidrokarbon yang terdiri dari 8 sampai dengan 22 atom karbon, sedangkan gugus hidrofiliknya terdiri atas gugus karboksilat, sulfonat, sulfat, garam ammonium kuartener dan polioksitilen. Surfaktan pada permukaan polar akan berorientasi dengan gugus hidrofilik menghadap adsorben. Sebaliknya pada permukaan non polar gugus hidrofobik yang menghadap adsorben. (Myers,1999).

Pembagian jenis surfaktan meliputi ionik, kationik, non-ionik dan zwitterion. Hal ini berdasarkan sifat yang dipengaruhi gugus utamanya. Surfaktan kationik, yaitu jenis surfaktan dengan bagian permukaan aktifnya membawa muatan positif. Surfaktan kationik biasanya memiliki gugus fungsi amina, ammonium, heterosiklik seperti Oktadesil Trimetilammonium Bromida (ODTMA-Br) $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]^+ Br^-$.

Molekul surfaktan yang hidrofob pada umumnya merupakan suatu rantai hidrokarbon. Sedangkan kelompok hidrofil pada umumnya bersifat ion ataupun bukan ion. Bagian yang bersifat hidrofil akan berinteraksi dengan air, sebaliknya molekul yang hidrofob akan lebih suka berinteraksi dengan minyak atau lemak. Berdasarkan sifat hidrofiliknya surfaktan digolongkan menjadi 4 yaitu:

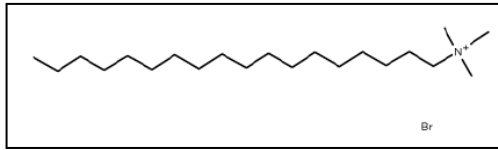
- anionik yaitu hidrofiliknya bermuatan negatif, seperti Na-stearat, $CH_3(CH_2)_{16}COO^- Na^+$
- kationik yaitu kepala hidrofil bermuatan positif, seperti Dodesiltrimetil ammonium bromide, $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)_3^+ Br^-$.
- non ionik yaitu kepala hidrofilik polar tetapi muatannya tidak penuh, seperti polioksitilen laurel eter, $C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_8H$.
- amphoterik yaitu molekul mempunyai potensial positif dan negatif dan muatannya tergantung pH medium, seperti Dodesil betain, $CH_3(CH_2)_{11}NHCH_2CH_2COOH$.

2.2.4.1 Surfaktan Oktadesil Trimetilammonium Bromida (ODTMA-Br)

Salah satu terapan lanjut dari bentonit adalah gabungannya dengan surfaktan. Surfaktan merupakan molekul organik larut dalam air, yang memiliki sifat hidrofilik dan hidrofobik sekaligus. Beberapa jenis surfaktan yang dikembangkan terutama gabungannya dengan bentonit dengan sistem adsorben. Surfaktan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Octadecyltrimethyl ammonium bromide* (ODTMA-Br).

Surfaktan ini memiliki gugus kepala amina tersier yang bersifat polar dan gugus ekor berupa rantai hidrokarbon yang bersifat nonpolar. Semakin panjang rantai hidrokarbon maka akan semakin bersifat non polar, sehingga akan mampu mengikat lebih banyak zat pencemar yang bersifat non polar.

Pada penelitian ini digunakan surfaktan kationik yaitu Oktadesil Trimetilamonium Bromida (ODTMA-Br) sebagai penginterkalasi bentonit. Nama lain dari surfaktan ini yakni 1-Oktadekanaminium, N,N,N-trimetil-,bromida (1:1). Molekul ini memiliki rumus $C_{21}H_{46}NBr$ dengan berat molekul 392,52 g/mol dengan formula molekulnya $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]^+Br^-$. Berupa serbuk putih, larut dalam alkohol dan air panas serta berfungsi untuk sterilisasi, pengemulsi, penghalus. (Aldric)



Gambar 2.3 Oktadesil Trimetilamonium Bromida (ODTMA-Br)

2.2.5 *Organoclay*

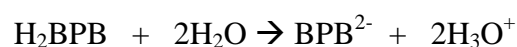
Penelitian sistem adsorben bersurfaktan dilakukan orang untuk menjawab ketidakpuasan hasil kinerja adsorben tunggal yang diterapkan dalam pengolahan limbah cair. Alasan mengapa surfaktan dapat digunakan untuk meremediasi polutan dapat diterangkan dengan beberapa mekanisme seperti pertukaran ion, interaksi elektrostatik dan kelarutan.

Organoclay dibuat dengan memodifikasi bentonit dengan amina kuarterner dari surfaktan. Nitrogen pada amina kuarterner tersebut bersifat hidrofilik dengan muatan positif. Maka dari itu kation natrium ataupun kalsium yang ada dalam bentonit tertukar dengan muatan positif surfaktan. Bahkan jenis kation lain juga akan tergantikan seperti Fe (Begaya, 1997) Panjang rantai surfaktan yang biasa digunakan yaitu 12-18 atom karbon. Setelah sekitar 30% permukaan *clay* terlapisi surfaktan, maka muatannya menjadi hidrofobik dan organofilik (*Organoclay*, 2010). Sedangkan kation Na atau Ca membentuk garam dengan ion bromida dari surfaktan. Sehingga *organoclay* yang dihasilkan netral muatannya. *Clay* dapat berfungsi sebagai resin penukar kation.

2.2.6 Penentuan Konsentrasi ODTMA – Br dengan Metoda Brom Phenol Blue (BPB)

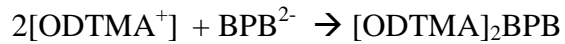
Metode Bromophenol Blue digunakan untuk penentuan konsentrasi surfaktan

kationik dalam larutan dan diukur dengan menggunakan Spektrofotometer Visible pada panjang gelombang 605 nm. Bromophenol blue merupakan salah satu jenis indikator asam, karena jika dilarutkan dalam air akan menghasilkan H⁺. Bromophenol blue pada pH 8 akan membentuk muatan negatif BPB²⁻, dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



BPB²⁻ ini dapat membentuk kompleks dengan surfaktan kationik. Persamaan

reaksi yang terjadi dari pembentukan kompleks BPB²⁻ dengan ODTMA – Br adalah:

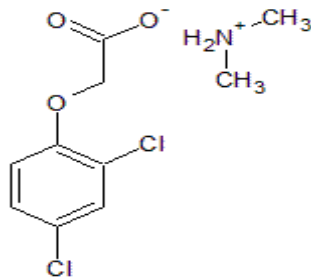


Kompleks [ODTMA]₂BPB lebih larut dalam pelarut kloroform dibandingkan pelarut air, sehingga dengan mengekstraksi [ODTMA]₂BPB menggunakan kloroform, [HDTMA]₂BPB akan terlarut dalam kloroform sedangkan anion-anion yang lain tetap berada dalam fasa air. Kompleks [ODTMA]₂BPB yang terbentuk dalam fasa kloroform tersebut kemudian diukur intensitasnya dengan Spektrofotometer Visible.

2.2.7 Herbisida (2,4 D – dimethyl amina)

Kandungan dalam herbisida ini adalah Senyawa 2,4-D dimethyl amina 60.6 % , air 39.4 %. 2,4 D – dimethyl amina adalah bahan aktif dari herbisida jenis selektif purna tumbuh yang umumnya dipakai untuk masalah gulma. Herbisida selektif ini membasmi gulma dan tidak mempengaruhi pertumbuhan tanaman umumnya membasmi gulma berdaun lebar dan teki. Bahan aktif ini umumnya di gunakan pada gulma karet, teh, tebu, padi, kelapa sawit.

Sifat fisik dan kimia dari bahan aktif ini antara lain: berwarna coklat pekat dengan bau menyengat. Sampel ini kenal dengan nama dagang DMA6, diproduksi oleh PT. Dow Agro Science, Jakarta Selatan dan terdapat 68 pabrik pestisida di Indonesia memproduksi senyawa jenis ini (Direktorat Pupuk Dan Pestisida Kementrian Pertanian Republik Indonesia, 2011). Kandungan : 2,4-D dimetil amina 865 gr/L setara: 720g/L 2,4-D. Dengan Rumus kimia: C₈H₆Cl₂O₃·C₂H₇N dan berat molekul: 266.5 g/mol. Bahan ini larut dalam pelarut air karena di buat dalam bentuk garamnya berada pada pH 7-9. Informasi sifat toxic diantaranya: Oral: LD₅₀=1260 mg/k, kulit dan mata: LD₅₀ >2000 mg/kg dan pernafasan LC₅₀ (24 jam) >1.5 mg/l. Sedangkan pengaruh terhadap ekosistem lingkungan, berpotensi bersifat sebagai limbah organik perairan yang merusak beberapa organisme perairan dengan LC50 (48jam), EC50 = 100 mg/l dan pada beberapa mikroorganisme tertentu seperti *Selenastrum capricornutum* 33.2 mg/l (MSDS & *National Pesticides Information Center*).



Gambar 2.4 Herbisida 2,4 D amina

2.2.8 Adsorpsi

Adsorpsi diartikan sebagai proses penyerapan suatu molekul senyawa tertentu oleh permukaan zat padat atau zat cair. Adsorbat adalah zat yang diadsorpsi dan adsorben adalah zat yang mengadsorpsi. Pada proses ini terjadi ikatan yang kuat antara permukaan adsorben dengan partikel-partikel adsorbat. Molekul adsorbat yang bergerak karena pengocokan, suatu saat akan menyentuh permukaan adsorben. Akibat gaya tarik menarik tersebut, sebagian partikel-partikel adsorbat terikat atau teradsorpsi pada permukaan adsorben. Hal ini akan terjadi sampai terjadi kesetimbangan antara kecepatan adsorpsi dan kecepatan desorpsi (lepasnya partikel-partikel adsorbat dari permukaan adsorben).

Daya adsorpsi dipengaruhi oleh faktor-faktor seperti:

- a) Ukuran partikel, yang berhubungan dengan luas permukaan. Semakin luas permukaan adsorben maka makin besar daya adsorpsi.
- b) Kepolaran adsorben.
- c) Volume pori dan ukuran pori, untuk mendapatkan adsorben yang dapat mengadsorpsi molekul spesifik.
- d) Jenis adsorbat
 - Molekul nonpolar memiliki kemampuan tarik menarik terhadap adsorben nonpolar.
 - Struktur molekul adsorbat
- e) Konsentrasi Adsorbat.
- f) Temperatur, pemanasan atau pengaktifan adsorben akan meningkatkan daya serap adsorben terhadap adsorbat karena pori-pori adsorben lebih terbuka. Pemanasan

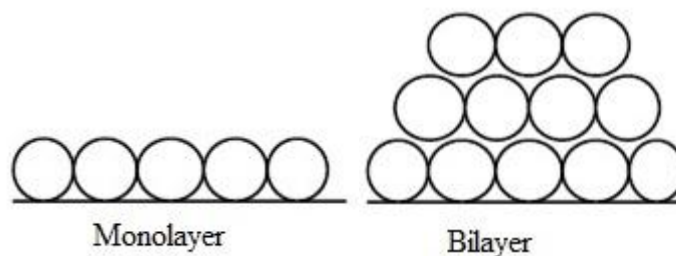
yang terlalu tinggi menyebabkan rusaknya adsorben sehingga kemampuan penyerapannya menurun.

- h) Kecepatan pengadukan, bila pengadukan terlalu lambat maka proses adsorpsi berlangsung lambat pula, tetapi bila pengadukan terlalu cepat kemungkinan struktur adsorben cepat rusak, sehingga proses adsorpsi kurang optimal.

2.2.9 Isoterm Adsorpsi

Adsorpsi merupakan peristiwa terakumulasinya molekul – molekul dari suatu senyawa pada permukaan atau antarmuka akibat dari adanya ketidakseimbangan gaya-gaya pada permukaan tersebut. Zat yang teradsorpsi disebut sebagai adsorbat dan zat yang mengadsorpsi disebut sebagai adsorben. Pada proses adsorpsi, terjadi penurunan energi bebas permukaan dan penurunan entropi. Penurunan energi bebas permukaan tersebut akan berubah menjadi panas adsorpsi. Oleh karena itu, peristiwa adsorpsi selalu disertai dengan pelepasan panas. Bila didefinisikan, panas adsorpsi adalah panas yang dilepaskan bila satu mol gas diadsorpsi pada permukaan adsorben. Secara termodinamika, hubungan energi bebas, entropi dan entalpi pada proses adsorpsi.

Adsorpsi dapat diklasifikasikan ke dalam dua jenis, yaitu adsorpsi kimia dan adsorpsi fisika, bergantung pada sifat ikatan pada permukaan. Adsorpsi kimia terjadi karena terbentuknya ikatan kimia antara permukaan molekul adsorbat dan molekul adsorben. Ikatan yang umumnya terjadi pada adsorpsi kimia adalah ikatan kovalen, yang sangat sulit untuk dilepaskan. Bentuk lapisan pada adsorpsi kimia biasanya merupakan monolayer. Pada adsorpsi fisika, gaya yang berperan adalah gaya Van der Waals. Ikatan yang terjadi antara molekul adsorbat dengan permukaan adsorben sangat lemah sehingga prosesnya bersifat reversibel. Lapisan yang terbentuk pada permukaan adsorben dapat berbentuk monolayer ataupun bilayer.



Gambar 2.5 struktur lapisan permukaan adsorben

2.2.9.1 Isoterm Adsorpsi Langmuir

Isoterm adsorpsi Langmuir didasarkan atas beberapa asumsi, yaitu (a) adsorpsi hanya terjadi membentuk lapisan tunggal (monolayer), (b) panas adsorpsi tidak tergantung pada penutupan permukaan, dan (c) semua situs dan permukaannya bersifat homogen. Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat diturunkan secara teoritis berdasarkan kecepatan adsorpsi dan desorpsi pada kesetimbangan.

Persamaan isoterm adsorpsi Langmuir dapat dituliskan sebagai berikut:

$$q_m = \frac{q_e K C_e}{1 + K C_e}$$

q_m merupakan konsentrasi adsorbat teradsorpsi dalam setiap gram adsorben, C_e adalah konsentrasi kesetimbangan adsorben setelah adsorpsi, K adalah konstanta dan q_e adalah konsentrasi teradsorpsi pada saat terbentuk monolayer.

2.2.9.2 Isoterm Adsorpsi Freundlich

Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich didasarkan atas terbentuknya lapisan monolayer dari molekul-molekul adsorbat pada permukaan adsorben. Namun pada adsorpsi Freundlich situs-situs aktif pada permukaan adsorben bersifat heterogen.

Persamaan isoterm adsorpsi Freundlich dapat dituliskan sebagai berikut.

$$x/m = K C^{1/n}$$

x adalah berat zat teradsorpsi, m Berat zat adsorben, C konsentrasi adsorbat pada kesetimbangan adsorpsi, K dan $1/n$ adalah suatu tetapan yang menyatakan keheterogenan pusat-pusat aktif permukaannya.

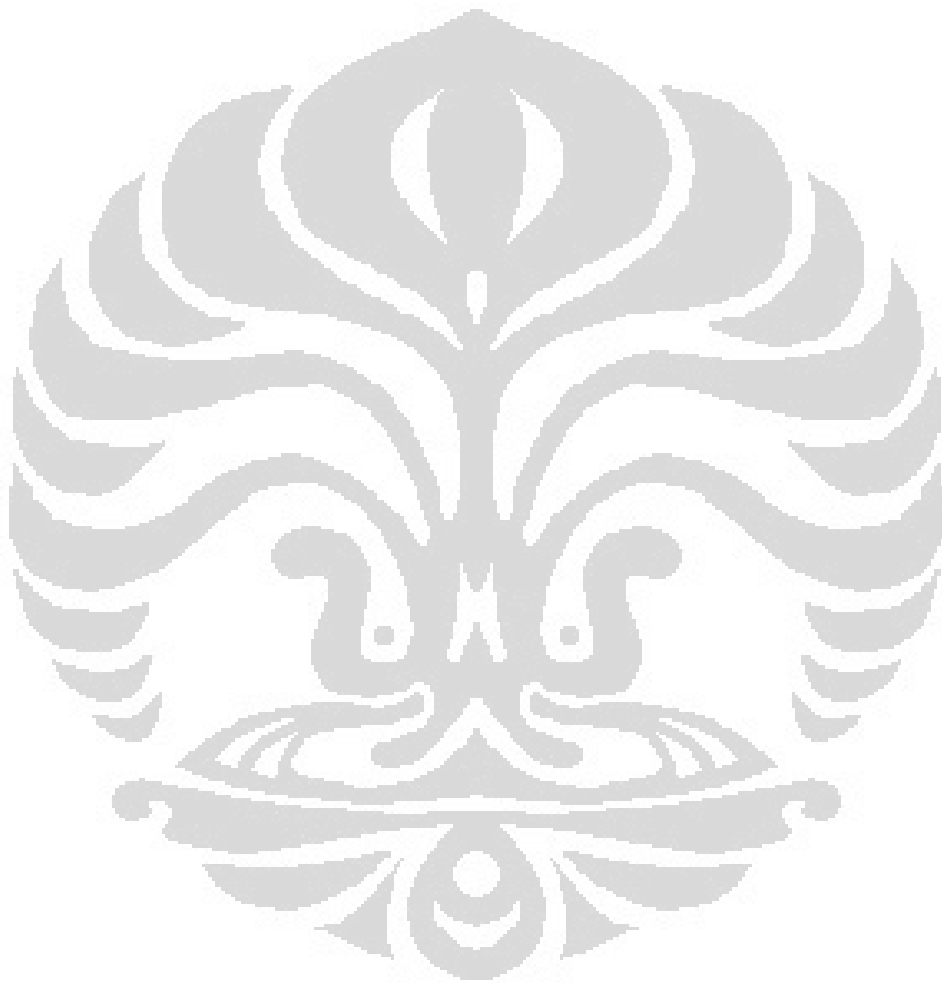
2.2.8 Karakterisasi

2.2.8.1 Spektroskopi Inframerah (FT-IR)

Instrument FTIR menggunakan sumber radiasi dalam kisaran inframerah (bilangan gelombang = 4000-400 cm^{-1}). FT-IR banyak digunakan untuk mengidentifikasi bahan kimia baik yang organik

maupun anorganik. Radiasi dalam kisaran energi ini sesuai dengan kisaran frekuensi vibrasi rentangan (*stretching*) dan vibrasi tekuk (*bending*) ikatan kovalen dalam kebanyakan molekul. Sinar inframerah yang diabsorpsi oleh molekul akan diubah menjadi energi vibrasi molekul. Bila molekul menyerap radiasi inframerah, energi yang diserap menyebabkan kenaikan amplitudo vibrasi atom-atom yang saling berikatan. Panjang gelombang eksak absorpsi oleh suatu tipe tertentu ikatan, bergantung pada jenis vibrasi ikatan tersebut. Oleh karena itu tipe ikatan yang berbeda (C-H, C-C, C-O dll) menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang berbeda yang dikenal sebagai sidik jari molekul.

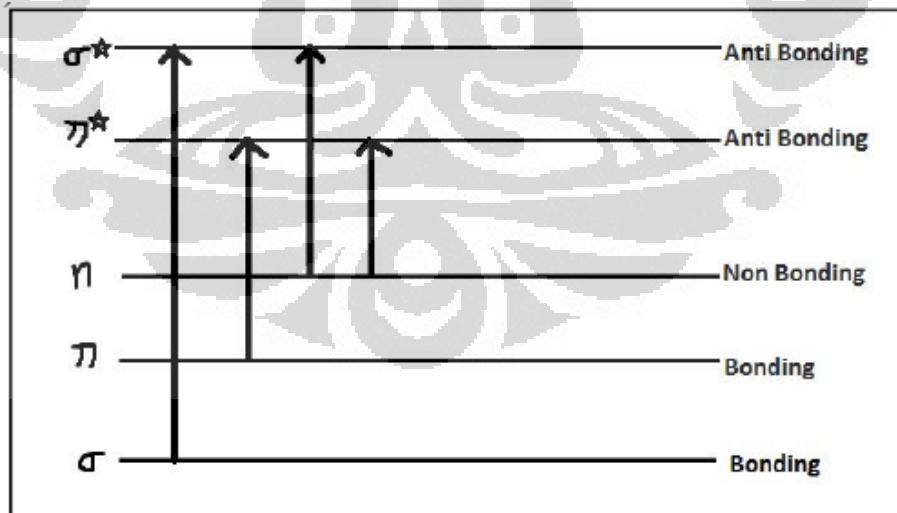
Secara kualitatif, FT-IR mengidentifikasi gugus fungsional dalam molekul tersebut. Panjang gelombang cahaya yang diserap ialah sesuai karakter ikatan kimia yang dapat dilihat spektrum khasnya. Biasanya pada senyawa anorganik, spektra yang muncul lebih simpel. Seperti halnya spektra Si-CH₃, Si-O-Si, Si-C, dan lain-lain. Penggunaannya untuk analisis kuantitatif dihitung dalam hubungan antara spektrum absorpsi dan konsentrasi biasanya untuk pengukuran jumlah silika dalam industri. FT-IR juga dapat digunakan sebagai metode semikuantitatif dengan membandingkan intensitas dan luas area pada peak tertentu yang menunjukkan adanya suatu gugus fungsi. Instrument FTIR terdiri sumber cahaya (*Nerst glower* atau *Globar*), monokromator, detektor, dan sistem pengolah data (komputer). Spektum yang dihasilkan merekam panjang gelombang atau frekuensi versus % T.



melalui ciri khas puncak yang muncul pada posisi 2 theta, seperti pada clay, keramik, dan lain-lain. Bahkan dapat juga mendeterminasi jumlah kuantitas beberapa fasa yang diuji dengan mengalkulasikan rasio puncak, determinasi bentuk kristal dengan mempelajari kesimetrian puncak.

2.2.8.3 Spektrofotometer UV/ Visibel

Suatu molekul dapat menyerap radiasi dalam daerah UV-Vis karena mengandung elektron yang dapat tereksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi. Energi radiasi yang mengeksitasi elektron tersebut berbanding terbalik dengan panjang gelombang. Elektron dalam suatu ikatan kovalen tunggal terikat dengan kuat, dan diperlukan radiasi berenergi tinggi atau panjang gelombang pendek, untuk eksitasinya. Elektron pada ikatan tunggal bereksitasi dari $\sigma - \sigma^*$. Sedangkan elektron dalam ikatan rangkap dua dan tiga memiliki elektron π , yang dapat dieksitasikan ke tingkat σ^* . Energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi $\pi - \pi^*$ lebih kecil dibandingkan $\sigma - \sigma$ karena ikatan π lebih lemah dibandingkan dengan ikatan σ sehingga panjang gelombang yang dibutuhkan lebih panjang. Sedangkan molekul yang mempunyai elektron non bonding (n) dapat tereksitasi ke tingkat π^* maupun σ^* .



Gambar 2.6 Tingkat energi molekul

Spektrum UV-Vis pada umumnya diambil dari larutan berwarna. Apabila radiasi atau cahaya putih dilewatkan melalui larutan berwarna maka radiasi dengan panjang gelombang tertentu akan diserap (absorpsi) secara selektif sedangkan yang lainnya akan diteruskan (transmisi). Absorbansi suatu larutan dapat diukur dengan UV-Vis spektrofotometer. Alat ini mengukur intensitas dari cahaya yang melewati sebuah sampel (I), dan membandingkannya dengan intensitas cahaya sebelum melalui sampel (I_0). Rasio I/I_0 disebut dengan transmittan, dan biasanya diekspresikan sebagai persentase. Pengukuran dengan spektrofotometer UV-Vis dapat menghasilkan informasi berupa absorbansi larutan. Absorbansi (A) dari suatu larutan merupakan logaritma dari $1/T$, dengan T adalah transmittan, yaitu perbandingan antara intensitas sinar yang diteruskan dengan intensitas sinar datang. Secara matematis, $T = I/I_0$, dengan I_0 adalah intensitas sinar datang dan I adalah intensitas sinar yang diteruskan. Hubungan antara absorbansi dan konsentrasi dapat dinyatakan dengan Hukum Lambert-Beer. Salah satu syarat hukum Lambert-Beer yaitu sinar yang dipakai harus monokromatik. Hukum Lambert- Beer: $A = \epsilon \cdot b \cdot C$

2.2.8.4 Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS)

Untuk teknik analisis EDS digunakan untuk karakterisasi secara kimia suatu specimen dalam konteks mikroanalisis. Alat ini dapat menghasilkan data analisis kualitatif dan semi kuantitatif dengan melihat presentase jumlah komposisi kandungan dari suatu unsur dan dibandingkan dengan unsur yang lain maupun unsur yang sama namun pada kondisi berbeda. SEM-EDS memungkinkan kita mengidentifikasi fasa dan kimiawi pada material yang tidak diketahui. Determinasi intra dan interfasa distribusi elemen dengan pemetaan sinar-X, dapat mendeterminasi kristal yang cacat atau rusak, propagasi arah kerusakan kristal serta mengetahui kontaminan. (rtiintl.com 2010). Dalam penelitian ini tidak dilakukan uji karakterisasi EDS dan menggunakan hasil karakterisasi dari (Oktaviani, 2011) karena menggunakan bentonit yang sama, yaitu dari Tapanuli.

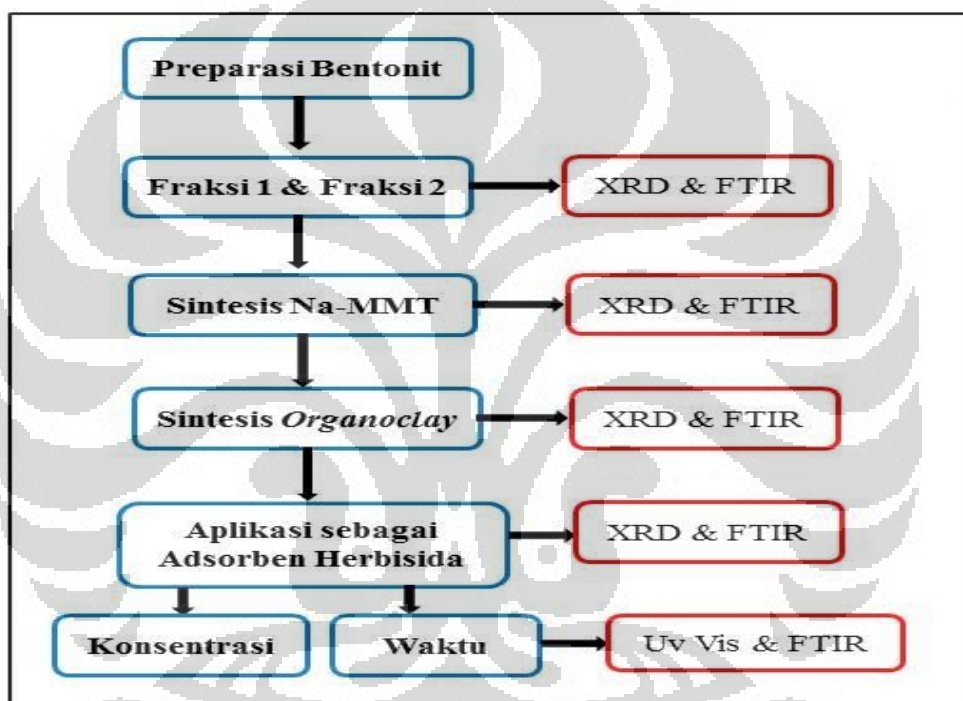
BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Lokasi dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Penelitian Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia, Kampus UI Depok.

3.2 Diagram Alir Penelitian



3.3 Alat dan Bahan

3.3.1 Alat-alat yang digunakan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: gelas beker, labu ukur, gelas ukur, pipet volumetri, pipet tetes, batang pengaduk, botol semprot, bulb, tabung reaksi, mortar, neraca analitik, oven, sonikator, ayakan mesh, *magnetic stirrer*.

3.3.2 Alat Uji

Alat uji yang digunakan untuk karakterisasi organoclay ialah spektrofotometer UV-Vis, spektrofotometer FT-IR, Difraksi sinar-X (XRD), Termogravimetri Analisis (TGA).

3.3.2 Bahan-bahan yang digunakan

- Bentonit Alam Tapanuli
- Akudemin & Akuabides
- Herbisida (2,4 D – di methyl amina 865 gr/L)
- AgNO_3
- Brom Phenol Blue
- Etilendiamin (EDA)
- Tembaga (II) Sulfat (CuSO_4)
- Oktadesil Trimetilammonium Bromida (ODTMA-Br)

3.4 Bagan Kerja

3.4.1 Preparasi Bentonit

Serbuk bentonit digerus dan dipanaskan di dalam oven pada suhu 105°C selama 2 jam.

Suspensi bentonit 1:10 dengan akuades distirer 30 menit, lalu diamkan 2 jam untuk dapat fraksi 2 (montmorillonite).

3.4.2 Sintesis Na-Montmorillonite

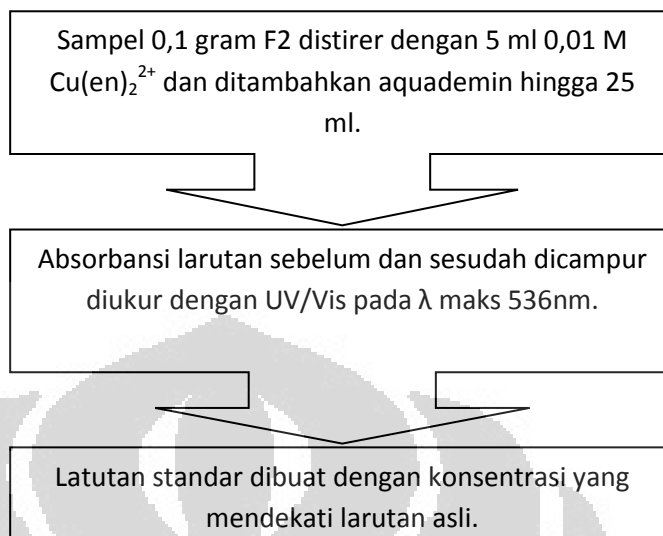
20 gram montmorillonite didispersikan ke dalam 600 ml NaCl 1 M.

Suspensi distirer selama 6 jam, lalu campuran didekantasi.

Endapan dicuci dengan aquademin. Filtrat diuji dengan AgNO_3 1M sampai tidak terbentuk AgCl .

Endapan dikeringkan di dalam oven pada suhu 105°C .

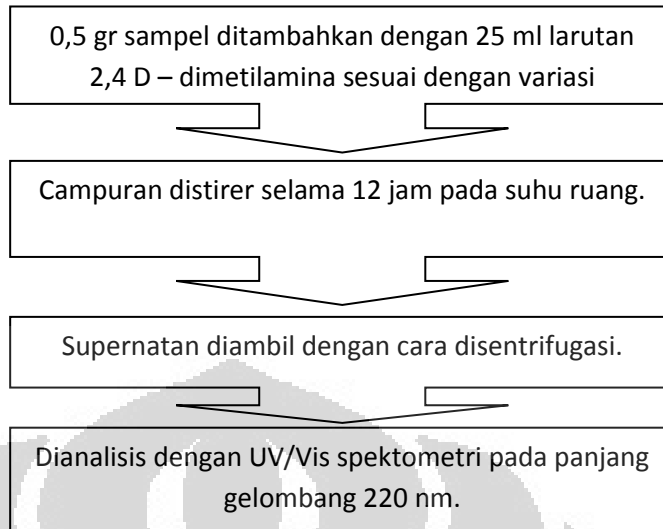
3.4.3 Kapasitas Tukar Kation



3.4.4 Sintesis *Organoclay*



3.4.5 Aplikasi Sebagai Adsorben 2,4 D – dimetil amina



3.5 Prosedur kerja

3.5.1 Preparasi Bentonit

Memaskan serbuk bentonit pada suhu 105 °C selama 2 jam. Kemudian bentonit yang sudah dikeringkan dikarakterisasi dengan dan XRD FT-IR.

3.5.2 Fraksinasi Sedimentasi Bentonit

Sebanyak 50 gram bentonit dimasukkan ke dalam gelas beker dan ditambahkan 1 Liter akuademin. Campuran tersebut diaduk dengan stirrer selama 30 menit kemudian didiamkan selama 5 menit. Endapan yang terbentuk dipisahkan dengan dekantasi. Endapan ini disebut sebagai fraksi satu (F1). Suspensi sisa fraksi satu didiamkan kembali selama 30 menit. Endapan yang didapat ialah fraksi dua (F2). Endapan dari fraksi dua lalu dikeringkan dalam oven dengan suhu 105 °C sampai kering lalu di karakterisasi XRD dan FT-IR. Hasil karakterisasi XRD ditentukan fraksi yang akan dibuat Na-MMT dengan melihat kandungan monmorillonit dan kuarsa dengan metode semi kuantitatif melalui perbandingan puncak tertinggi pada hasil grafik XRD.

3.5.3 Sintesis Na-Bentonit

Sebanyak 30 gram bentonit fraksi dua disuspensikan ke dalam 900 mL larutan NaCl 1 M. Pengadukan suspensi dengan stirrer selama 6 jam. Campuran didekantasi dan diambil endapannya. Endapan tersebut didispersikan kembali dengan 600 mL NaCl 1 M.

Dilakukan pengadukan dengan stirrer kembali selama 6 jam, lalu endapan didekantasi. Endapan dicuci dengan akuademin beberapa kali. Filtrat diuji dengan menambahkan AgNO_3 1 M beberapa tetes sampai yakin tidak terbentuk endapan putih AgCl . Setelah dilakukan pencucian, endapan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C . Endapan digerus dan diayak hingga berukuran 100 mesh. Na-bentonit yang diperoleh di karakterisasi dengan XRD dan FT-IR.

3.5.4 Penentuan Kapasitas Tukar Kation (KTK)

Larutan $0.05\text{ M Cu(EDA)}_2^{2+}$ dibuat dengan mencampurkan larutan CuSO_4 1M dan larutan etilendiamin 1 M dengan perbandingan stoikiometri (1:2). Sebanyak 0.1 gram bentonit disuspensikan dengan 5 mL larutan kompleks Cu(EDA)_2^{2+} dan akuademin 20 mL. Kemudian suspensi diaduk dengan stirrer. Absorbansi larutan sebelum dan setelah dicampur diukur dengan spektrofotometer UV/Vis pada λ maks 536 nm. Dibuat larutan standar yang mendekati absorbansi filtrat larutan kompleks setelah distirrer.

3.5.5 Sintesis *Organoclay* Dengan Surfaktan ODTMA-Br Sebagai Penginterkalasi

Sebanyak 4 gram Na-bentonit didispersikan dalam 40 mL akuademin dan dilakukan pengadukan selama 10 jam. Melarutkan ODTMABr dalam 60 mL akuades dengan nilai 1 KTK. ODTMA-Br yang sudah siap ditambahkan ke dalam suspensi secara perlahan-lahan pada suhu suspensi 60°C tetes demi tetes. Lalu campuran diultrasonik pada suhu 60°C selama 30 menit. Suspensi didekantasi, endapan dicuci beberapa kali dengan akuademin sampai tidak ada endapan pada penambahan AgNO_3 sehingga tidak ada ion bromida yang tersisa dalam larutan. Larutan disentrifugasi dan endapan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C sampai kering. Hasil *organoclay* yang didapat diuji dengan XRD, FT-IR, dan TGA.

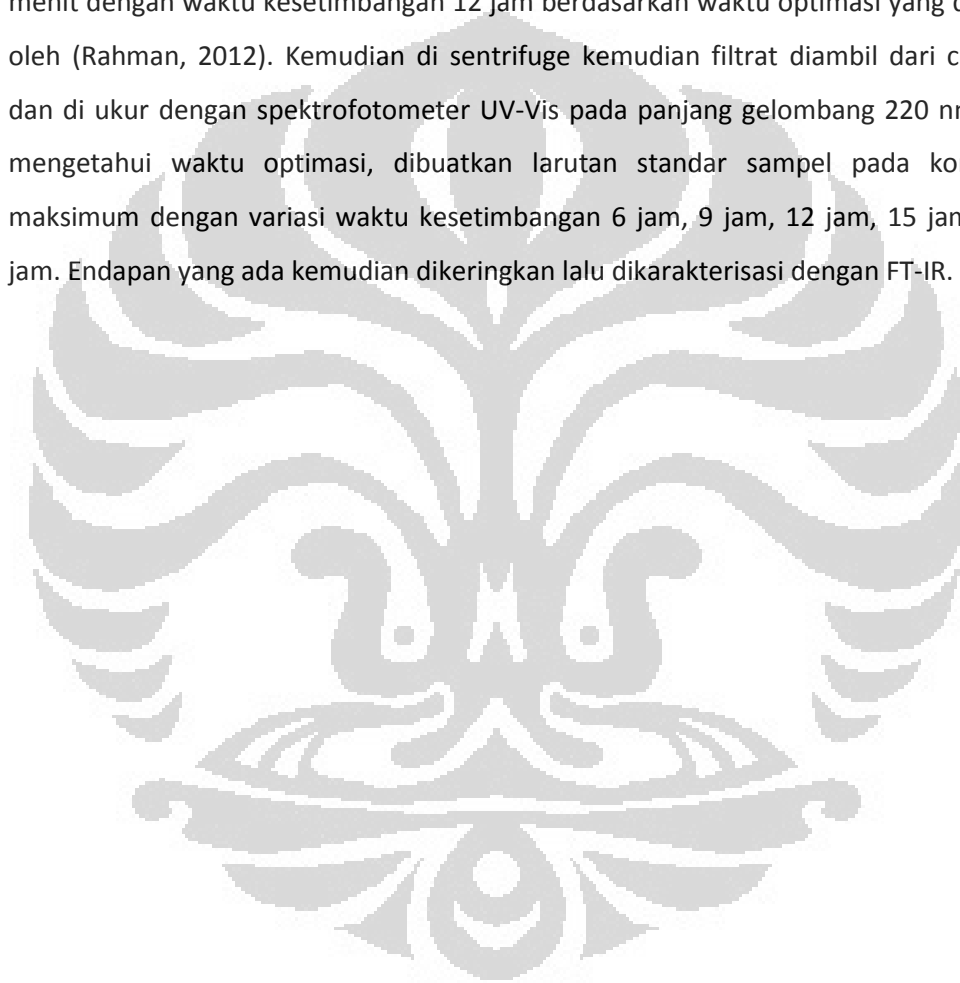
3.5.6 Uji adsorpsi surfaktan Metode Bromophenol Blue

Filtrat hasil sisa sintesis *organoclay* dilakukan pengujian untuk melihat jumlah surfaktan yang tersisa. Sebanyak 4 mL ODTMA – Br ditambahkan ke dalam 4 mL BPB 5×10^{-4} M. Campuran diatur menjadi pH 8,0 menggunakan buffer fosfat 0,1 M. Selanjutnya campuran diatur menjadi 10 mL dengan menambahkan akuabides dalam labu ukur 10

ml. Sebanyak 5 mL campuran ditambahkan 5 mL kloroform, dan diekstraksi selama 15 – 20 menit. Fasa Kloroform yang mengandung kompleks $[\text{ODTMA}]_2\text{BPB}$ diukur absorbansi setiap konsentrasi pada panjang gelombang maksimum 605 nm.

3.6.7 Aplikasi *Organoclay* Sebagai Adsorben

Organoclay sebanyak 0,5 gram didispersikan ke dalam 25 mL larutan 2,4 D-dimetil amina dengan konsentrasi 10 – 100 ppm. Untuk setiap campuran di stirrer selama 30 menit dengan waktu kesetimbangan 12 jam berdasarkan waktu optimasi yang diperoleh oleh (Rahman, 2012). Kemudian di sentrifuge kemudian filtrat diambil dari campuran dan di ukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 220 nm. Untuk mengetahui waktu optimasi, dibuatkan larutan standar sampel pada konsentrasi maksimum dengan variasi waktu kesetimbangan 6 jam, 9 jam, 12 jam, 15 jam dan 18 jam. Endapan yang ada kemudian dikeringkan lalu dikarakterisasi dengan FT-IR.



BAB 4 PEMBAHASAN

4.1 Preparasi Bentonit

Bentonit asal Tapanuli, Sumatera Utara dilakukan preparasi dengan penggerusan agar ukuran partikel menjadi ukuran yang lebih kecil, sehingga luas permukaannya menjadi lebih besar. Kemudian bentonit diaktivasi dengan cara dikeringkan di dalam oven pada suhu 105°C dan untuk menghilangkan molekul air yang masih tersisa. Kandungan mineral pada bentonit terdiri dari beberapa mineral seperti kuarsa, pirofosit, kaolinit dengan kandungan utama mineral utama smektit (montmorillonit) dengan kadar 85 – 95%, bersifat plastis dan koloidal tinggi.

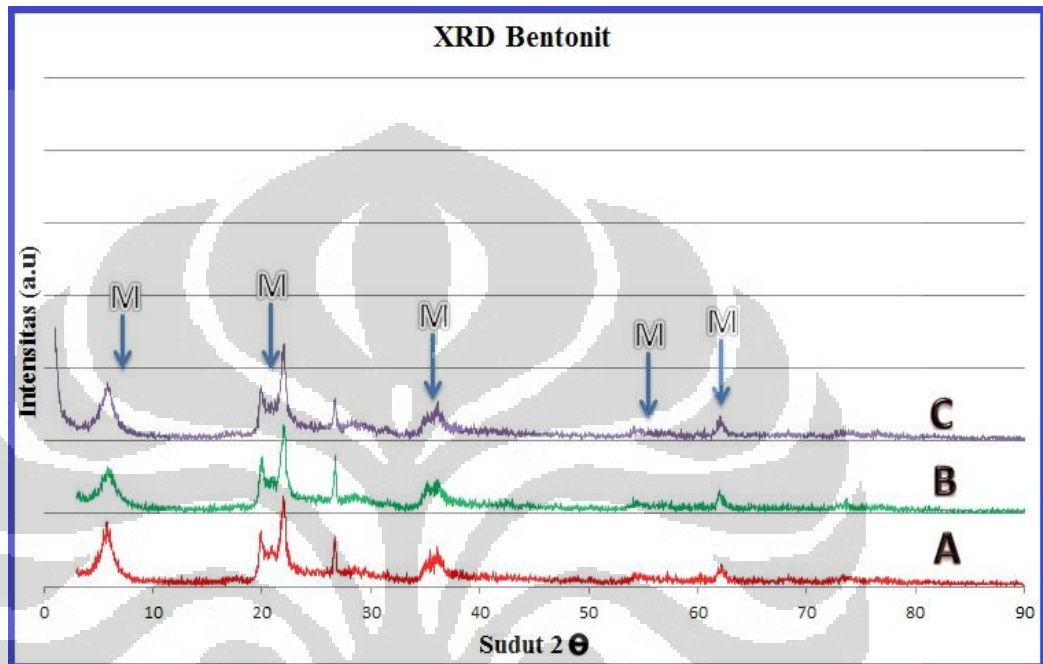
Untuk mengetahui komponen bentonit yang memiliki kandungan montmorillonit paling tinggi dilakukan fraksinasi, hal ini juga bertujuan untuk menghilangkan pengotor – pengotor yang masih tercampur akan memisah berdasarkan berat dari masa jenis dengan teknik dekantasi. Jenis senyawa yang memiliki berat jenis lebih besar akan mengendap lebih cepat di bagian bawah sebagai Fraksi satu dan yang masih berada di lapisan atas sebagai Fraksi dua, seperti ilustrasi gambar 4.1.



Gambar 4.1 Tahapan fraksinasi. Fraksi satu telah mengendap, sedangkan fraksi dua masih membentuk suspensi.

Dari hasil yang diperoleh lalu dilakukan karakterisasi fraksi awal bentonit, fraksi satu dan fraksi dua dengan XRD untuk mengetahui pada komponen yang memiliki kandungan monmorillonit lebih tinggi dengan teknik semikuantitatif, yaitu membandingkan intensitas puncak monmorillonit dengan puncak monmorillonit tertinggi yang berdasarkan data based. Dari perhitungan prosentase dari masing – masing fraksi diperoleh fraksi dua memiliki kandungan monmorillonit tertinggi. Fraksi

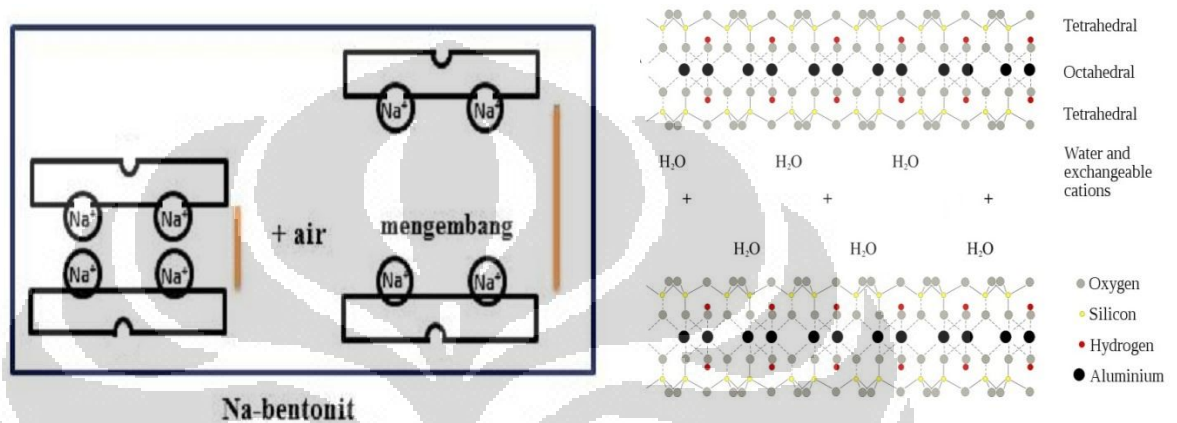
dua adalah komponen yang berada pada lapisan atas dengan kandungan monmorillonit tertinggi atau dengan jumlah pengotor lebih sedikit, hal ini dimungkinkan komponen pengotor lebih cepat mengendap berada pada lapisan bawah. Montmorillonit yang lebih lama mengendap adanya interaksi yang terjadi antara lapisan silikat dengan molekul air lebih kuat.



Gambar 4.2 XRD fraksi. A adalah fraksi bentonit awal, B bentonit fraksi satu, dan C bentonit fraksi dua.

Gambar 4.2 memperlihatkan ciri khas puncak monmorillonit, dan dari perbandingan puncak monmorillonit terhadap puncak tertinggi dari fraksi awal, fraksi 1, dan fraksi dua dapat ditentukan fraksi yang akan disintesis menjadi Na-MMT. Tahap selanjutnya adalah sintesis Na-Monmorillonit (Na-MMT) dari fraksi dua bentonit. Pembentukan Na-MMT bertujuan untuk menyeragamkan kation - kation penyeimbang dengan memasukkan ion Na^+ ke daerah antara interlayer bentonit fraksi dua. Ion Na^+ memiliki energi ionisasi yang besar dan kemampuan interaksi yang kuat dengan molekul H_2O di dalam air sehingga memiliki kemampuan mengembang. Selain itu Na-bentonit bersifat lebih mengembang dibandingkan Ca-bentonit, karena ion Na^+ yang berada di permukaan bentonit akan berasosiasi dengan daerah yang mengalami defisiensi muatan positif pada salah satu lembar saja, sehingga di antara lembaran akan terpisah cukup jauh dan memungkinkan interaksi dengan air lebih banyak.

Hal ini dimanfaatkan dalam aplikasi sebagai penukar kation dalam penentuan Kapasitas Tukar Kation (KTK) dari kation – kation yang berada dalam daerah interlayer bentonit. Penyeragaman kation Na^+ di antara interlayer akan meningkatkan daya *swelling* bentonit tersebut, sehingga akan mempermudah dalam proses penyisipan atau interkalasi surfaktan seperti diilustrasikan oleh Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Gambar Na-bentonit

[Sumber: www.aneyefortexas.wordpress.com/colors-of-bentonite/ 17 Mei 2012]

4.2 Penentuan Kapasitas Tukar Kation

Setelah tahap penyeragaman kation Na^+ pada interlayer bentonit fraksi dua, dilakukan penentuan kapasitas tukar kation. Penentuan kapasitas kation menggunakan metode kompleks $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$. Pertukaran kation dengan logam berat bersifat satu arah dan tidak bergantung pH. Kelebihan metode ini dalam menentukan kapasitas tukar kation dibandingkan metode Kjeldahl adalah terjadinya reaksi tunggal yang lebih cepat dan komplit dalam pertukaran kationnya. Selain itu, logam berat pun ikut tergantung dan kapasitas tukar kation yang dihasilkan lebih reproduibel dengan akurasi sekitar 10% untuk $\text{CEC} < 20 \text{ meq}/100 \text{ gram clay}$. Pemilihan $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ sebagai senyawa kompleks yang dipilih karena terkait dengan kestabilannya, ditinjau dari kestabilan atom pusat maupun jenis ligan, Bergaya (1997). Kompleks yang terbentuk cenderung stabil disebabkan juga ligan etilendiamin adalah ligan bidentat yang dapat membentuk kompleks siklik 5 yang lebih stabil dibanding jenis ligan monodentat.

Pada penelitian ini, uji deteksi adanya senyawa kompleks $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ dilakukan dengan menggunakan pengukuran spektrofotometer visible. Dengan menghitung kompleks tembaga amin yang bersisa, maka dapat diketahui jumlah kompleks tembaga amin yang masuk ke dalam lapisan interlayer bentonit menggantikan kation – kation penyeimbang di dalam. Perhitungan dilakukan dengan menghubungkan kurva antara konsentrasi dan absorbansi.

Tabel 4.1 Tabel konsentrasi larutan $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ dalam penentuan KTK

Konsentrasi sebelum (mmol/gram)	Konsentrasi sesudah (mmol/gram)	Konsentrasi yang diserap (mmol/gram)	Nilai KTK (mek/100 gram clay)
2,2273	0,8592	1,3681	68,5

Keterangan: $\lambda = 536\text{nm}$; volume = 25 ml ; massa Na-MMT = 0,1 gram

Berdasarkan kurva antara konsentrasi dan absorbansi dari larutan kompleks tembaga amin, diperoleh persamaan $y = 26,197 x + 0,0133$. Dengan menggunakan persamaan tersebut, maka dapat ditentukan nilai konsentrasi dari kompleks tembaga amin yang bersisa. Dengan melakukan perhitungan, didapat nilai KTK Na-MMT sebesar 68,5 (mek/100gram). Perhitungan tercantum pada Lampiran 4.

4.3 Sintesis *Organoclay*

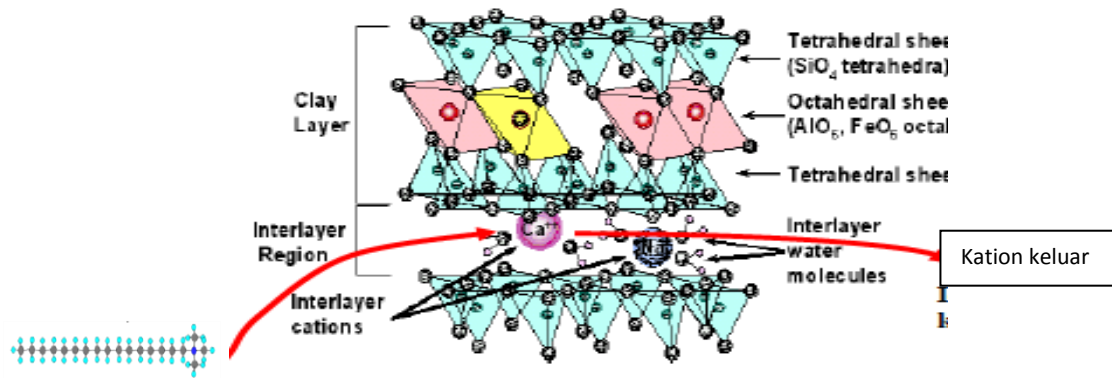
Nilai KTK yang telah diperoleh digunakan untuk menentukan jumlah surfaktan yang akan diinterkalasikan ke dalam Na-MMT. Pada penelitian ini, jenis surfaktan yang digunakan adalah surfaktan kationik yang memiliki rantai alkil panjang C-18, yaitu Oktadesil Trimetilammonium Bromida (ODTMA-Br). Interkalasi adalah suatu penyisipan suatu spesies pada ruang antarlapis dari padatan dengan tetap mempertahankan struktur berlapisnya. Atom-atom atau molekul-molekul yang akan disisipkan disebut sebagai interkalan, sedangkan yang merupakan tempat yang akan dimasuki atom-atom atau molekul-molekul disebut sebagai interkalat. Metode ini akan memperbesar pori material, karena interkalan akan mendorong lapisan lebih membuka antar lapisan sehingga mengembang.

Adanya rantai alkil yang lebih panjang pada surfaktan akan menghasilkan *organoclay* dengan stabilitas termal dan peningkatan *basal spacing* yang lebih baik, Konsentrasi penambahan surfaktan 1 KTK memberikan hasil yang optimal dalam pertukaran kation anorganik dengan kation organik dari surfaktan, penambahan konsentrasi surfaktan yang terlalu berlebih akan menurunkan stabilitas dan mengurangi peningkatan *basal spacing* interlayer dari *organoclay* (Syuhada, et al. 2009).

Penambahan surfaktan ke dalam larutan suspensi Na-MMT dan air haruslah secara perlahan dan dalam jumlah sedikit demi sedikit agar tidak terjadi agregat. Bilangan agregasi menyatakan jumlah molekul yang berada dalam micel. Suspensi *organoclay* perlu di ultrasonik selama 30 menit dengan pengaturan suhu sekitar 60 °C untuk memecah agregat. Pada proses sintesis *organoclay* ini, suhu suspensi diatur pada suhu 60 °C agar surfaktan dapat terinterkalsi secara maksimal karena konformasi *gauche* pada rantai alkil akan memudahkan orientasi penataan rantai ekor surfaktan.

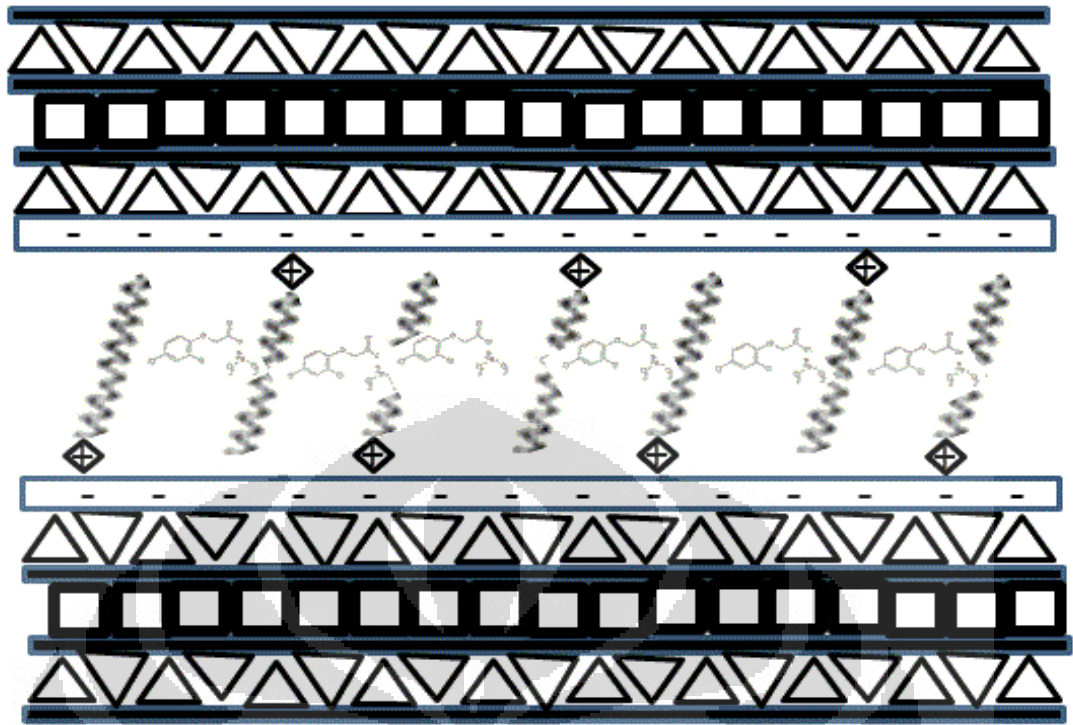
Adanya muatan negatif pada permukaan bentonit, menyebabkan kation-kation pada daerah interlayer tertarik oleh partikel *clay* secara elektrostatis. Kation-kation ini kemungkinan dapat dipertukarkan dengan kation-kation yang berasal dari surfaktan. Penginterkalasian surfaktan ini akan mempengaruhi nilai *basal spacing* interlayer. *Basal spacing* dari bentonit ini diharapkan meningkat, sebanding dengan nilai KTK yang digunakan.

Mekanisme interkalasi dapat dikategorikan dari jenis pertukaran kation, muatan pada bentonit negatif sedangkan muatan positif antara kation inorganik penyeimbang muatan pada lapisan interlayer bentonit seperti Na⁺ dan Ca²⁺ digantikan oleh kation organik ammonium kwartener dari surfaktan(ODTMA-Br). Masuknya surfaktan dalam hal ini berperan sebagai pilar yang akan membuka lapisan-lapisan pada bentonit dan akan memberikan karakteristik sifat yang berbeda dari sebelumnya, yaitu lebih bersifat hidrofobik yang disebabkan adanya alkil rantai panjang dari surfaktan di antara lapisan – lapisan tersebut.



Gambar 4.4 Mekanisme pertukaran kation dengan surfaktan
 [Sumber: Diana, 2010 (Referensi: Permasari, 2003, modifikasi)]

Gambar 4.4 menjelaskan proses pergantian kation anorganik penyeimbang digantikan oleh kation organik dari jenis ammonium kwartener pada lapisan interlayer bentonit. Preparasi surfaktan menjadi penting karena akan mempengaruhi struktur yang akan masuk ke dalam lapisan layer bentonit. Hal ini berdasarkan nilai CMC. Untuk mengharapkan hasil seperti pada ilustrasi struktur surfaktan lateral bilayer pada interlayer bentonit maka penambahan konsentrasi surfaktan haruslah lebih kecil dari nilai CMC. Hal ini dilakukan dengan cara penambahan jumlah surfaktan ke dalam suspensi Bentonit secara perlahan tetes demi tetes dan dengan diaduk pada suhu 60 °C bertujuan agar masuknya surfaktan dalam bentuk *unimers*, yaitu proses masuknya dalam bentuk 1 molekul surfaktan seperti pada ilustrasi gambar 4.5.



Gambar 4.5 Ilustrasi adsorpsi 2,4 D-dimetil amina oleh *organoclay*.

Masuknya surfaktan membuat sifat bentonit berubah dari hidrofilik menjadi hidrofobik yang disebabkan adanya rantai karbon dari surfaktan yang ikut masuk ke dalam lapisan layer bentonit. Hal ini meningkat *basal spacing*, sehingga memungkinkan masuknya molekul – molekul organik yang bersifat nonpolar dan cenderung lebih besar.

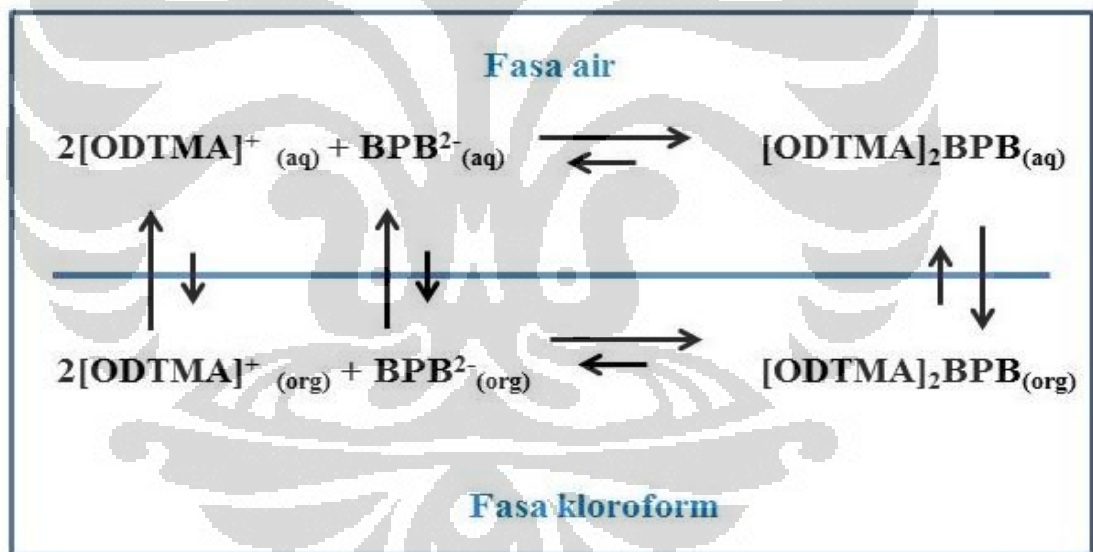
Dengan meningkatnya rapat pengemasan surfaktan orientasi rantai alkil berubah dari paralel menjadi susunan dengan sudut tertentu terhadap permukaan silikat. Berdasarkan laporan Yunfei Xi (2005)¹ dan Hongping He (2005)⁴⁸, terdapat tiga lingkungan molekular surfaktan kationik, yaitu :

1. Kation surfaktan yang menginterkalasi *clay* melalui pertukaran kation dan terikat pada permukaan *clay* akibat interaksi elektrostatik.
2. Surfaktan (kation atau molekul) yang teradsorpsi secara fisika pada permukaan eksternal *clay* (*external surface*).
3. Molekul surfaktan yang teradsorpsi di dalam permukaan *clay* (*internal surface*).

Organoclay hasil preparasi ini kemudian dikarakterisasi lebih lanjut untuk memperoleh informasi pengaruh interkalasi surfaktan pada karakter dan sifat yang terbentuk.

4.4 Adsorpsi surfaktan ODTMA-Br (filtrat) metoda BPB

Jumlah surfaktan maksimum untuk nilai 1 KTK dapat dihitung dengan menggunakan metoda kompleks $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$, untuk mengetahui apakah semua surfaktan masuk ke dalam lapisan interlayer bentonit di lakukan uji kadar surfaktan pada filtrat dengan metoda BPB. Pertama yang dilakukan adalah melakukan kalibrasi konsentrasi ODTMA^+ standar dengan metode BPB. Metode BPB dilakukan berdasarkan pembentukan kompleks $[\text{ODTMA}]_2\text{BPB}$ yang lebih larut dalam pelarut organik daripada pelarut air. Kompleks $[\text{ODTMA}]_2\text{BPB}$ yang terekstraksi ke dalam kloroform diukur dengan spektrofotometer UV – Vis. Pada pH 8, H_2BPB dari Bromophenol Blue akan menghasilkan proton dan terbentuk spesi anion BPB^{2-} . Anion ini dapat membentuk kompleks dengan surfaktan kationik ODTMA^+ . Skema pembentukan kompleks yang terekstraksi dalam pelarut kloroform dapat dilihat pada Gambar 4.7.



Gambar 4.6 Skema kesetimbangan kompleks $[\text{ODTMA}]_2\text{BPB}$.

Kompleks $[\text{ODTMA}]_2\text{BPB}$ yang larut dalam pelarut kloroform diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV –Vis. Panjang gelombang maksimum yang diperoleh untuk kompleks $[\text{ODTMA}]_2\text{BPB}$ adalah 605 nm^{-1} .

Dari Kurva kalibrasi diperoleh persamaan $y = 2553,1x - 0,0575$ tingkat kelinearan adalah 0,9902. Dari filtrat sisa sintesis organoclay ditambahkan BPB, lalu ukur dengan UV –Vis dan hasilnya terlihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Tabel konsentrasi larutan [ODTMA]₂BPB

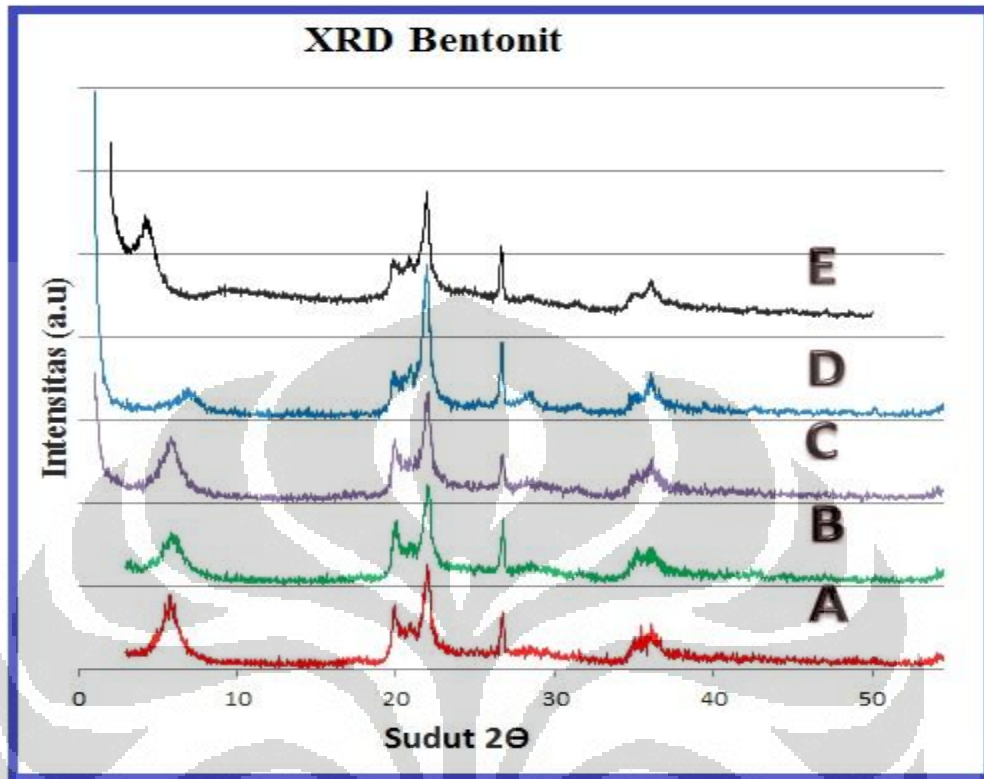
Konsentrasi awal ODTMA-Br	Kadar filtrat ODTMA-Br	Gram ODTMA-Br masuk ke bentonit	% adsorpsi ODTMA-Br
0,53775 gram	0,000053 gram	0,537697 gram	99%)

Diperoleh persentase adsorpsi surfaktan ODTMA-Br ke dalam lapisan interlayer mencapai 99% menggantikan kation anorganik sebagai ion penyeimbang muatan lapisan bentonit.



4.5 Karakterisasi

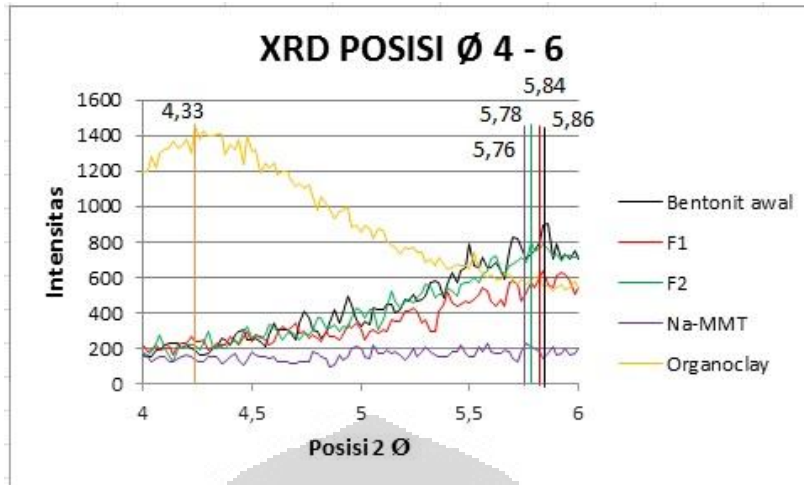
4.5.1 X-ray Diffraction (X-RD)



Gambar 4.7 XRD fraksi bentonit. A adalah fraksi awal, B fraksi 1, C fraksi 2, D fraksi Na-MMT, dan E adalah organoclay

Gambar 4.7 menunjukkan pola difraksi bentonit Tapanuli, Fraksi 1, dan Fraksi 2, Fraksi Na-MMT, dan organoclay. Berdasarkan gambar pada A-C, muncul puncak-puncak khas bentonit, yaitu pada sudut $2\theta = 6; 19; 26$ dan 36 yang menunjukkan ciri khas dari mineral monmorillonit. Selain itu, puncak kuarsa terdeteksi pada $2\theta = 21$. Hal ini menunjukkan adanya pengotor berupa kuarsa pada bentonit Tapanuli, Fraksi 1 dan Fraksi 2.

Pada penelitian ini, digunakan surfaktan ODTMABr untuk mensintesis *organoclay*. Hal ini dikarenakan pada studi sebelumnya yang dilakukan oleh Diana (2010), didapatkan ODTMABr memiliki nilai *d-spacing* yang lebih besar daripada HDTMA-Br pada nilai KTK yang sama.



Gambar 4.8 Pola difraktogram dari bentonit dan *organoclay*

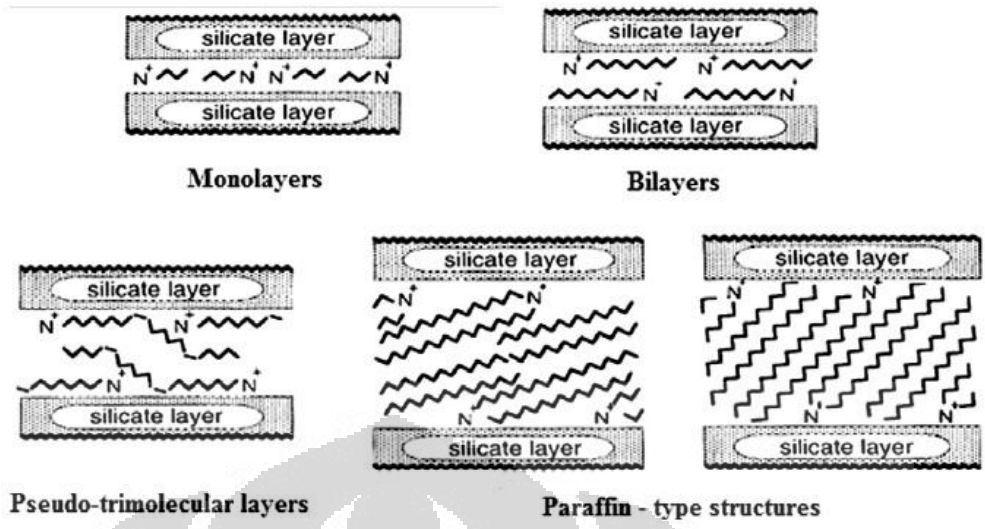
Hasil karakterisasi XRD pada bentonit dan *organoclay* 1 KTK menunjukkan adanya pergeseran pada posisi $2\theta = 4 - 6$. Dari posisi 2θ ini, lalu dapat ditentukan besarnya nilai *basal spacing* dengan menggunakan rumus:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

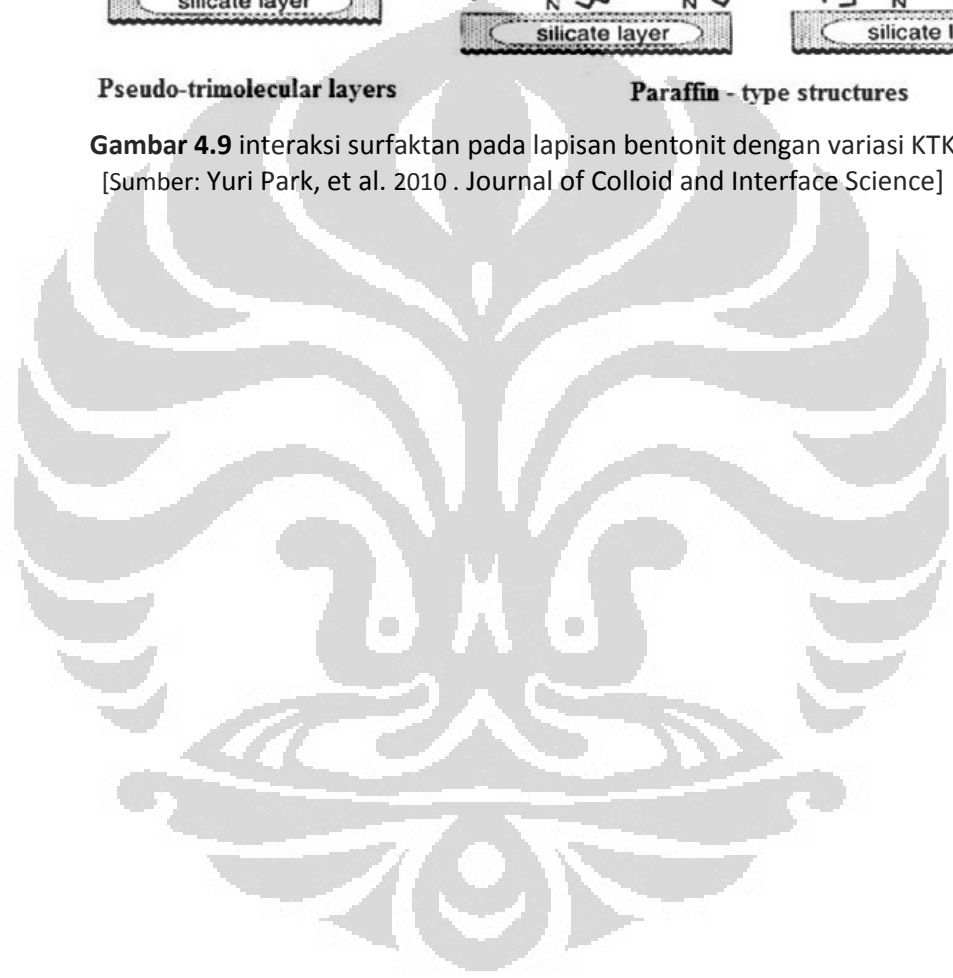
Tabel 4.3 Besar nilai *d-spacing* bentonit dan *organoclay*

Sampel	2 theta	Basal Spacing (Å)
Bentonit awal	5.86	15,08902
F1	5.84	15,14056
F2	5.78	15,29714
Na-MMT	5.76	15,35007
1 KTK	4.33	20,21778

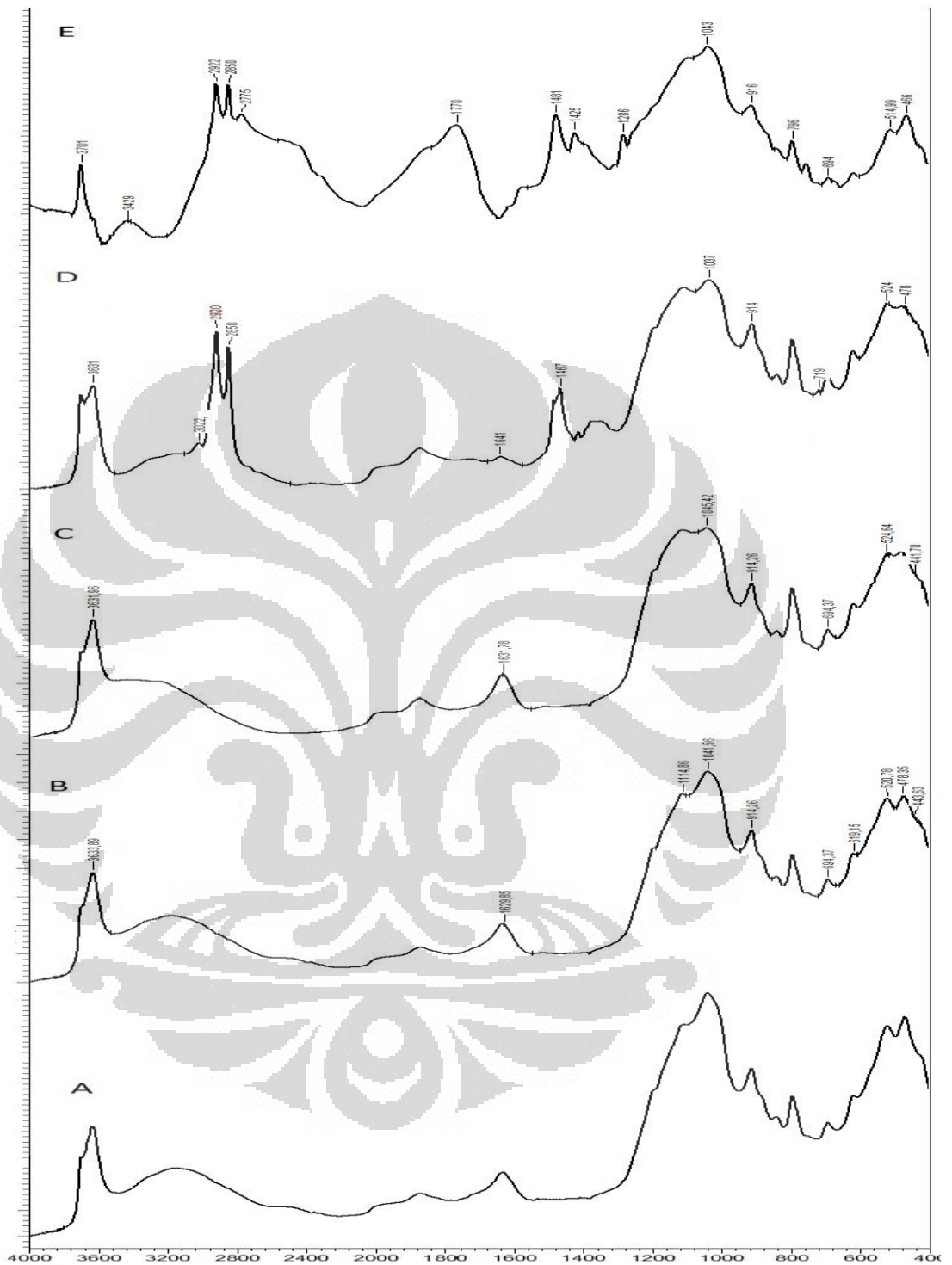
Berdasarkan Tabel 4.3 terjadi peningkatan *spacing* pada interlayer bentonit. Pada penambahan surfaktan ODTMA-Br terjadi peningkatan nilai *basal spacing* sebesar 20,21778 Å. Dari hasil penelitian sebelumnya (Oktaviani, 2011) nilai KTK yang lebih tinggi dari 1 KTK akan membuat *nilai basal spacing* meunurun, hal ini senada seperti yang dilaporkan oleh Syuhada dkk (2008). Sebagai argumentasi kemungkinan dikarenakan konsentrasi surfaktan yang berlebih, akan menyebabkan surfaktan tersusun secara lateral satu lapis dalam bentonit. Pola perubahan pada difraktogram tersebut kemungkinan disebabkan oleh pengaruh dari penambahan surfaktan yang berlebihan.



Gambar 4.9 interaksi surfaktan pada lapisan bentonit dengan variasi KTK
[Sumber: Yuri Park, et al. 2010 . Journal of Colloid and Interface Science]



4.5.2 Spektroskopi Infra Merah (FTIR)



Gambar 4.10 FTIR dari Bentonit A. F1; B. F2; C. Na-MMT; D. *Organoclay*

E. 2,4 D-dimetil amina

Spektra vibrasi FTIR digunakan untuk memberikan informasi mengenai pengaruh perlakuan fraksinasi dan modifikasi terhadap perubahan karakter sifat dari bentonit. Hasil karakterisasi F1 sampai sampel 2,4 D-dimetil amina dengan FT-IR pada Gambar 4.10 menunjukkan adanya pita serapan pada bilangan gelombang 1629 cm^{-1} pada F2 dan Na-MMT merupakan pita tekuk H-O-H yang terdeformasi. Pada bilangan gelombang sekitar $700\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ muncul vibrasi Si-O dan Al-O dari kerangka alumina silikat. Sedangkan puncak OH structural pada kerangka silikat bentonit muncul pada bilangan gelombang sekitar 3633 cm^{-1} terlihat ciri khas gugus silanol (Si-OH).

Hasil karakterisasi *organoclay* menunjukkan pita serapan yang berbeda dari Na-MMT. He Hongping (2004) melaporkan bahwa vibrasi *scissoring* dan *rocking* CH_2 sangat tergantung pada konsentrasi amina, pengemasan rantai (*chain packing*) dan konformasi (*conformational ordering*). Pada gambar tersebut terlihat adanya daerah serapan baru yang muncul, yaitu pada bilangan gelombang 3022 cm^{-1} untuk vibrasi uluran amin dan 1467 cm^{-1} untuk vibrasi tekuk amina. Pada bilangan gelombang 2920 cm^{-1} dan 2850 cm^{-1} muncul daerah serapan uluran asimetrik dan simetrik grup metilen. Vibrasi uluran CH_2 asimetrik dan simetrik sangat sensitif dengan perubahan konformasi *trans* dan *gauche* atau interaksi pada rantai alkil panjangnya. Pergeseran puncak ke arah bilangan gelombang yang lebih tinggi menunjukkan konformasi *gauche*. Sedangkan sebaliknya, pergeseran puncak ke arah bilangan gelombang yang lebih rendah menunjukkan konformasi *trans*. Maka frekuensi vibrasi uluran CH_2 dapat dijadikan penentu lingkungan di sekitar surfaktan dalam interlayer bentonit. Konformasi *gauche* terjadi bila lingkungan sekitar surfaktan tidak teratur pada temperatur yang lebih tinggi atau bersifat *liquid-like*. Sedangkan untuk konformasi *trans*, merepresentasikan lingkungan yang bersifat *solid-like* (Frost et, al, 2007).

Daerah finger print dari hasil adsorpsi sampel 2,4 Dikloroetoksiasetat-dimetil amina menunjukkan perubahan yang tajam pada beberapa puncak baru, seperti stretching C=C pada $1400\text{ - }1600\text{ cm}^{-1}$. Gugus karbonil C=O pada $1670\text{ - }1820\text{ cm}^{-1}$ stretching yang kuat. Interaksi dari vibrasi C-O-C berada pada 1425 cm^{-1} . Dan vibrasi C-Cl berada pada $600\text{ - }800\text{ cm}^{-1}$.

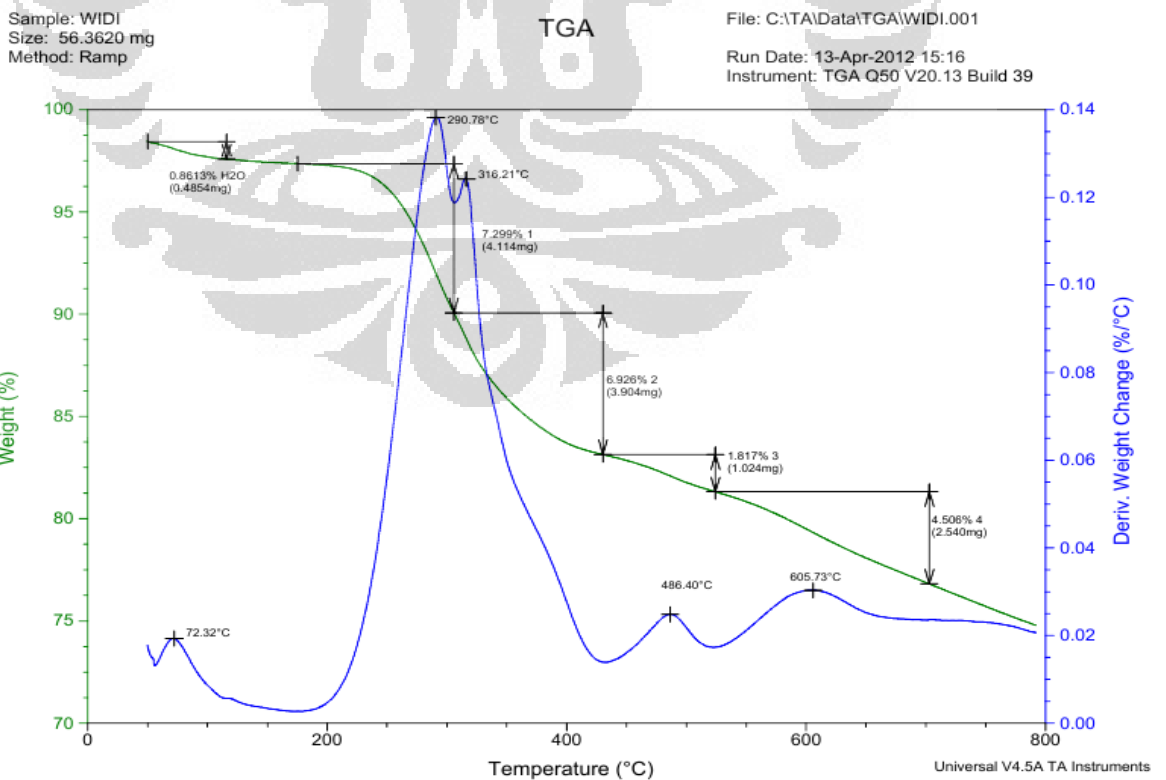
4.5.3 SEM EDS

Pada penelitian ini tidak dilakukan pengukuran dengan SEM, pengukuran SEM pada jenis bentonit tapanuli yang sama telah dilakukan oleh Oktaviani (2011). Dan dari hasil diperoleh (Lampiran 4) dapat terlihat morfologi bentonit secara jelas bahwa struktur bentonit terdiri dari tumpukan-tumpukan lapisan silikat. Pengukuran komposisi bentonit dengan EDS, dapat diketahui rasio dari Si/Al dan Na/Si. Pada Tabel 4.4 memperlihatkan perbandingan Si/Al kecil mengindikasikan adanya isomorfis jumlah Si lebih sedikit yang di gantikan oleh Atom Al dan pada perbandingan Si/Al yang besar menunjukkan adanya isomorfis Al yang di gantikan oleh atom lain seperti Mg. Pada Monmorillonit terdiri dari dua lapis tetrahedral dan satu lapis oktahedral dengan perbandingan Si/Al sebesar 2. Nilai Si/Al melebihi 2 mengilustrasikan adanya rusaknya struktur dalam monmorillonit.

Tabel 4.4 Tabel rasio Si/Al (Oktaviani, 2011)

Sampel	Si (% Berat)	Al (% Berat)	Si/Al
F2	15,22	5,81	2,62
Na bentonit	22,75	20,10	1,88
Organoclay 1 KTK	14,46	5,44	2,66

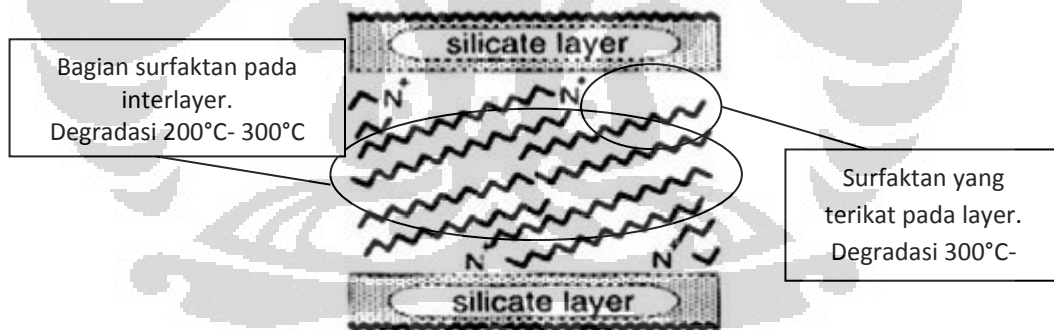
4.5.4 Hasil Analisa dengan *Thermal Analysis Gravimetry* (TGA)



Gambar 4.11 Kurva TGA *organoclay*

Dari hasil uji termal dari organoclay dengan menggunakan TGA diperoleh pada range 50 - 800°C berlangsung lima tahap, yaitu dehidrasi molekul air yang teradsorpsi pada 50 – 125°C, degradasi surfaktan pada external surface 150 – 390 °C, degradasi surfaktan pada internal surface 400 – 500 °C, dan dekomposisi dari dehidroksilasi OH struktural dari bentonit 550 - 650°C. Dari tahap dekomposisi tersebut dapat disimpulkan terdapat dua jenis lingkungan surfaktan kationik pada *organoclay*, yaitu surfaktan yang teradsorpsi pada *external surface* dan surfaktan yang terikat secara ionik pada *interlayer* bentonit. Surfaktan yang hanya teradsorpsi pada *external surface* terdekomposisi pada suhu lebih rendah karena hanya mengalami interaksi Van der Waals sedangkan surfaktan yang mengalami pertukaran kation mengalami interaksi elektrostatik sehingga terdekomposisi pada suhu lebih tinggi.

Gambar 4.12 menunjukkan ilustrasi dari pelepasan surfaktan disebabkan pengaruh panas. Kemudian, pada suhu yang lebih tinggi akan menyebabkan kerusakan pada kerangka montmorillonite.



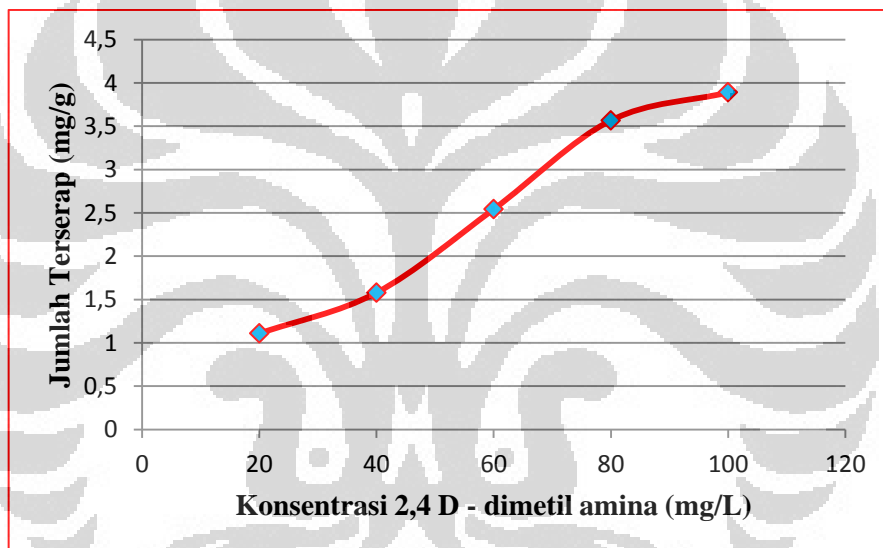
Gambar 4.12 Ilustrasi degradasi surfaktan pada organoclay karena kalsinasi
[Sumber: Yuri Park, et al. 2010]

Tabel 4.5 Kandungan organik *organoclay* 1 KTK

% massa terdegradasi (50 – 125°C)	% massa terdegradasi (150 – 390 °C)	% massa terdegradasi (400 – 500 °C)	% massa terdegradasi (550 - 650°C)
0.8613	14.225	1.817	4.506

4.6 Aplikasi *Organoclay* Sebagai Adsorben

Pada penelitian ini, dilakukan uji aplikasi organoclay 1 KTK sebagai adsorben molekul organik. Molekul organik yang digunakan adalah 2,4 D – dimethyl amina sebagai molekul model dari senyawa organik pada bahan aktif herbisida. Pada penelitian ini, digunakan dengan berbagai konsentrasi yaitu 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, dan 100 ppm yang diinteraksikan dengan *organoclay*. Dibuat standar pada konsentrasi 10 ppm sampai 110 ppm. Dari hasil pengukuran diperoleh seperti diperlihatkan pada tabel 4.6. Dengan jumlah terserap optimum pada 100 mg/L sebesar 4,4736 mg/gram.



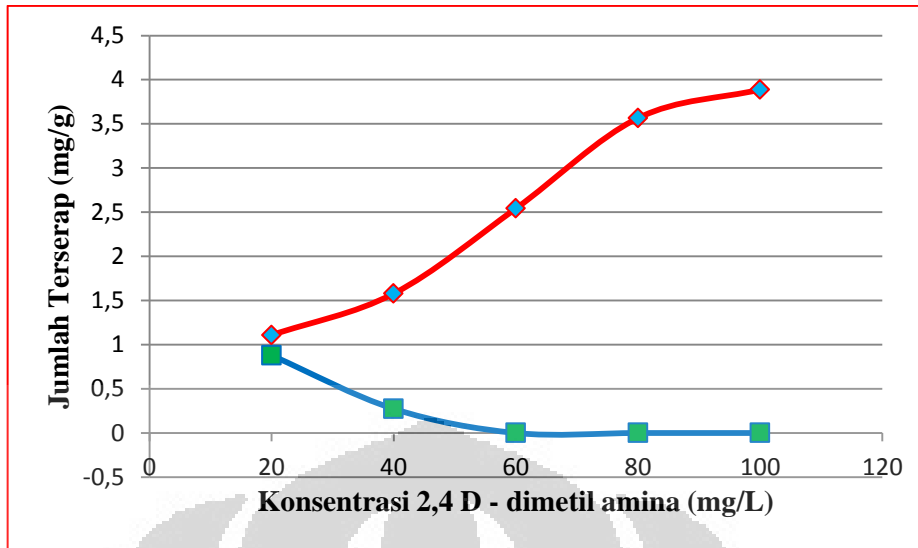
Gambar 4.13 Daya adsorpsi 2,4 D – dimetil amina variasi konsentrasi 20, 40, 60, 80 dan 100 ppm oleh *organoclay*, Volume larutan 25 ml dalam 0,5 gram *organoclay*.

Tabel 4.6 Kadar 2,4 D – dimetil amina terserap variasi konsentrasi

ppm	Abs	[x] Sisa mg/L	[x] Terserap mg/L	[x] Terserap mg/g
20	0,301	0,8418	22,0124	1,1084
40	0,386	5,8418	31,5182	1,579
60	0,4	9,4743	50,8547	2,5426
80	0,44	9,3034	71,3248	3,5662

100 0,551 11,6965 77,7778 3,8888

Penggunaan perbandingan 0,5 gram Organoclay dalam 25 ml larutan sampel berdasarkan studi sebelumnya (Oktaviani, 2011) bahwa jumlah perbandingan adsorben yang kecil kurang memperlihatkan adsorpsi yang tinggi. Nilai adsorpsi yang diperoleh memperlihatkan kemampuan organoclay Tapanuli dalam mengadsorb senyawa 2,4 D – dimetil amina lebih rendah secara umum dibandingkan pada polutan organik seperti fenol yang mencapai 15.97 mg/L pada 20 ppm dan 32.68 mg/L pada 40 ppm sedangkan pada 2,4 D – dimeill amina 22,0124 pada 20 ppm dan 31,5182 pada 40 ppm. Hal ini dimungkinkan karena ukuran molekul yang lebih besar dibanding fenol, dan mekanisme reaksi adsorpsinya lebih menyukai adsorpsi terhadap fenol. Pada senyawa 2,4 D – dimetil amina dimungkinkan hanya terjadi interaksi hidrophobik terhadap rantai alkil surfaktan dengan gugus nonpolar yang ada pada senyawa organik sedangkan pada fenol ada dua kemungkinan, yaitu hidrophobik dan ikatan hidrogen pada gugus OH dari fenol dengan silanol pada lapisan bentonit. Jika dibandingkan terhadap optimasi konsentrasi 2,4 D-dimetil amina sebesar 3,8888 mg/gram *organoclay* sedangkan pada adsorpsi fenol mencapai 5,3 mg/garm *organoclay* (Rahman, 2012). Untuk mengetahui kemampuan OCT 1 KTK terhadap 2,4 D-dimetil amina maka di bandingkan terhadap bentonit awal sebagai kontrol, terlihat adanya perbedeaan kesetimbangan, pada bentonit awal nilai kesetimbangan tercapai pada 1,1084 mg/gram *organoclay*. Pada konsentrasi yang lebih tinggi masih terlihat kecenderungan kenaikan daya adsorpsi pada konsentrasi 80 mg/L dan mulai mengalami kestabilan daya adsorpsi pada 100 mg/L. Argumentasi daya adsorpsi 2,4 D – dimetil amina oleh bentonit alam memungkinkan adanya faktor heterogen dari sampel sehingga bisa terjadi rekasi pertukaran kation dari sampel dari $+N(CH_3)_2$ pada kation kation penyeimbang lapisan interlayer bentonit maupun adsorpsi oleh kation penyeimbang pada anion sampel 2,4 D – dimetil amina, selain itu kecilnya nilai adsorpsi pada bentonit alam kecendrungan karena perbedaan sifat kepolaran sehingga adsorpsi kurang maksimum seperti pada gambar 4.14



Gambar 4.14 kurva perbandingan daya adsorpsi 2,4 D – dimetil amina oleh *Organoclay* 1 KTK dan bentonit alam

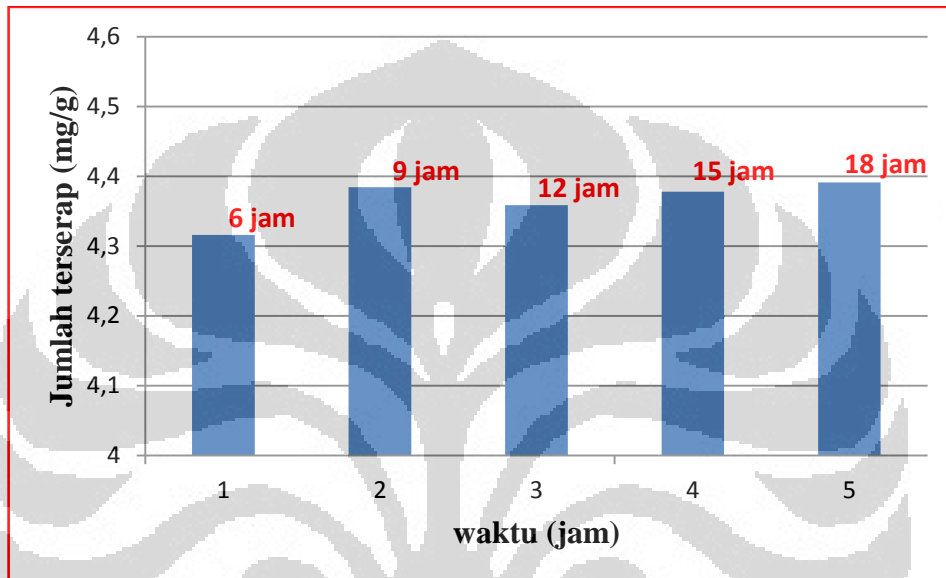
Dari gambar perbandingan daya adsorpsi 2,4 D – dimetil amina oleh *organoclay* 1 KTK menunjukkan adanya kenaikan jumlah terserap pada konsentrasi yang semakin tinggi, dan kemampuan *organoclay* dalam mengadsorpsi 2,4 D – dimetil amina mulai menunjukkan kecenderungan kesetabilan ang ditunjukkan jumlah terserap tidak jauh berbeda dan relatif sama. Hal ini mengindikasikan bahwa mulai terlihat titik kejenuhan atau titik maksimum dalam mengadsorpsi 2,4 D – dimetil amina. Sebaliknya daya adsorpsi 2,4 D – dimetil amina oleh bentonit alam memperlihatkan kecenderungan penurunan jumlah terserap pada konsentrasi yang lebih tinggi, hal ini dapat terjadi dimungkinkan adanya interaksi antar sampel yang semakin besar sehingga interaksi terhadap interlayer bentonit maupun interaksi terhadap kation penyeimbang semakin menurun.

Dari konsentrasi optimum pada kesetimbangan di peroleh pada konsentrasi 60 mg/L oleh *organoclay* 1 KTK, selanjutnya dilakukan pengukuran 60 mg/L pada waktu kesetimbangan 6 sampai 18 jam. Seperti terlihat pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Kadar terserap 2,4 D – dimetil amina variasi waktu

Jam	Abs	[X] sisa mg/L	[x] Terserap mg/L	[x] Terserap mg/g
6	0,516	3,1495	86,3248	4,316

9	0,484	1,782	87,6923	4,3845
12	0,496	2,2948	87,1795	4,3585
15	0,487	1,9102	87,5641	4,378
18	0,481	1,6538	87,8205	4,391

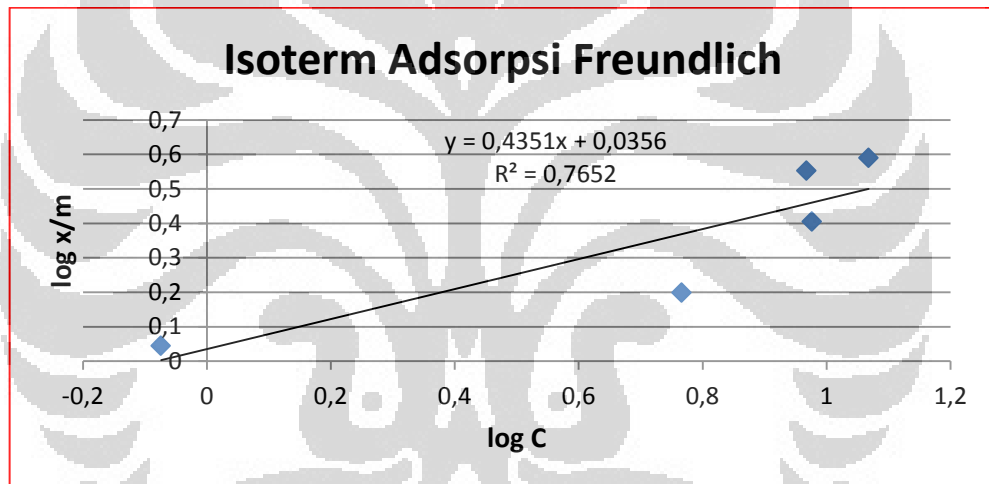


Gambar 4.15 Daya adsorpsi 2,4 D – dimetil amina variasi waktu 6, 9, 12, 15 dan 18 jam oleh *organoclay* 1 KTK.

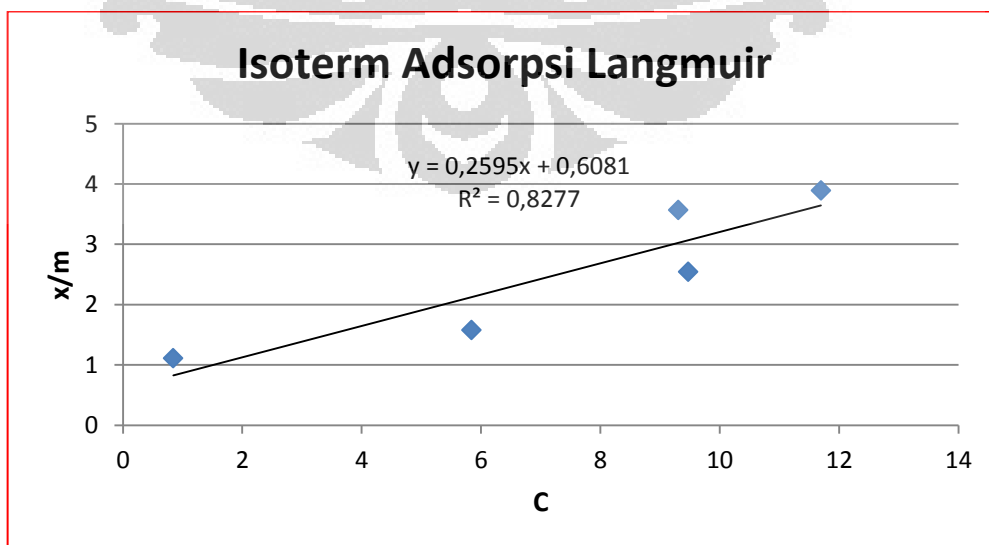
Diagram diatas menunjukkan adanya pengaruh daya adsorpsi terhadap waktu kesetimbangannya yang memperlihatkan proses adsorpsi semakin tinggi pada waktu yang lebih lama, namun pada waktu yang lama dapat mencapai kesetimbangan titik jenuh dimana kemampuan daya adsorpsi 2,4 D – dimetil amina oleh OCT 1 KTK memperlihatkan cenderung stabil atau tidak terlalu signifikan terhadap perbedaan jumlah zat terdsorpsi yang diperlihatkan pada diagram diatas. Hal ini memungkinkan sisi aktif dari OCT 1 KTK sudah maksimum dalam mengadsorpsi 2,4 D – dimetil amina. Pada waktu kesetimbangan selama 9 jam sudah memperlihatkan kemampuan daya adsorpsi yang tinggi sebesar 4,38 mg/g *Organoclay* yang relatif tidak berbeda jauh dengan wakru kesetimbangan selama 18 jam sebesar 4,39 mg/g *Organoclay*.

Data yang didapat pada Tabel 4.6 kemudian diolah untuk mengetahui kecenderungan isoterm adsorpsinya yaitu isoterm Freunlich dan isoterm Langmuir

(Gambar 4.15). Dari kedua persamaan isotherm adsorpsi dapat dilihat bahwa persamaan adsorpsi langmuir lebih linier dibandingkan persamaan isotherm adsorpsi freunlich. Sehingga persamaan adsorpsi yang digunakan untuk menentukan kapasitas adsorpsi *organoclay* adalah isotherm adsorpsi langmuir karena memiliki koefisien relasi (R) sebesar 0,8277 dengan persamaan isoterm Langmuir $y = 0,2595x + 0,6081$. Hal ini menunjukkan proses adsorpsi cenderung membentuk monolayer, bagian situs adalah bersifat ekivalen (setara) dan permukaan cenderung uniform (datar sempurna pada tingkat mikroskopik). Hal lain yang dapat digambarkan dari isoterm langmuir adalah tidak ada interaksi antara atom/molekul adsorbat dan kemampuan molekul teradsorpsi pada situs tertentu tidak dipengaruhi situs tetangganya atau dapat diartikan bahwa tidak ada interaksi antara molekul molekul - molekul teradsorpsi.



(a)



(b)

Gambar 4.16 Grafik penentuan linieritas isotherm adsorpsi:
a) Freundlich dan b) Langmuir

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

1. OCT 1 KTK memiliki kemampuan optimum mengadsorpsi 2,4 D-dimetil amina sebesar 3,88 mg/gram OCT 1 KTK.
2. Bahan aktif 2,4 D-dimetil amina yang teradsorpsi pada OCT 1 KTK dapat di karakterisasi dengan FTIR melalui kehadiran puncak C=C aromatis, C-Cl, C-O-C, dan gugus karbonil C=O.
3. Berdasarkan jumlah 2,4 D-dimetil amina yang teradsorpsi terhadap konsentrasi dan waktu, diperoleh konsentrasi optimum pada 100 mg/L dan waktu optimum pada 18 jam oleh OCT 1 KTK.

5.2 Saran

1. Sebaiknya juga dilakukan analisa OCT setelah aplikasi sebagai adsorben 2,4 D-dimetil amina.
2. Sebaiknya juga dilakukan aplikasi adsorpsi pada limbah industri yang berisi bahan aktif 2,4 D-dimetil amina agar dapat diketahui kecendrungan OCT 1 KTK dalam mengadsorpsi.
3. Sebaiknya juga dilakukan regenerasi *organoclay* setelah mengadsorpsi 2,4 D-dimetil amina agar dapat digunakan kembali untuk kepentingan selanjutnya.

DAFTAR REFERENSI

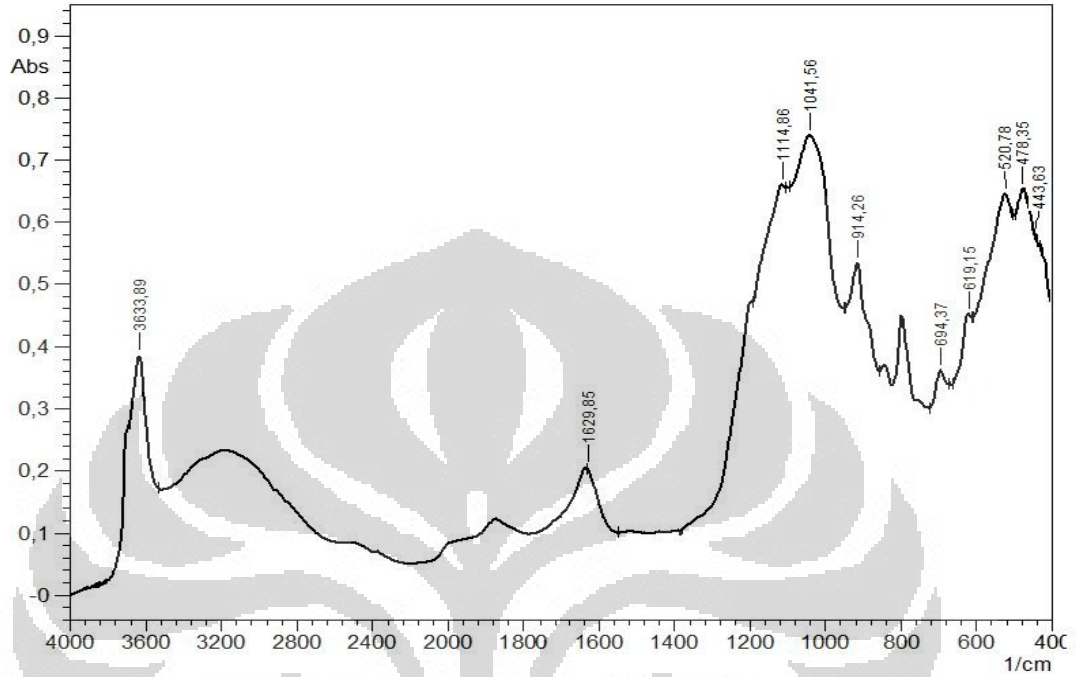
- Arif,Rahman. (2012). *Studi Daya Adsorpsi Organoclay Tapanuli Terhadap Fenol dalam Air dan Limbah Air Hasil Demulsifikasi Minyak Bumi*. Skripsi Departemen kimia. FMIPA Universitas Indonesia.
- Bergaya, F. Vayer M.s (1997). *CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex*. Applied Clay Science 12 (1997) 275-280. Perancis.
- Cameron, D.A.(2003). *Introduction to Soil Mechanics*. Division of Information Technology, Engineering and The Enviroment. Senin, 24 Januari 2011 pukul 13.45WIB.
- Frost, Ray and Xi, Yunfei and He, Hongping. (2007) . *Modification of the surfaces of Wyoming montmorillonite by the cationic surfactants alkyl trimethyl, dialkyl dimethyl and trialkyl methyl ammonium bromides*. Journal of Colloid and Interface Science 305(1): pp: 150-158.
- Frost, Ray and He, Hongping and Klopogge, Theo and Bostrom, Thor and Duong, Loc and Yuan, Peng and Xi, Yunfei and Yang, Dan. (2006). *Changes in the morphology of organoclays with HDTMA+ surfactant loading*. Applied Clay Science 31(3-4):pp. 262-271.
- Gunlazuardi, Jarnuzi. (2005). *Diktat Kuliah Kimia Analisa Termal*. Depertemen Kimia FMIPA UI.
- Handoyo, Kristian S. (2001). *Dasar dasar kimia anorganik nonlogam* Universitas Negeri Yogyakarta. hal;8.18-8.19.
- Haryani, Diana Nur. (2010). *Sintesis dan Karakterisasi Organoclay Terinterkelasi Surfaktan Kationik HDTMABr dan ODTMABr Serta Aplikasinya Sebagai Adsorben Molekul Organik*. Skripsi Departemen Kimia. FMIPA Universitas Indonesia.
- Heinz, H. Vaia,R. A. Krishnamoorti, R. and Farmer, B. L. (2006). *Self-Assembly of Alkylammonium Chains on Montmorillonite: Effect of Chain Length, Head Group Structure, and Cation Exchange Capacity*. J. Phys. Chem. B

- 2005, 109, 13301-13306 Ohio. Wright State University, Ohio and University of Houston, Texas.
- Irwansyah. (2007). *Modifikasi Bentonit Menjadi Organoclay Dengan Surfaktan Heksadesiltrimetilamonium Bromida Melalui Interkalasi Metode Ultrasonik*. Skripsi Departemen kimia. FMIPA Universitas Indonesia.
- Jaycock, M. J and G. D. Parfitt. (1981). *Chemistry of Interfaces*. Ellis Horwood Limited
- Kurniawan, Danar. (2008). *Modifikasi Bentonit Menjadi Organoclay dengan Metode Ultrasonik sebagai Adsorben p-Klorofenol dan Hidroquinon*. Skripsi Departemen kimia. FMIPA Universitas Indonesia.
- Lizhong Zu, Yimin Li, & Jianying Zhang. (1997). *Jurnal Sorption Of Organobentonites To Some Organic Pollutants In Water*. Departement of Environmental Science, Hangzhou University Hangzhou, Zhejiang, China
- Martini, Kus Sri, Ashadi, & Sulistyono Saputro. 2009. *Pengembangan Metode Regenerasi dan Kestabilan Sistem Adsorben Surfaktan Kationik Berpenyangga Montmorilonit Lokal untuk Menanggulangi Polutan Organik dan Logam Berat*. Artikel Ilmiah Universitas Sebelas Maret Surakarta
- Meys, Drew. (1999). *Surfaces, interfaces and colloids: Principles and applications, Second edition*. John Willey & Sons, Inc, New York.
- Meier, L.P. and Kahr, G. (1999). Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays Clay Miner.* 47, pp: 386 – 388.
- Nurdiansyah, Andika. (2007). *Studi Awal Aplikasi Organoclay sebagai Adsorben Fenol dan Katekol*. Departemen kimia. FMIPA Universitas Indonesia.
- Oktaviani, Evi. (2011). *Sintesis dan Karakterisasi Organoclay Terinterkalasi Surfaktan Kationik ODTMABr dan Aplikasinya Sebagai Adsorben Fenol*. Skripsi Departemen kimia. FMIPA Universitas Indonesia.
- Oxtoby, David W dkk. (2002). *Principles of Modern Chemistry, Fifth Edition*. Brooks/Cole. New York.
- Perneyeszi, Timea, Roy Kasteel, Barbara Witthuhn, & Peter Klahre. (2006). Adsorption of 2,4-dichlorophenol on Organic/Aquafier Material Mixtures

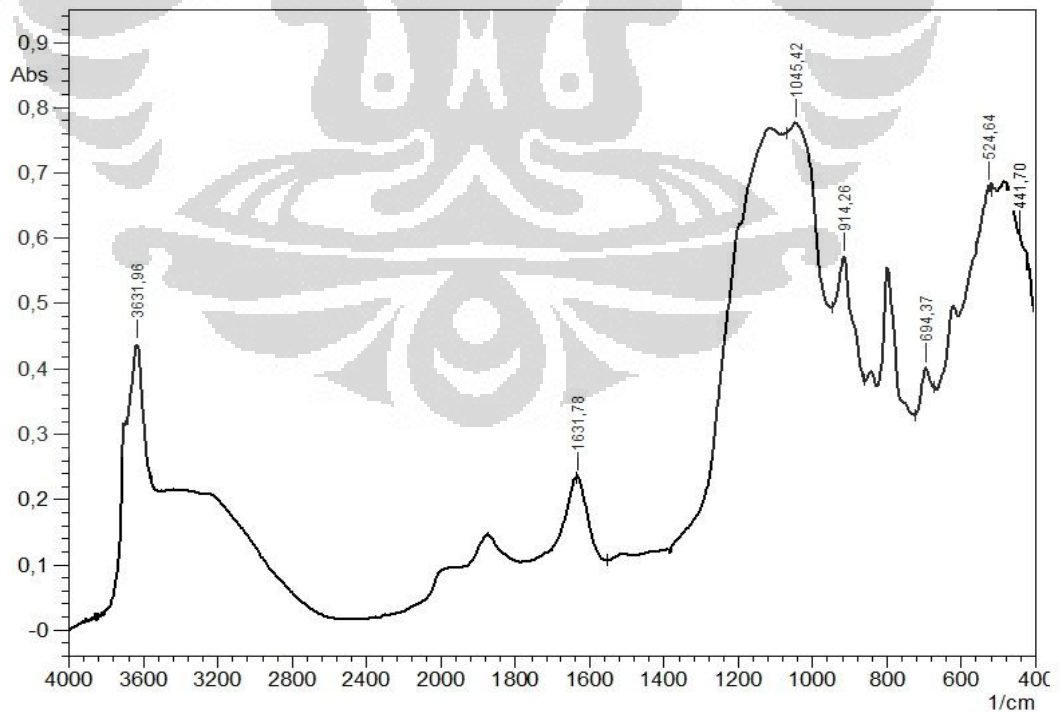
- Studied Under Static and Flow Conditions. *Applied Clay Science* 32: pp: 179-189
- Pettersson, Torbjörn, Esben Thormann, and Per Claesson. (2010). *AFM Study of Montmorillonit*. Technical Report, Royal Institute of Technology.
- Sastrohamidjojo, Hardjono. (1992). *Spektroskopi Inframerah*. Liberty, Yogyakarta.
- Sirappa, M.P, dan Astiana Sastiono. (2003). *Analisis Mineral Lempung Tanah Regosol Lombok Dengan Menggunakan Sinar X Dalam Kaitannya Dengan Penentuan Sifat dan Cara Pengelolaan Tanah*. *Jurnal Ilmu Tanah dan Lingkungan*. Vol. 3 No. 2, pp1-6.
- Syuhada, Rachmat Wijaya, Jayatin, dan Saeful Rohman. (2009). *Modifikasi Bentonit (Clay) menjadi Organoclay dengan Penambahan Surfaktan*. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*. Bandung. Vol. 2 No. 1
- Vianna, M.M.G Ramos, J.H.R Franco, & C.A Pinto. (2004). *Sorption of Oil Pollution by Organoclays and A Coal/Mineral Complex*. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*.
- Yunfei, Xi, Zhe Ding, Hongping Ho, & Ray L. Frost. (2005). *Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant octadecyltrimethylammonium bromide*. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2005. 61(3): p. 515-25.
- Yunfei, Xi. (2006). *Synthesis, Characterisation and Application of Organoclays*. PhD Thesis. Queensland University of Technology.

LAMPIRAN 1

FTIR Fraksi 2 Bentonit Tapanuli

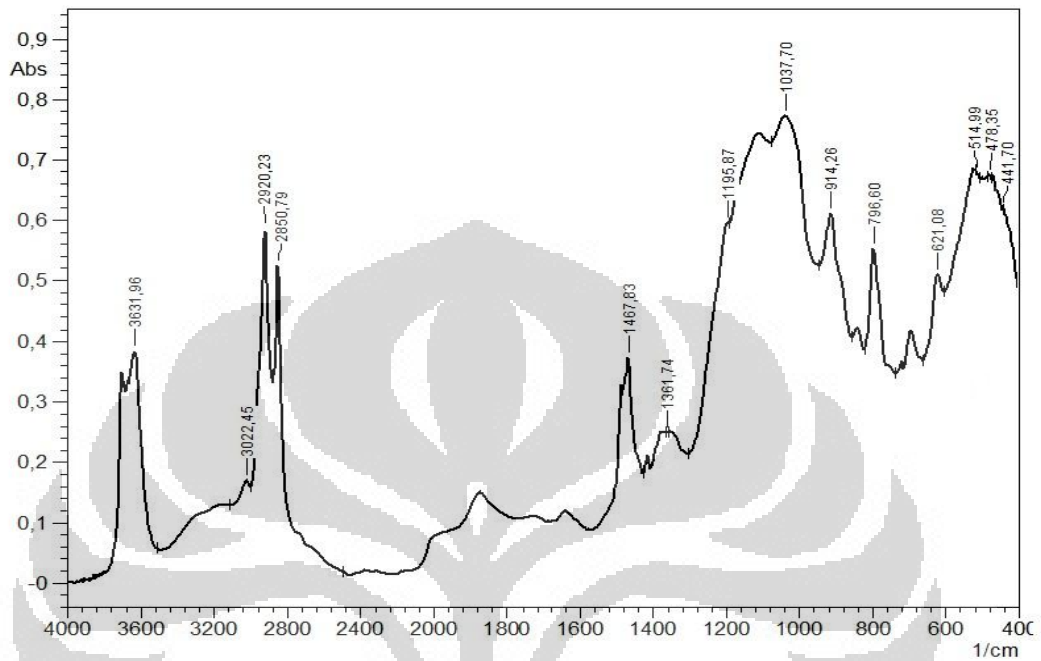


FTIR Na-MMT

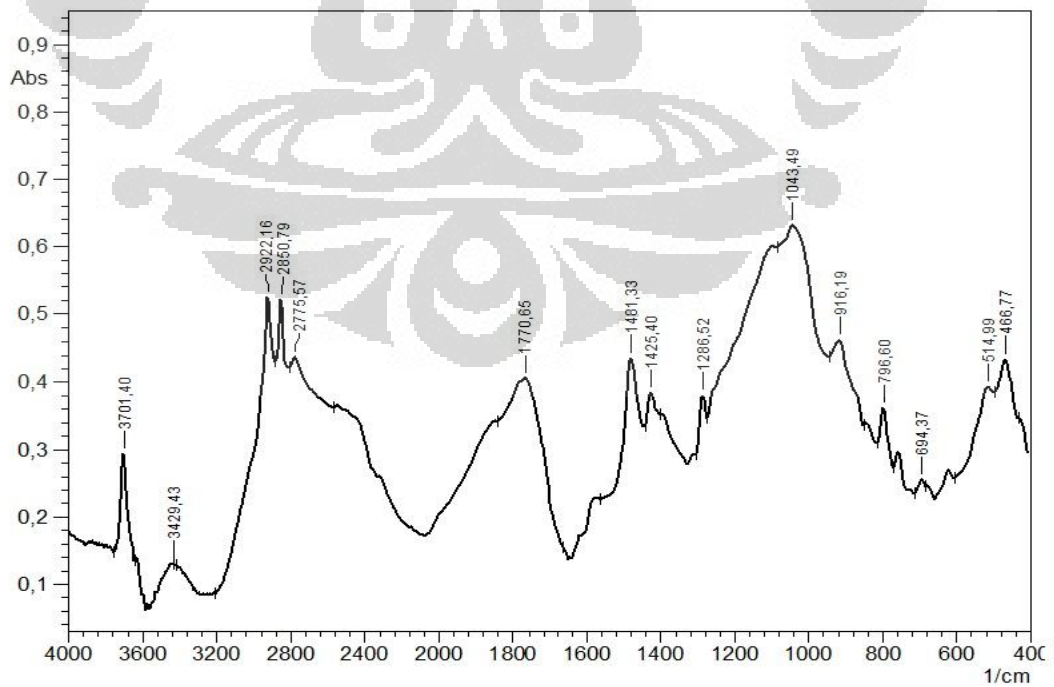


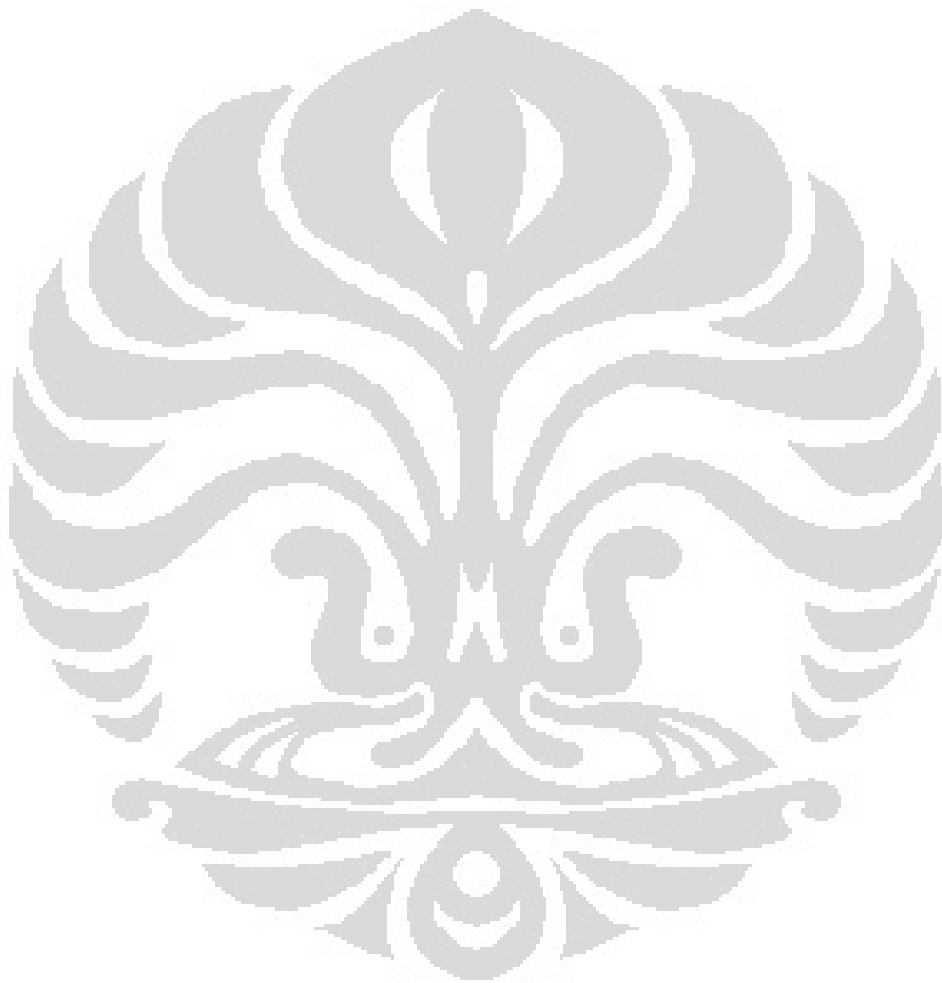
LAMPIRAN 2

FTIR OCT 1 KTK



FTIR OCT 1 KTK setelah adsorpsi 2,4 D – dimetil amina

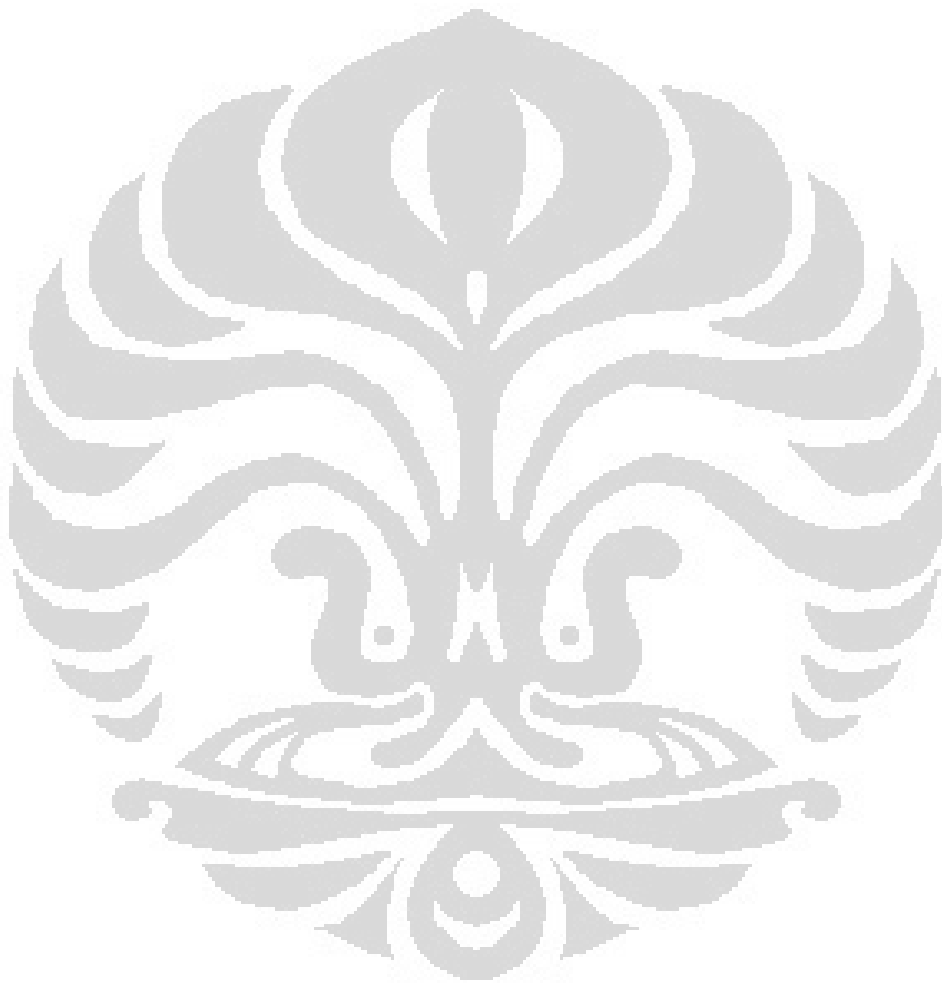




LAMPIRAN 3

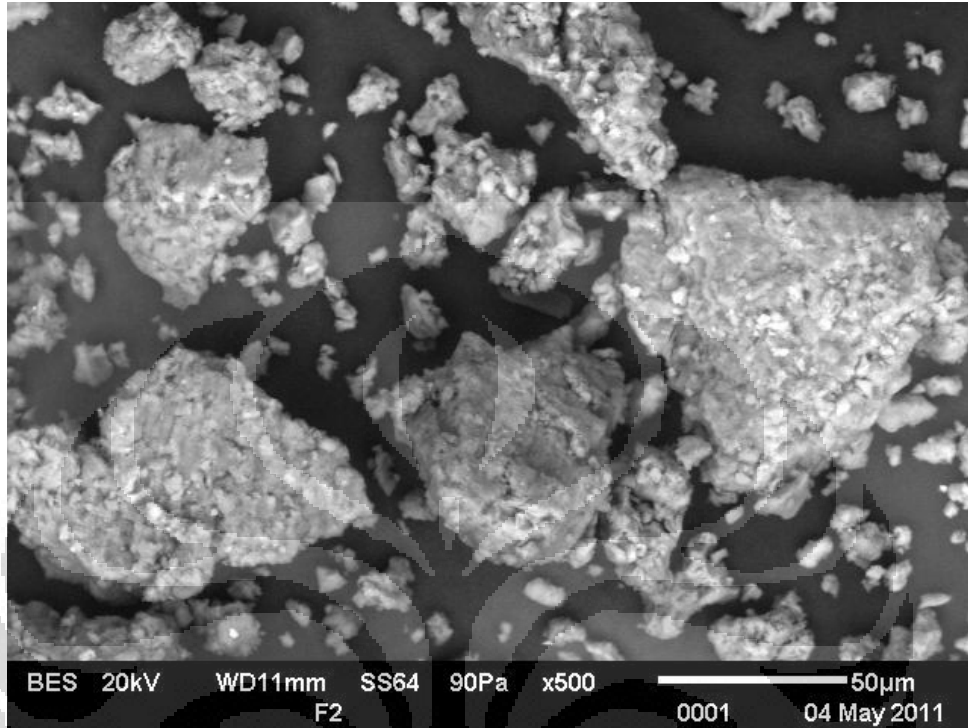
Puncak-puncak yang terdeteksi pada F2, Na-MMT, dan *Organoclay* melalui FTIR

Jenis spektra	Wavelength cm ⁻¹ F2	Wavelength cm ⁻¹ Na-MMT	Wavelength cm ⁻¹ Organoclay	Wavelength cm ⁻¹ Organo clay+2, 4 D- dimetil amina
Ulur O-H struktural	3622	3622	3630	3630
Ulur O-H dari molekul air	3377	3340	3332	3336
Tekuk HOH dari molekul air	1631	1629	1654	1629
Ulur Si-O-Si, deformasi Al ₂ OH, deformasi Al-Mg-OH, Al-O dan Si-O-Fe	1028, 912, 700, 520, 439	1029, 912, 700, 520, 439	1029,912, 729, 520, 466	1018, 912, 516, 472
Amina Primer NH ₃ ⁺ Asimetrik dan Simetrik Uluran Vibrasi	-	-	3028	3018
Vibrasi simetrik dan asimetrik dari C-H pada metilen (-CH ₂)	-	-	2916, 2848	2920, 2850
Vibrasi ulur C-H	-	-	1400	1400
Tekuk Si-O	520, 439	520, 439	520, 466	516, 472
Tekukan NH ₃ ⁺ Asimetrik dan Simetrik	-	-	1471	1471
C=C Aromatik	-	-	-	1600
C=O	-	-	-	1670-1820
C-O-C	-	-	-	1425
C-Cl	-	-	-	600-800

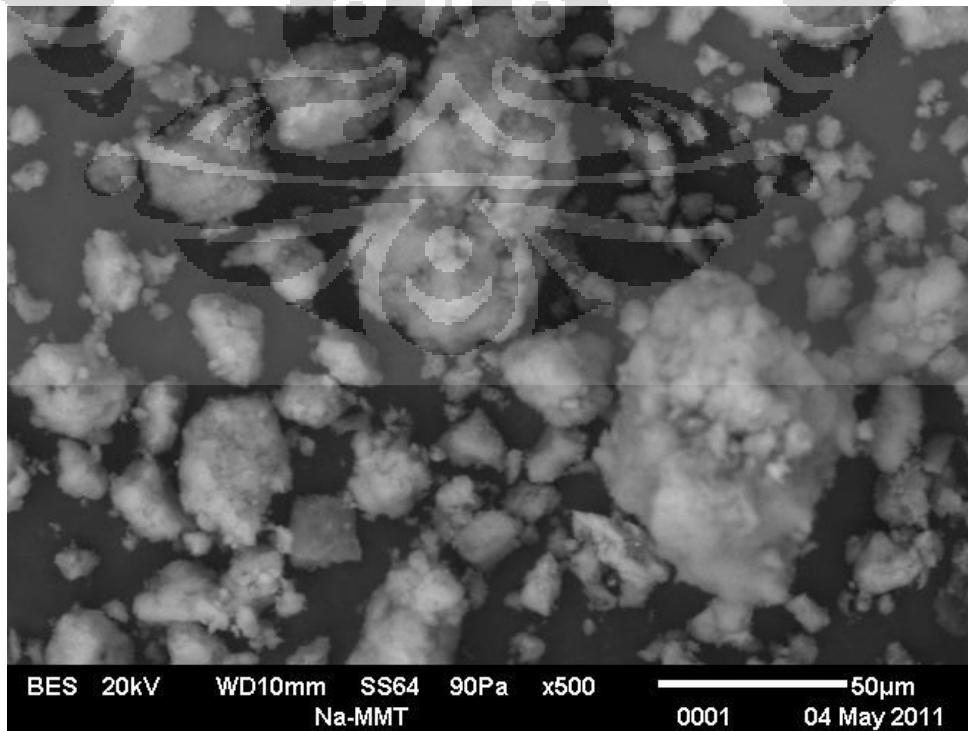


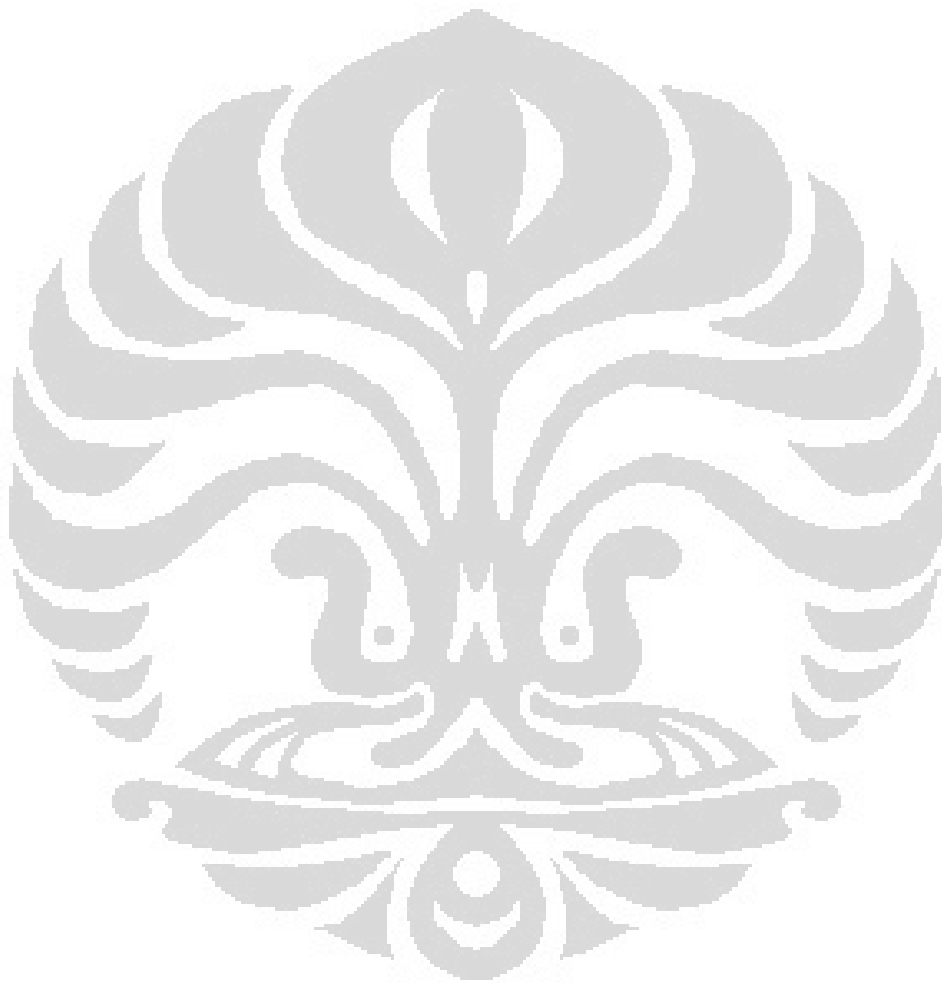
LAMPIRAN 4

Data SEM Fraksi 2



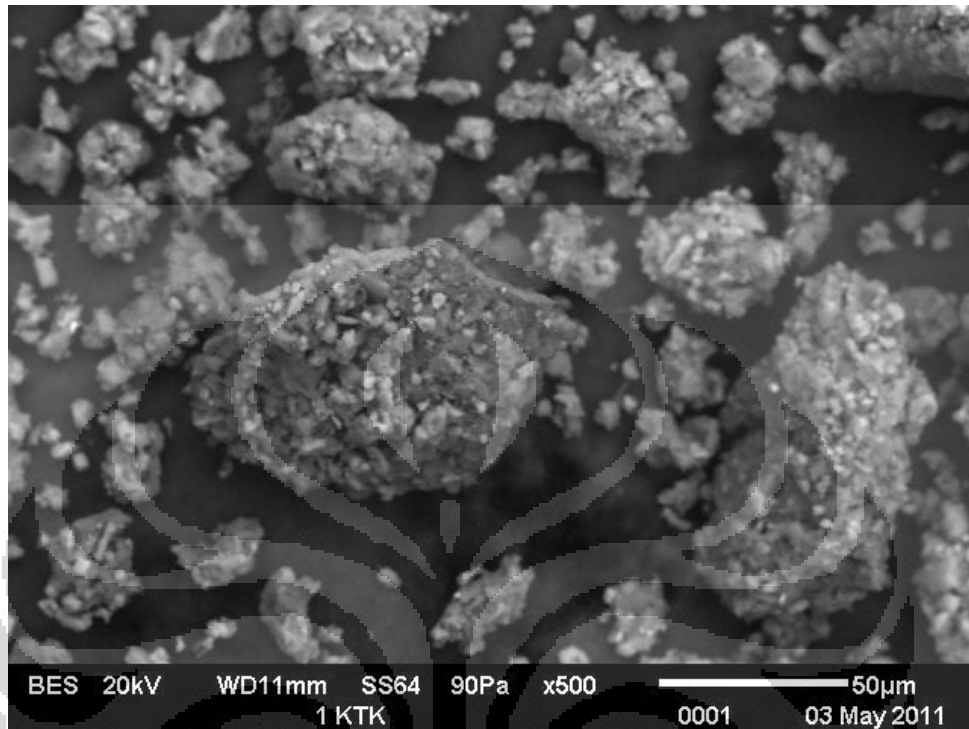
Data SEM Na-MMT





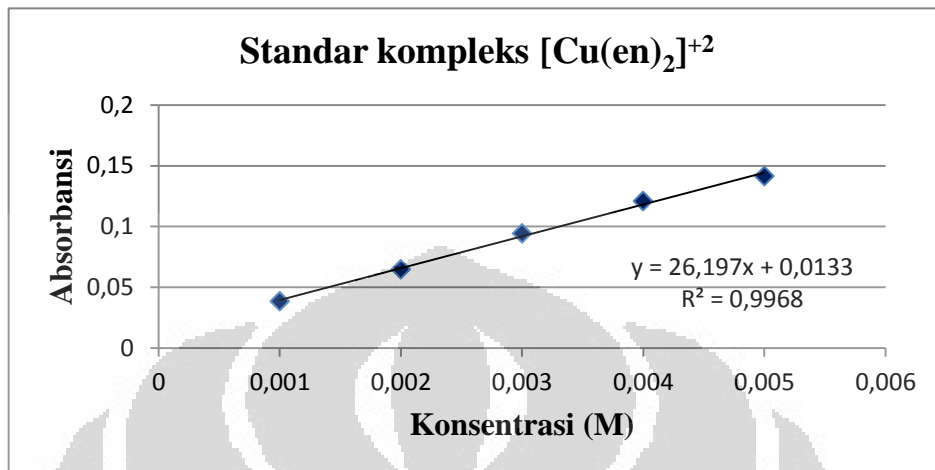
LAMPIRAN 5

Data SEM 1 KTK

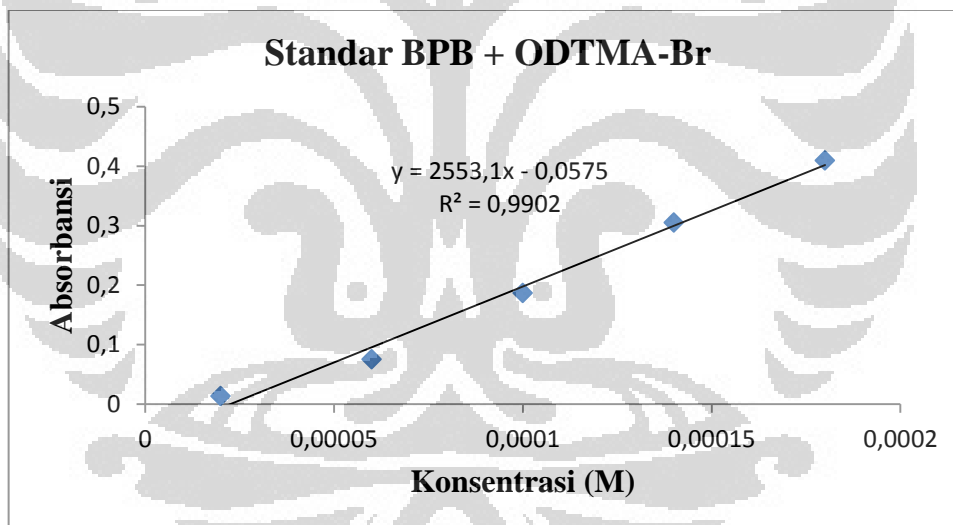


LAMPIRAN 6

Kurva standar penentuan kapasitas tukar kation (KTK)



Kurva standar BPB + ODTMA-Br



Kadar awal ODTMA-Br : 0,53775 gram ODTMA-Br

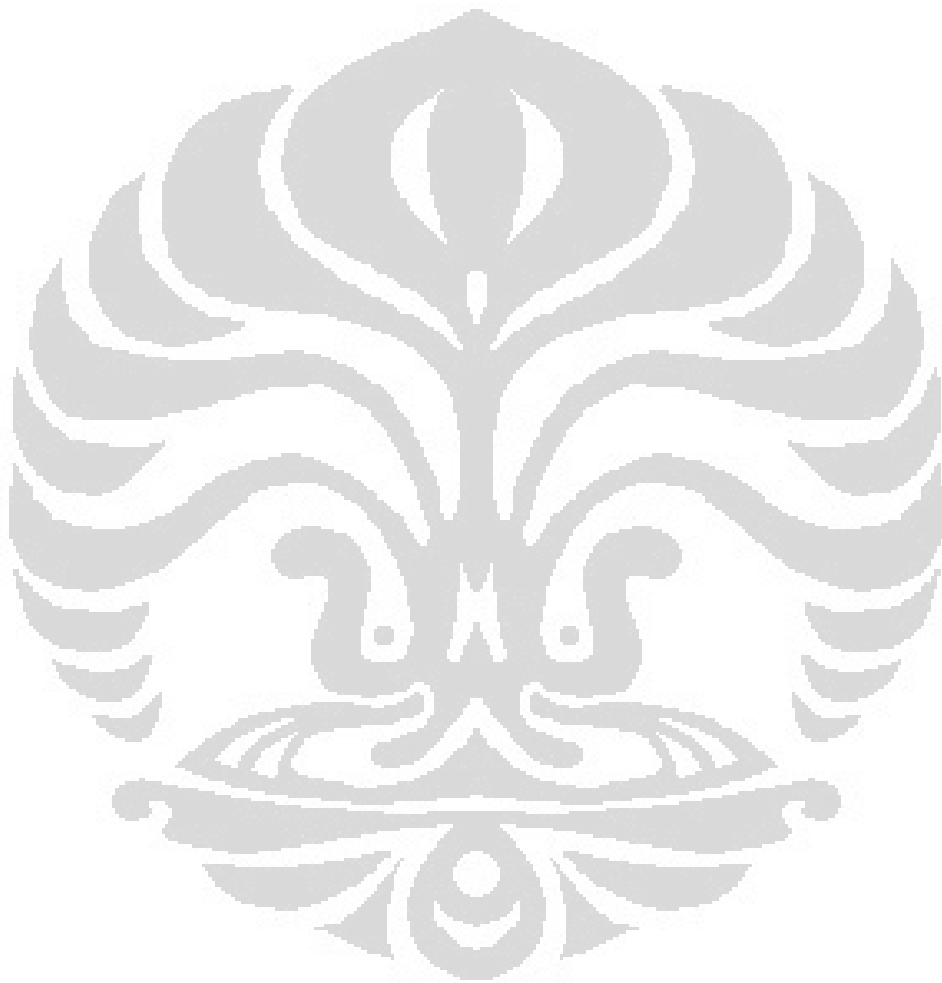
Absorbansi Filtrat ODTMA-Br : 0,01176

Konsentrasi Filtrat ODTMA-Br : 0,000027 M

Kadar Filtrat ODTMA-Br : 0,000053 gram ODTMA-Br

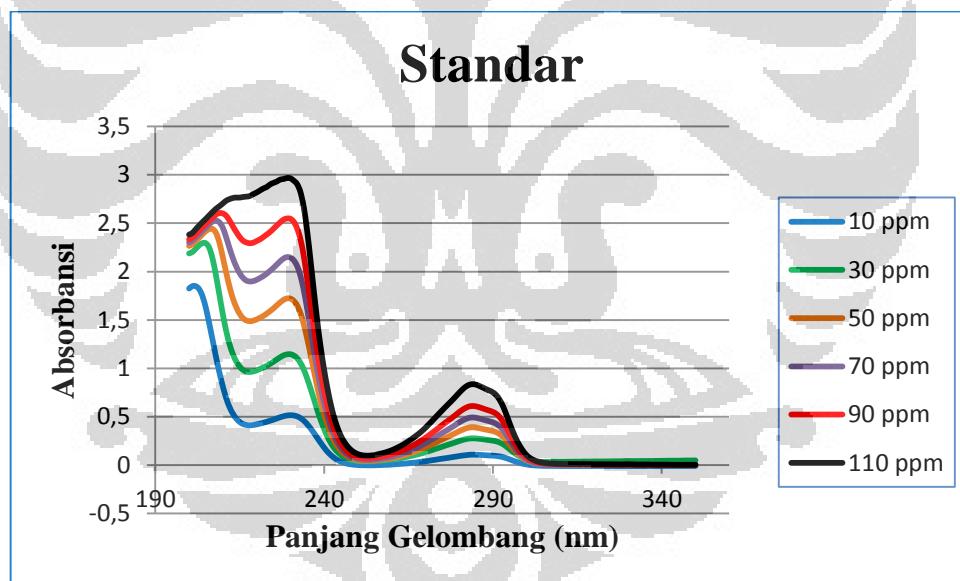
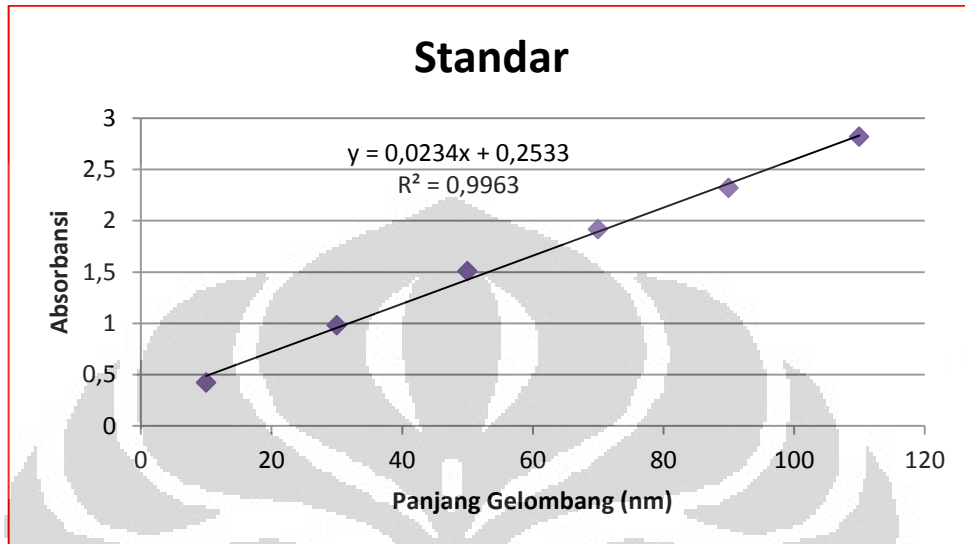
Kadar ODTMA-Br Terserap :

(99,99%) 0,537697 gram ODTMA-Br

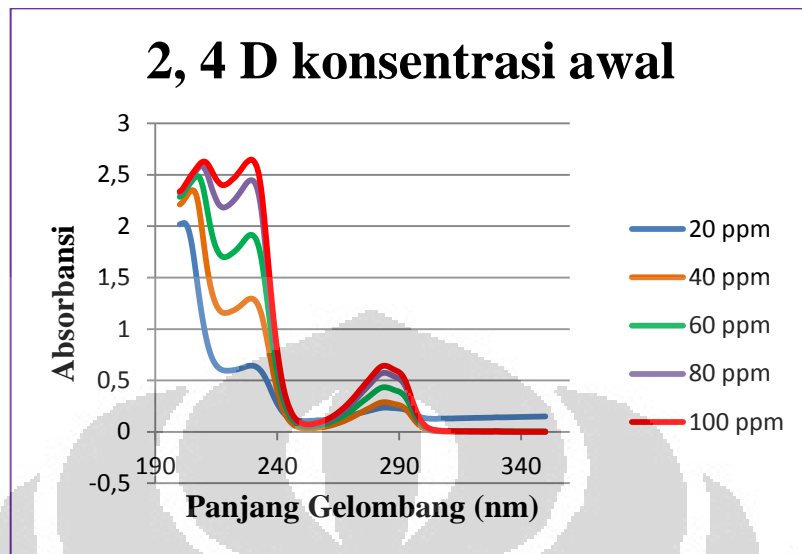


LAMPIRAN 7

Kurva standar variasi konsentrasi 2,4 D – dimetil amina (10-110 ppm)
pada lamda maksimum 220 nm



Kurva konsentrasi 2,4 D – dimetil amina awal (20 – 110 ppm)
pada lamda maksimum 220 nm



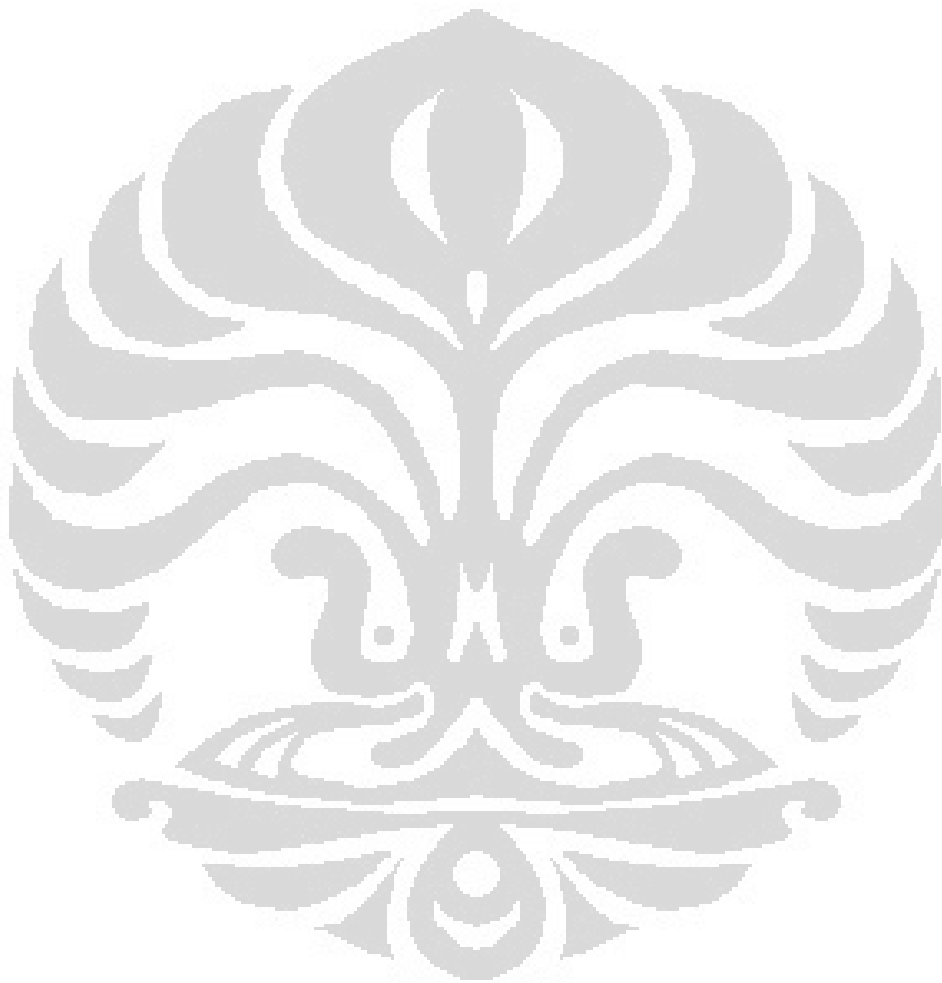
Tabel daya adsorpsi 2,4 D – dimetil amina konsentrasi awal

ppm	Abs	Abs Lurus	Abs sisa	[X] mg/L
20	0,595	0,126	0,469	22,8542
40	1,161	0,032	1,129	37,423
60	1,711	0,046	1,665	60,329
80	2,202	0,062	2,14	80,6282
100	2,419	0,072	2,347	89,4743

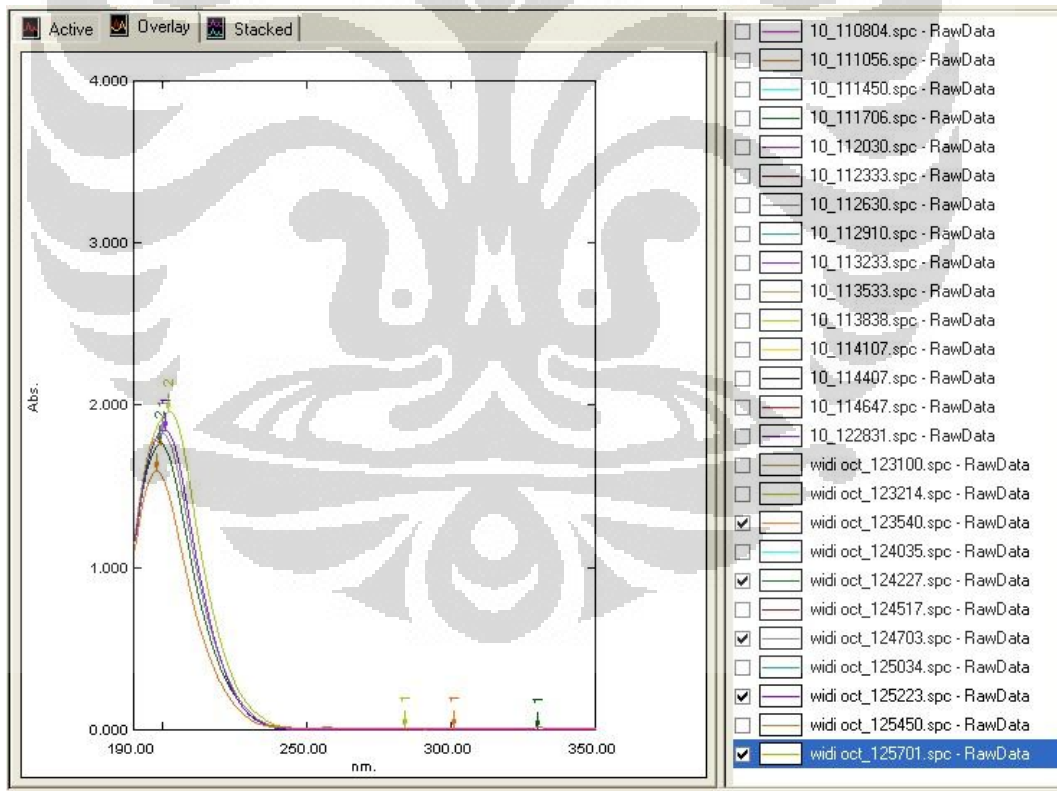
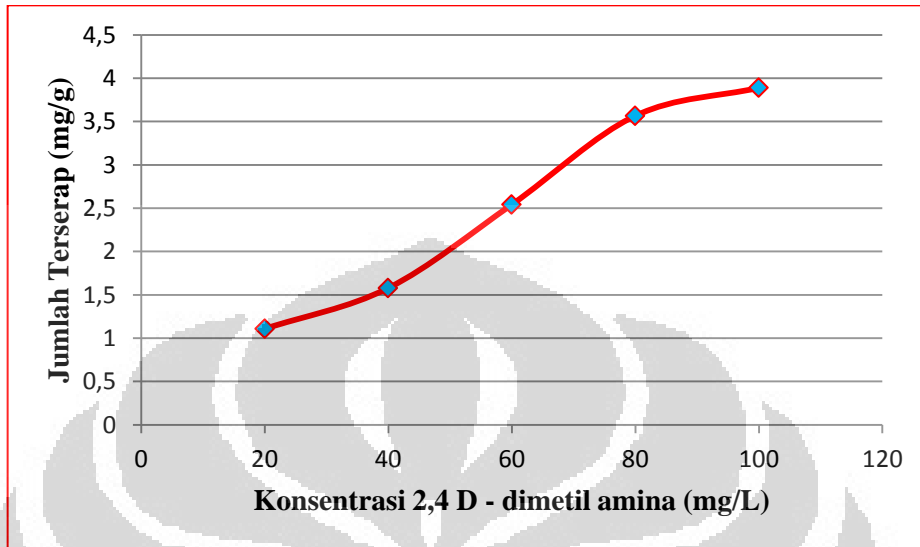
Tabel daya adsorpsi 2,4 D – dimetil amina variasi konsentrasi oleh OCT 1 KTK

Ppm	Abs	Abs Lurus	Abs Blanko	Abs sisa	[X] sisa mg/L	[x] Terserap mg/L	[x] Terserap mg/0,5 g	[x] Terserap mg/g
20	0,378	0,01	0,09	0,278	0,8418	22,0124	0,5542	1,1084
40	0,483	0,003	0,04	0,39	5,8418	31,5182	0,7895	1,579
60	0,493	0,009	0,05	0,475	9,4743	50,8547	1,2713	2,5426
80	0,562	0,001	0,08	0,471	9,3034	71,3248	1,7831	3,5662

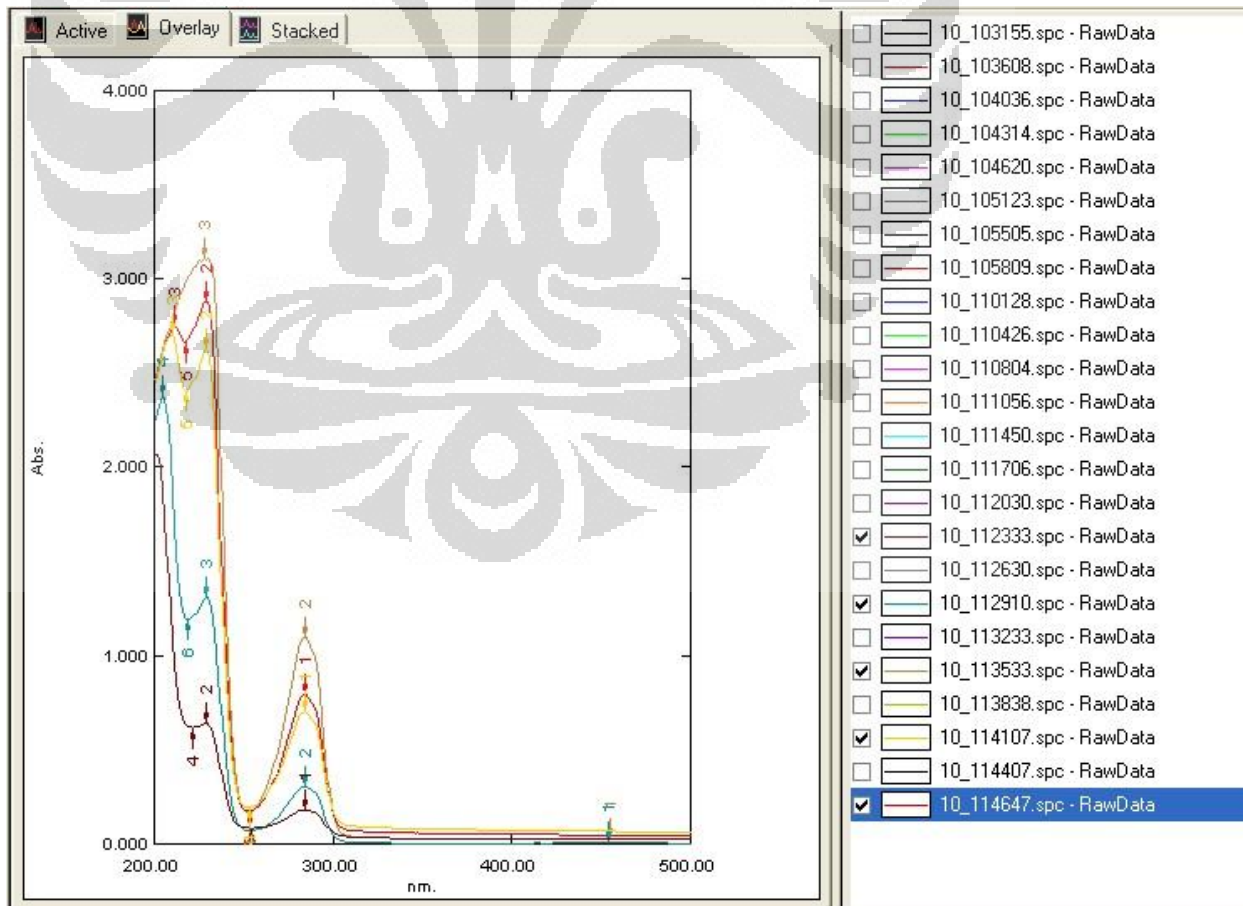
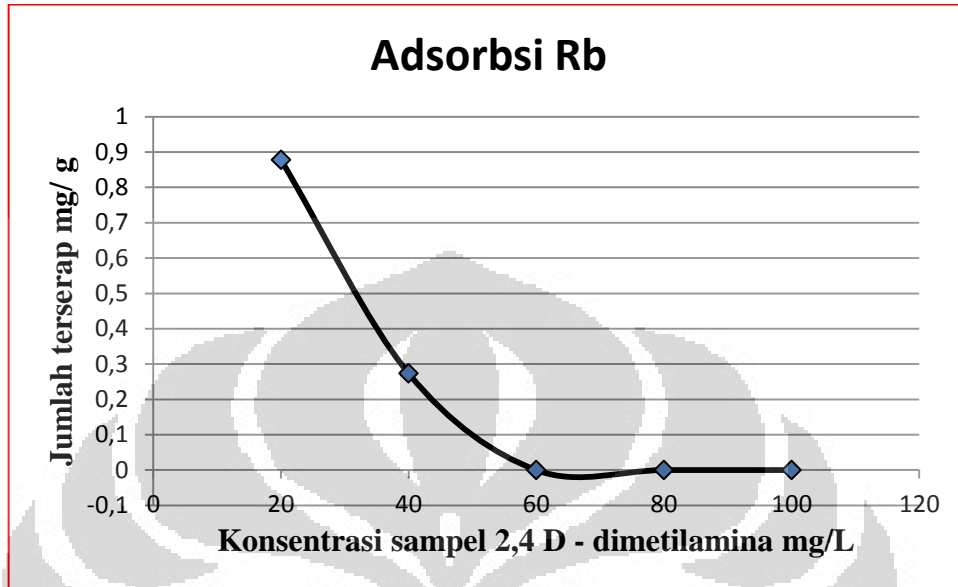
100 0,618 0,001 0,07 0,527 11,6965 77,7778 1,9444 3,8888



Kurva daya adsorpsi 2,4 D – dimetil amina oleh OCT 1 KTK
pada lamda maksimum 220 nm



Kurva daya adsorpsi 2,4 D – dimetil amina oleh bentonit alam pada lamda maksimum 220 nm

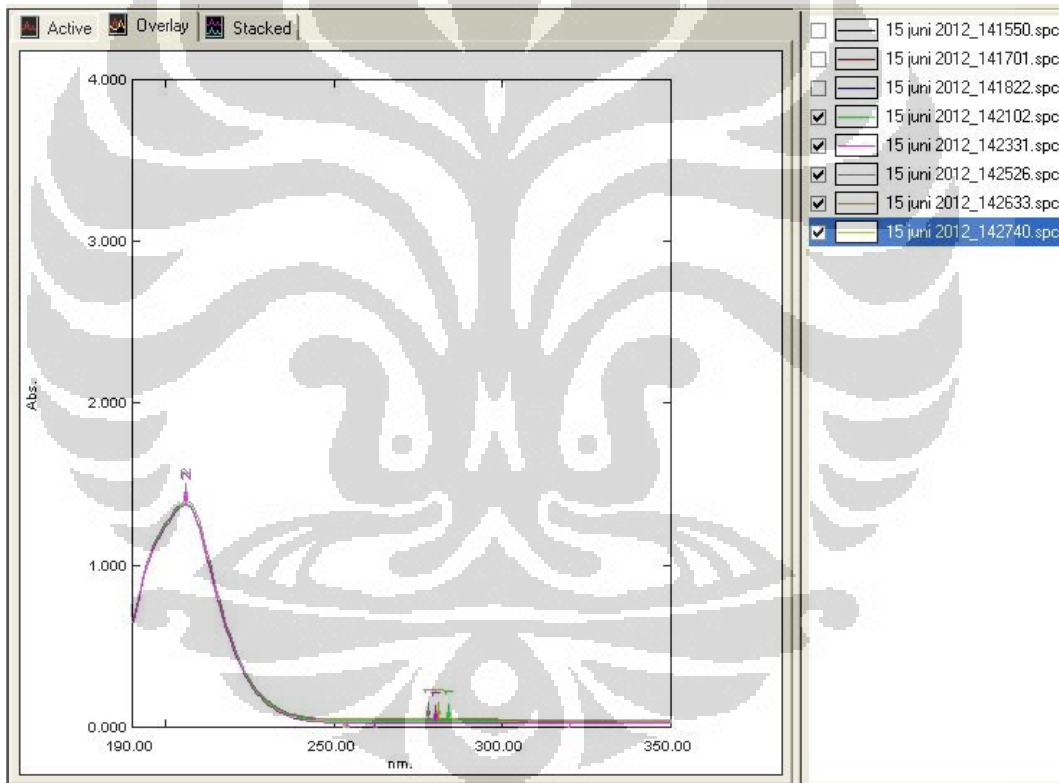
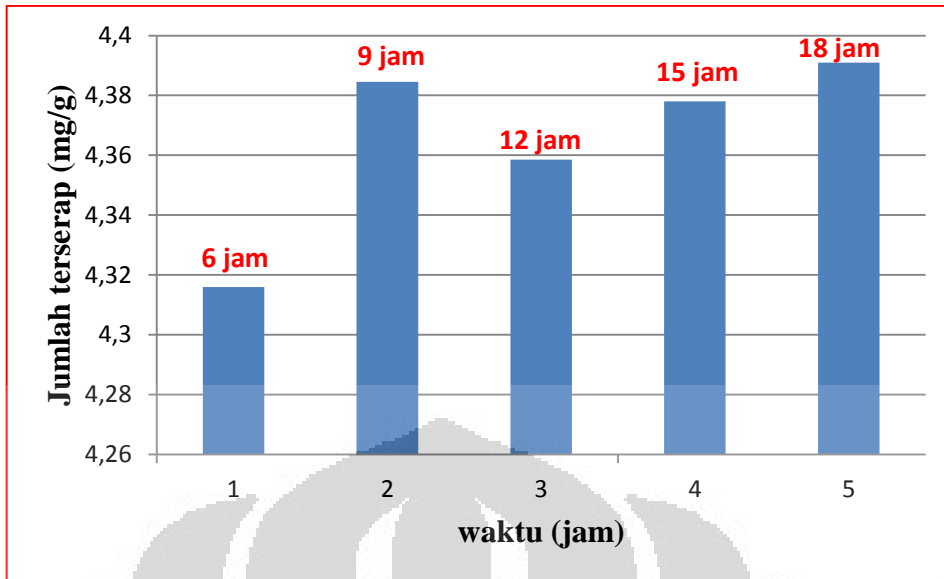


Tabel daya adsorpsi 2,4 D – dimetil amina variasi konsentrasi oleh Bentonit alam

ppm	Abs	Abs lurus	Abs Blanko	Abs sisa	[X] sisa (mg/L)	[x] Terserap (mg/L)	[x] Terserap mg/0,5 g	[x] Terserap mg/g
20	0,623	0,126	0,055	0,377	5,2863	17,5679	0,4391	0,8782
40	1,193	0,032	0,055	1,001	31,9529	5,4701	0,1367	0,2734
60	2,42	0,046	0,055	2,214	83,7905	-	-	-
80	2,693	0,062	0,055	2,417	92,47	-	-	-
100	3,026	0,072	0,055	2,794	108,576	-	-	-

Tabel daya adsorpsi 2,4 D – dimethyl amina variasi waktu
oleh OCT 1 KTK 100 ppm

Jam	Abs	Abs lurus	Abs Blanko	Abs sisa	[X] sisa (mg/L)	[x] Terserap (mg/L)	[x] Terserap mg/0,2 g	[x] Terserap mg/g
6	0,516	0,001	0,188	0,118	3,1495	86,3248	0,8632	4,316
9	0,484	0,001	0,188	0,11	1,782	87,6923	0,8769	4,3845
12	0,496	0,001	0,188	0,009	2,2948	87,1795	0,8717	4,3585
15	0,487	0,001	0,188	0,166	1,9102	87,5641	0,8756	4,378
18	0,481	0,001	0,188	0,277	1,6538	87,8205	0,8782	4,391



LAMPIRAN 8

Hasil dekomposisi *Organoclay* terinterkalasi surfaktan ODTMABr oleh TGA

	SWy-2- MMT	0.2 CEC- MMT	0.4 CEC- MMT	0.6 CEC- MMT	0.8 CEC- MMT	1.0 CEC- MMT	1.5 CEC- MMT	2.0 CEC- MMT	3.0 CEC- MMT	4.0 CEC- MMT	C ₂₁ H ₄₄ N Br	Description
Step 1												Dehydration/ (adsorption water)
Mass loss %	4.37	6.66	2.07	3.11	2.48	1.95	2.13	2.20	1.96	1.79		
Temp (°C)												
Step 2												De-hydration (water adsorbed by metal cations)
Mass loss %	1.07	1.53	2.20	0.50	0.22							
Temp (°C)	135.5	116.4	87.9	113.6	127.0							
Step 3												De-surfactant
Mass loss %		5.15	9.10	10.16	17.78	20.31	29.70	36.31	44.25	47.47	100.00	
Temp (°C)		384.5	380	281.2	283.0	233.0	202.3	192.5	184.0	179.0	200.4	
				381.2	378.8	277.7	281.9	280.0	284.7	284.0	284.0	
						374.7	379.0	377.8	382.6	381.8		
Step 4												De- hydroxylation (the structural OH units)
Mass loss %	4.92	3.54	3.69	4.54	3.42	3.59	2.90	2.55	2.22	2.13		
Temp (°C)	636.3	598.2	598.2	556.0	589.1	562.0	579.4	573.2	583.0	589.3		

* (Yunfei Xi1, Wayde Martens, Hongping He and Ray L. Frost.
Thermogravimetric analysis of organoclays intercalated with the surfactant
octadecyltrimethylammonium bromide. 2005)