

JURNAL PENDIDIKAN MATEMATIKA DAN SAINS (JPMS)

JPMS, Edisi 2, Tahun XII. Nopember 2007

DAFTAR ISI (CONTENTS) :

- Implementasi Problem Based Learning dengan Peer Lessons pada Pembelajaran Statistika Matematis Guna Meningkatkan Kemandirian Belajar
(*Implementation of Problem Based Learning With Peer Lessons in Mathematial Statistics for Increase Self Regulated Learning*)
Elly Arliani, Mathilda Susanti, Kana Hidayati, Caturiyati, & Husna Arifah, (67 – 75).
- Estimasi Interval untuk Model Tahan Hidup Weibull dengan Data Tersensor Progresif Tipe-II
(*Interval Estimation For Weibull Lifetime Model Under Type-II Progressively Censored Data*)
Dhoriva Urwatul Wutsqa Dan Kismiantini, (76 - 83).
- Perbandingan Profil Distribusi Vertikal ^{137}Cs di Lapisan Tanah Hasil Pengukuran terhadap Simulasi.
(*Comparison of ^{137}Cs Vertical Distribution Profile at Soil Layer Obtained by Measurement and Simulation*)
Nita Suhartini, (84 - 90).
- Model Pembentukan Kompleks Permukaan pada Adsorpsi 9-Aminoakridin oleh Kaolinit
(*Surface Complexation Model of the Adsorption of 9-Aminoacridine by Kaolinite*)
Jaslin Ikhsan, Endang Widjajanti LFX, & Sunarto, (91 - 99).
- Hidrogenasi Nitrobenzena Menggunakan Pd-PdO/Al₂O₃ dan Pd-PdO/C
(*Nitrobenzene Hydrogenation Using Pd-PdO/Al₂O₃ and Pd-PdO/C*)
Endang W Laksono, AK Prodjosantoso Dan Karim Th, (100 - 107).
- Uji Elektroda Platina untuk Deteksi pH secara Potensiometri
(*Study of Platinum Electode for the Detection of pH by Potentiometri Method*)
Ratu Betta Rudibyani, (108 - 112)
- Immobilisasi Flay Ash dan Bottom Ash Proses Pembakaran Batubara untuk Pembuatan Waste Pottery
(*The Immobilization of Flay Ash and Bottom Ash on Coal Combustion Process for Making Waste Pottery*)
Diananto Prihandoko & Prayitno, (113 - 120).
- Korelasi Antara Sifat Fisikokimiawi Pati Campuran dan Kualitas Sohun yang Dihasilkan
(*Correlation of Physicochemical Properties of Starch Blends and Their Noodle Quality*)
Ch. Lilis Suryani, (121 - 129).

Terakreditasi sebagai Jurnal Ilmiah berdasarkan Keputusan Ditjen DIKTI
Depdiknas No. 39/DIKTI/Kep/2004

MODEL PEMBENTUKAN KOMPLEKS PERMUKAAN PADA ADSORPSI 9-AMINOAKRIDIN OLEH KAOLINIT

SURFACE COMPLEXATION MODEL OF THE ADSORPTION OF 9-AMINOACRIDINE BY KAOLINITE

Jaslin Ikhsan, Endang Widjajanti LFX, dan Sunarto
Jurusan Pendidikan Kimia FMIPA UNY

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari reaksi pada proses adsorpsi 9-aminoakridin oleh mineral lempung kaolinite, serta menentukan konstante kesetimbangan reaksi-reaksi tersebut. Data dikumpulkan melalui eksperimen *adsorption edges* untuk menentukan pengaruh pH, isotherm adsorpsi untuk menentukan pengaruh konsentrasi sorbat, dan titrasi potensiometri untuk menentukan banyaknya ion H^+ yang diikat atau dilepaskan pada proses adsorpsi. Data titrasi selanjutnya dimodel menggunakan *Extended Constant Capacitance Surface Complexation Model (ECCM)* untuk memprediksi reaksi-reaksi adsorpsi serta konstante kesetimbangan reaksi-reaksi tersebut. Hasil pemodelan data titrasi tersebut selanjutnya dijadikan parameter tetap dalam membuat fit terhadap data *adsorption edges* dan isotherm adsorpsi. Pengukuran dengan FTIR terhadap sample kaolinit sebelum dan sesudah adsorpsi 9-aminoakridin juga dilakukan untuk mengidentifikasi gugus fungsi akibat adsorpsi molekul 9-aminoakridin. Model kompleksasi Permukaan dan FTIR menemukan bahwa 9-aminoakridin (disimbolkan L) mengikat situs X di permukaan silika tetrahedral membentuk suatu kompleks *outer-sphere*, $[X^-LH^+]^0$ melalui pergantian kation. Selain interaksi tersebut, adsorpsi juga terjadi melalui pembentukan suatu kompleks *outer-sphere* lainnya, $[(SO)^-L^0]^{-1}$, antara 9-aminoakridin dengan situs SOH di tepi kristal kaolinite pada permukaan alumina octahedral melalui ikatan hydrogen.

Kata kunci: kaolinite; 9-aminoakridin; kompleks *outer-sphere*; model kompleksasi permukaan.

ABSTRACT

This work were to determine adsorption reactions and their equilibrium constants on 9-aminoacridine adsorption by kaolinite. Data were collected by adsorption edge experiments investigating the effect of pH, adsorption isotherms enabling the effect of sorbate concentration, and acid-base titration calculating protons released or taken up by adsorption process. The extended constant capacitance surface complexation model (ECCM) were used to determine the adsorption reactions and their constants, which then used as fixed parameters to model adsorption edge and adsorption isotherm data. FTIR measurements to kaolinite samples before and after adsorption of 9-aminoacridine were also conducted to identify functional groups on the surface of kaolinite due to the adsorption. ECCM and FTIR indicate that 9-aminoacridine (symbolized L) sorbs to X permanent negatively charged sites on the siloxane faces of kaolinite forming an outer-sphere surface complex, $[X^-LH^+]^0$, by cation exchange, and to hydroxyl groups at the edges of kaolinite on the octahedral alumina faces via outer-sphere surface complex formation, $[(SO)^-L^0]^{-1}$ with hydrogen bonding.

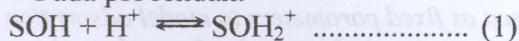
Keywords: kaolinite; 9-aminoacridine, *outer-sphere complex*; extended constant capacitance surface complexation model (ECCM).

PENDAHULUAN

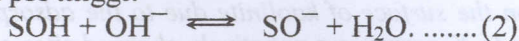
Mineral lempung menjadi bahan kajian penelitian yang menarik karena kemampuannya untuk mengurangi dekontaminasi dalam air limbah. Beberapa penelitian adsorpsi memang sudah ramai dilaksanakan, namun penentuan mekanisme reaksi dalam proses adsorpsi tersebut masih belum banyak dilaporkan. Oleh karena itu, penelitian ini berusaha memahami proses adsorpsi yang terjadi pada permukaan mineral lempung, yang harapannya dapat dijadikan referensi dalam kajian kompleksasi permukaan, ikatan dalam pembentukan kompleks, dan isoterm adsorpsi dalam proses adsorpsi. Selain itu, karena mineral lempung merupakan fraksi inorganik dalam tanah, maka pemahaman proses adsorpsi oleh mineral lempung juga memberikan wawasan dasar untuk menangani kelebihan limbah toksik di alam.

Kaolinite merupakan aluminosilikat terhidrasi dengan rumus sel satuan $[Al(OH)_4(Si_2O_3)]_2$. Kaolinite memiliki dua macam situs aktif, situs muka dan situs tepi. Situs muka (disimbolkan X) selalu memiliki muatan negatif akibat substitusi isomorfik Si^{4+} oleh Al^{3+} , di mana muatan negatif satu terjadi di setiap substitusinya (Schulze, 1989). Sebaliknya situs tepi mineral lempung merupakan sisi yang muatannya bervariasi tergantung pada harga pH, bermuatan positif pada pH rendah dan bermuatan negatif pada pH tinggi sebagai akibat protonasi dan deprotonasi grup hidroksil permukaan (SOH) (Sposito, 1984), melalui reaksi yang dapat direpresentasikan sebagai berikut:

Pada pH rendah:



Pada pH tinggi:



Secara struktural, mineral lempung tergolong tipe filosilikat 1:1. Kristalnya terdiri dari lembar-lembar oktahedral aluminium yang tertumpuk di atas lembar tetrahedral silika pada satu sisi dan lembar oktahedral di sisi lainnya. Akibatnya, bidang dasar atom hidrogen dalam satu unit kristal berhadapan dengan bidang dasar yang terdiri dari ion-ion OH^- pada lapisan berikutnya. Lapisan yang terakhir ini menghasilkan dua jenis permukaan pada mineral tersebut. Kaolinite

memiliki luas permukaan yang spesifik yaitu sekitar 7 sampai 30 m^2 / g . Karena luas permukaannya yang relatif sempit itulah, maka kemampuannya untuk adsorpsi kation terbatas (Tan, 1991).

Adsorbat yang digunakan dalam penelitian ini adalah 9-aminoakridin, suatu senyawa nitrogen heterosiklik yang bermanfaat sebagai antiseptis, indikator intraseluler dan zat warna. Senyawa ini bersifat toksik sehingga keberadaan eksesnya akan mengganggu kestabilan lingkungan. Oleh karena itu, upaya penanganan ekses limbahnya perlu diupayakan, misalnya: dengan mengetahui proses penanganan dan kondisi-kondisi penanganan yang efektif melalui proses adsorpsi.

Molekul organik berinteraksi dengan mineral lempung melalui berbagai mekanisme, antara lain: pertukaran ion, koordinasi dan dipol ion, ikatan hidrofobik, ikatan Van der Waals, ikatan pi, dan pembentukan kompleks permukaan *inner* dan *outer-sphere* (Huang, 1997 : 95, Harris *et al.*, 2001, Angove *et al.*, 2002, Jaslin *et al.*, 2005a, 2005b).

Penelitian tentang adsorpsi zat warna, termasuk di dalamnya adalah 9-aminakridin telah dilakukan sebelumnya. Namun dalam penelitian ini, dilakukan pendekatan lain untuk menjelaskan terjadinya adsorpsi yaitu dengan menggunakan model pembentukan kompleks permukaan (ECCM) dan dikonfirmasi dengan hasil FTIR untuk identifikasi gugus fungsi akibat ikatan kaolinite terhadap 9-aminoakridin. Oleh karena itu, pada dasarnya penelitian ini akan menjawab permasalahan berikut:

- Apakah kompleks yang dibentuk antara 9-aminoakridin dan permukaan kaolinite yang ditentukan dengan pemodelan menggunakan ECCM ?
- Bagaimana FTIR menjelaskan terjadinya kompleks permukaan oleh 9-aminoakridin dan kaolinite ?

METODE PENELITIAN

Subjek dan Objek Penelitian

Subjek penelitian ini adalah kaolinite, dan sebagai objek penelitian adalah kompleks yang

terbentuk antara kaolinite dengan 9-aminoakridin.

Prosedur Penelitian

Penentuan Luas Permukaan Kaolinite

Kaolinite yang digunakan dijenuhkan dengan kation- K^+ , dan diukur luas permukaan spesifiknya dengan menggunakan *surface areameter* NOVA 1000 yang ternyata adalah $17,085 \text{ m}^2/\text{g}$.

Eksperimen adsorpsi

Eksperimen adsorpsi dilaksanakan pada suhu 30°C dan dengan elektrolit pendukung KNO_3 5 mM. Eksperimen meliputi 4 macam; kinetika adsorpsi, adsorpsi tepi (adsorpsi sebagai fungsi pH), dan isoterm adsorpsi, dan titrasi asam-basa. Langkah eksperimen adalah sebagai berikut.

Kinetika adsorpsi dilaksanakan untuk menentukan waktu setimbang yang diperlukan dalam proses adsorpsi 9-aminoakridin oleh kaolinite. Suspensi kaolinite $100 \text{ m}^2\text{L}^{-1}$ dalam 5 mM larutan KNO_3 dengan volum 300 mL dibiarkan setimbang selama 18-20 jam. Ke dalam suspensi tersebut ditambahkan sejumlah volum 9-aminoakridin stok sehingga konsentrasi totalnya 0,1 mM. pH suspensi dijaga konstan 5, dan setiap durasi waktu tertentu (1 menit sampai 1 hari), sampel diambil, disentrifus, dan filtratnya dianalisis untuk sisa 9-aminoakridin dengan menggunakan spektroskopi UV-Visible pada panjang gelombang 400 nm.

Adsorpsi tepi dilaksanakan untuk mengetahui pengaruh pH pada adsorpsi. Kedalam suspensi yang berisi $100 \text{ m}^2\text{L}^{-1}$ kaolinite, 5 mM KNO_3 yang sudah setimbang ditambah KOH sampai pH nya sekitar 10. Sejumlah stok 9-aminoakridin ditambahkan supaya konsentrasinya sama dengan 0,1 mM. Suspensi diaduk selama 30 menit dengan stirer magnetik, kemudian sampel diambil dan dimasukkan ke dalam tabung reaksi tertutup. pH suspensi sisa dalam bejana reaksi diturunkan dengan menambahkan HNO_3 , dan setelah 30 menit diaduk, sampel diambil lagi. Demikian seterusnya sampai pH suspensi mencapai sekitar 3,0. Sampel-sampel yang terdapat pada tabung reaksi tertutup diaduk dengan *end-on-end shaker* selama waktu optimal yang

diperoleh dari kinetika adsorpsi, kemudian semua sampel disentrifus dan filtratnya dianalisa untuk 9-aminoakridin.

Isoterm adsorpsi dilaksanakan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi sorbat. Suspensi berisi kaolinite $100 \text{ m}^2\text{L}^{-1}$ dan 5 mM KNO_3 disesuaikan pHnya pada 4, 6, atau 8 dan dijaga konstan. Setelah itu, 3 ml larutan stock 9-aminoakridin 0,01 M yang pHnya sudah disesuaikan dengan pH eksperimen, 4 atau 6, ditambahkan ke dalam suspensi dan dibiarkan selama waktu optimum (hasil dari tahap kinetika adsorpsi). Sampel diambil dan dimasukkan ke dalam tabung reaksi tertutup. Larutan stok 5 mL ditambahkan lagi dan sampel diambil lagi, begitu seterusnya sampai volume total larutan stok yang ditambahkan sekitar 30 mL. Semua sampel dalam tabung reaksi tertutup dikocok dengan shaker selama waktu optimal, lalu disentrifus dan filtratnya dianalisa untuk konsentrasi sisa 9-aminoakridin.

Titrasi asam-basa dilaksanakan terhadap larutan 9-aminoakridin untuk menentukan reaksi disosiasinya, terhadap suspensi kaolinite saja untuk menentukan reaksi protonasi dan deprotonasi permukaan, serta terhadap suspensi yang berisi kaolinite dan 9-aminoakridin.

Larutan 9-aminoakridin pH 5,0 dalam 50 mL 0,01 M dan 5 mM KNO_3 dinaikkan menjadi sekitar 11, dan kemudian dititrasi dengan HNO_3 hingga pH 3,0. Setiap penambahan sejumlah asam, pH dimonitor dengan serius sampai perubahannya kurang dari 0,1 mV per menit, suatu kriteria yang biasanya terpenuhi selama 30 – 50 menit.

Titrasi terhadap suspensi yang berisi mineral kaolinite saja, dan 9-aminoakridin – kaolinite dilakukan dengan cara yang sama. Suspensi harus diaduk dulu selama 18 – 24 jam sebelum pelaksanaan titrasi. Sedangkan konsentrasi spesies organik dan mineral lempung sama dengan konsentrasi dalam eksperimen *adsorption edge*.

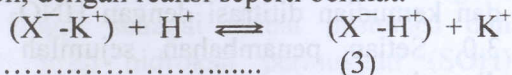
Teknik Analisis Data

Reaksi pembentukan kompleks pada proses adsorpsi ditentukan melalui model terhadap data yang diperoleh dari 3 eksperimen terpisah. Harga

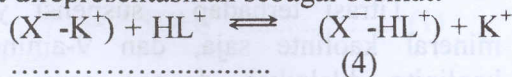
konstante kesetimbangan untuk adsorpsi/desorpsi proton, spesiasi larutan spesies 9-aminoakridin, dan adsorpsi spesies 9-aminoakridin dapat dilakukan dengan membuat *fit* dari data titrasi asam basa menggunakan program komputer GRFIT (Ludwig 1992). Hasil model terhadap data titrasi tersebut selanjutnya dijadikan parameter tetap untuk memodel data adsorpsi tepi dan isotherm adsorpsi, sehingga data dari ketiga set eksperimen terpisah tersebut dapat dimodel secara konsisten dengan menggunakan parameter yang sama. Parameter tersebut meliputi reaksi dan konstante kesetimbangan reaksi pada proses adsorpsi yang diteliti.

Untuk keperluan model, Menurut Schindler *et al.* (1997) situs aktif permukaan mineral lempung dibedakan menjadi dua: situs tepi (SOH) dan situs muka (X^-). Reaksi-reaksi spesifik pada situs tepi aktif yang mungkin terjadi adalah:

- Protonasi dan deprotonasi SOH (direpresentasikan oleh persamaan 1 dan 2).
- Adsorpsi 9-aminoakridin dalam bentuk netral atau ion, melalui pembentukan ikatan antara situs SOH (dapat yang tak bermuatan, terprotonasi atau terdeprotonasi).
- Situs X^- diasumsikan mengikat ion K^+ dari elektrolit medium KNO_3 yang dapat mengalami pergantian kation oleh adanya proton, dengan reaksi seperti berikut.



- Pergantian kation dalam situs muka oleh kation organik (HL^+) dengan reaksi yang dapat direpresentasikan sebagai berikut:



- Kompleks yang terbentuk tersebut dapat *outer-sphere* atau *inner-sphere*.

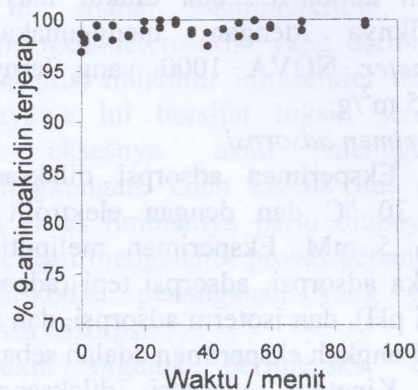
Analisis terhadap spektra FTIR juga dilaksanakan untuk konfirmasi dalam model kompleksasi permukaan.

HASIL PENELITIAN

Kinetika Adsorpsi

Kinetika adsorpsi yang dilakukan pada pH 4 menyarankan bahwa adsorpsi oleh mineral

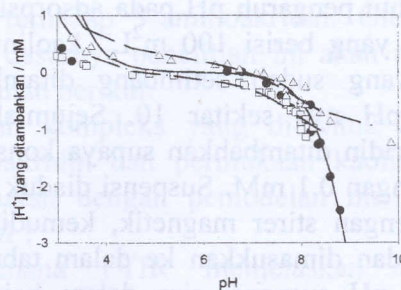
lempung kaolinite berlangsung sangat cepat, dan mencapai keadaan setimbang setelah 30 menit (Gambar 1). Oleh karena itu, waktu kesetimbangan yang dipilih dalam penelitian ini adalah 30 menit.



Gambar 1. Kinetika adsorpsi 0.1 mM 9-aminoakridin oleh $100 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ kaolinite pada suhu 30°C dan pH 4.

Titirasi Asam-Basa

Titirasi terhadap larutan 9-aminoakridin ini bertujuan untuk menentukan reaksi hidrolisis dan konstante kesetimbangan 9-aminoakridin. Hasil titrasi ini diberikan dalam Gambar 1. Garis dalam gambar tersebut merupakan hasil model yang terbaik dari pemodelan dengan reaksi dan konstante kesetimbangan sebagaimana dicantumkan dalam Tabel 1.



Gambar 2. Titirasi (●) 0.01M 9-aminoakridin, (□) $100 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ kaolinite, dan (Δ) suspensi berisi $100 \text{ m}^2 \text{ L}^{-1}$ kaolinite dan 0.1mM 9-aminoakridin. Garis merupakan hasil hitung dengan menggunakan parameter yang dicantumkan dalam Tabel 1.

Adsorpsi Tepi

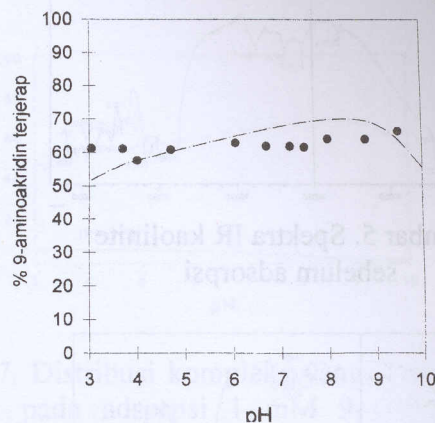
Gambar 3 menunjukkan adsorpsi 9-aminoakridin oleh kaolinite yang tidak dipengaruhi oleh pH. Dalam rentang pH yang diamati, 3 – 10, prosentase 9-aminoakridin yang terjerap tidak berbeda secara signifikan.

Isotherm Adsorpsi

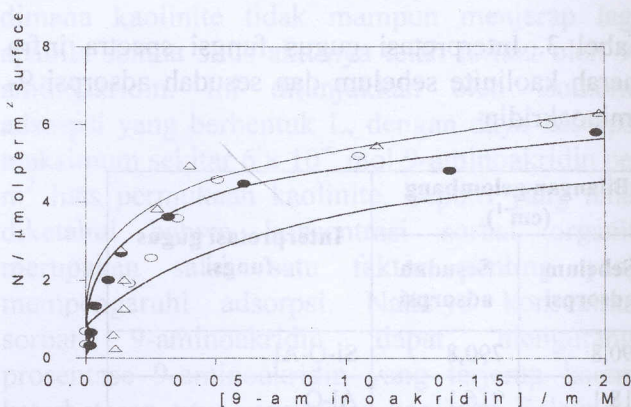
Isotherm adsorpsi 0,1 mM 9-aminoakridin oleh kaolinite diukur pada pH 4, 6 dan 8. Data hasil pengukuran beserta garis hasil perhitungan model diberikan dalam Gambar 4. Adsorpsi pada kaolinite menghasilkan kurva berbentuk L pada pH 4, 6 maupun 8.

Tabel 1. Parameter Model Kompleksasi Permukaan dalam Proses Adsorpsi 9-Aminoakridin oleh Kaolinite

Konstante Kesetimbangan Reaksi Disosiasi 9-Aminokridin, log₁₀ K	
$L + H^+ \rightleftharpoons LH^+$	2,382
$L + OH^- \rightleftharpoons L(OH)^-$	-9,271
Konsentrasi situs	
SOH / mmol m ⁻²	0.02925
X ⁻ / mmol m ⁻²	0.0087
Kapasitan dalam (F m ⁻²)	3
Kapasitan luar (F m ⁻²)	7
Konstante Kesetimbangan Adsorpsi 9-Aminoakridin, log₁₀ K	
$[X^-K^+]^0 + L + H^+ \rightleftharpoons [X^-LH^+]^0 + K^+$	8,720
$SOH + L \rightleftharpoons [(SO)^-L^0]^- + H^+$	0,360



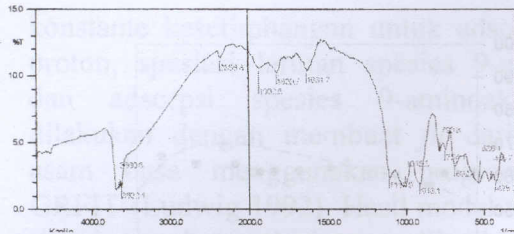
Gambar 3. Adsorpsi 9-aminoakridin 1x10⁻³ M oleh kaolinit pada suhu 30 °C, dan konsentrasi elektrolit pendukung KNO₃ 5 mM. Garis merupakan hasil pemodelan dengan parameter dicantumkan pada Tabel 1.



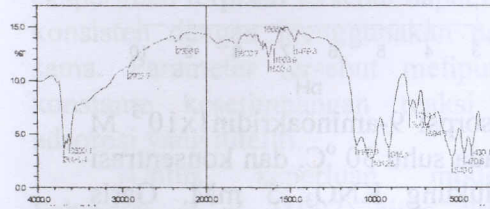
Gambar 4. Isotherm adsorpsi 0,1 .mM 9-aminoakridin oleh kaolinite pada pH 4 (●), pH 6 (○), dan pH 8 (Δ).Garis merupakan hasil pemodelan dengan parameter dicantumkan pada Tabel 1

Spektra Infra Merah.

Gambar 5 dan 6 berturut-turut merupakan spektra inframerah dari kaolinite sebelum dan sesudah adsorpsi 9-aminoakridin. Interpretasi gugus fungsi akibat adsorpsi diberikan dalam Tabel 3.



Gambar 5. Spektrogram IR kaolinite sebelum adsorpsi



Gambar 6. Spektrogram IR kaolinite setelah adsorpsi 9-aminoakridin

Tabel 3. Interpretasi gugus fungsi spectra infra merah kaolinite sebelum dan sesudah adsorpsi 9-aminoakridin

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)		Interpretasi gugus fungsi
Sebelum adsorpsi	Sesudah adsorpsi	
790,8	790,8	Si-O-Al
918,1	916,1	Al-O
1018,3	1012,6	Si-O-Si (stretching)
	1479,3	Deformasi N-H
	1598,9	Uluran cincin (pita kerangka), C = C
1631,7	1633,7	OH dari H ₂ O
	2927,7	Amina primer -NH ₂
3622,1 3660,6	3620,1	-OH bebas
	3693,4	SiONH ₂

PEMBAHASAN

Observasi umum

Kaolinite menyerap 9-aminoakridin dalam jumlah yang sangat besar seperti ditunjukkan oleh Gambar 3. Situs manakah yang berperan dalam

adsorpsi ini, situs muka bermuatan permanen (X⁻) atau situs SOH bermuatan variatif. Kinetika sorpsi yang sangat cepat oleh permukaan kaolinite merupakan suatu kenyataan yang dapat diprediksikan dan diharapkan terjadi karena kaolinite tidak memiliki daerah interlayer (permukaan internal), tidak seperti yang dimiliki filosilikat 2:1. Untuk itulah masa kesetimbangan adsorpsi oleh kaolinite tercapai dalam waktu yang sangat singkat seperti yang ditunjukkan oleh kinetika adsorpsi (Gambar 1). Pada situs permukaan kaolinite yang manakah adsorpsi terhadap molekul zat warna terjadi? Penjelasan ini terkait dengan konsentrasi situs, kapasitas bidang dan potensial permukaan, serta konstanta kesetimbangan reaksi protonasi-deprotonasi permukaan, yang akan ditentukan melalui ECCM. Berdasarkan spektra FTIR, terindikasi terikatnya gugus fungsional -NH₂ oleh permukaan kaolinite karena terdapatnya serapan SiO pada panjang gelombang 790,8, dan 1018,3 cm⁻¹, dan serapan SiONH₂ pada panjang gelombang 3693,4 cm⁻¹. Perubahan yang nampak pada kaolinite setelah adsorpsi 9-aminoakridin adalah terdapatnya puncak medium pada panjang gelombang 2927,7 cm⁻¹ yang mencirikan adanya gugus amina primer (-NH₂).

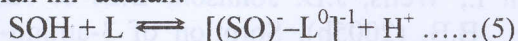
Situs X⁻ kaolinite mungkin juga memiliki peran penting dalam adsorpsi sorbat.. Memang tidak mudah memilahkan adsorpsi pada situs X⁻ atau SOH kaolinite karena adsorpsi terjadi pada range pH yang overlap. Perbedaan peran kedua situs tersebut akan terlihat jelas manakala adsorpsi oleh kedua situs terjadi pada range pH yang terpisah sebagaimana yang dilaporkan Jaslin *et al.* (1999) pada adsorpsi ion Mn²⁺ oleh kaolinite. Pada pH rendah adsorpsi terjadi karena sorbat terikat oleh situs X⁻ dan hampir tidak ada yang terikat oleh situs SOH. Sebaliknya pada pH tinggi adsorpsi terjadi di situs SOH.

Oleh karena itu, model kompleksasi permukaan dilaksanakan pertama kali dengan pembentukan kompleks dengan gugus SOH, dan kompleks tersebut memiliki gugus amina primer. Kompleks ini bisa jadi *outer-sphere* atau *inner-sphere*. Jika hasil model tidak fit dengan baik, maka model juga melibatkan situs X⁻.

Model Pembentukan Kompleks Permukaan

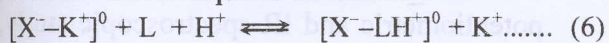
Pemodelan data menyarankan bahwa adsorpsi terjadi pada kedua situs kaolinite. Tipe kompleks yang dibentuk oleh 9-aminoakridin dan kaolinite berdasarkan hasil model dan spektra inframerah adalah kompleks *outer-sphere*, $[\text{SO}^--\text{L}^0]^{-1}$ melalui ikatan hidrogen. Jika grup silanol pada kaolinite eksis sebagai SO^- , maka ikatan hidrogen terjadi melalui H dari H-N-H dengan SO^- . Ini ditunjukkan oleh serapan inframerah pada panjang gelombang 2927 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya amina primer di kaolinite. Usulan ini sejalan dengan apa yang telah ditemukan dan dilaporkan oleh Nordin *et al.* (1998). Mereka mempelajari adsorpsi asam piromelitik oleh Boehmite melalui spektra inframerah dan modeling data titrasi potensiometri, dan menyimpulkan bahwa interaksi terjadi melalui pembentukan kompleks *outer-sphere* antara piromelitik dan situs AlOH_2^+ . Salah satu ciri terbentuknya kompleks *outer-sphere* adalah tidfak bergesernya spektra serapan dari gugus yang teridentifikasi. Persson *et al* (1998) juga melaporkan bahwa kompleksasi *inner-sphere* antara ftalat dan goethite menyebabkan bergesernya serapan ftalat dari panjang gelombang 1300 ke 1700 cm^{-1} .

Reaksi pembentukan kompleks yang diusulkan dari modeling data eksperimen dalam penelitian ini adalah:

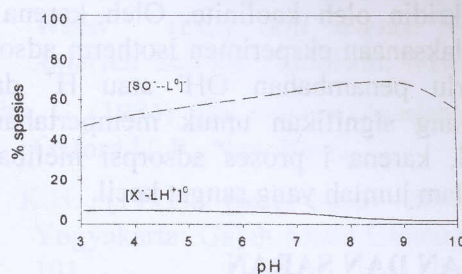


Dimana L adalah 9-aminoakridin.

Modeling juga menyarankan terjadinya ikatan antara situs X^- kaolinite dengan 9-aminoakridin terprotonasi (LH^+), melalui reaksi pertukaran kation membentuk suatu kompleks *outer-sphere* $[\text{X}^--\text{LH}^+]^0$. Ion K^+ yang terikat oleh kaolinite digantikan oleh kation LH^+ . Kompleks ini dominan terjadi pada rentang pH yang diamati. Ini dapat difahami karena kaolinite memiliki densitas situs X^- yang tinggi (Tabel 1) dan memiliki afinitas tinggi terhadap LH^+ . Reaksi pembentukan kompleks ini adalah



Distribusi kompleks permukaan yang terbentuk antara permukaan kaolinite dan 9-aminoakridin diberikan dalam Gambar 7.



Gambar 7. Distribusi kompleks yang terbentuk pada adsorpsi 1 mM 9-aminoakridin oleh kaolinite, yang dihitung berdasarkan parameter yang tertera dalam Tabel 1.

Model ini juga menunjukkan bahwa adsorpsi terjadi mengikuti isotherm Langmuir, dimana kaolinite tidak mampun menjerap lagi apabila semua situs aktifnya telah terikat oleh 9-aminoakridin. Ini ditunjukkan oleh isotherm adsorpsi yang berbentuk L, dengan daya adsorpsi maksimum sekitar 6×10^{-6} mol 9-aminoakridin per m^2 luas permukaan kaolinite. Seperti yang telah diketahui bahwa konsentrasi sorbat organik merupakan salah satu faktor penting yang mempengaruhi adsorpsi. Naiknya konsentrasi sorbat 9-aminoakridin dapat mengurangi prosentase 9-aminoakridin yang terjerap karena keterbatasan situs permukaan kaolinite. Selain itu, besarnya konsentrasi sorbat dapat meningkatkan tolakan antar molekul organik sehingga mengurangi afinitasnya untuk mengikat permukaan kaolinite.

Adsorption edge menyarankan bahwa adsorpsi 9-aminoakridin tidak dipengaruhi oleh harga pH. Prosentase 9-aminoakridin yang terjerap hampir sama dalam semua rentang pH yang diamati. Ini menunjukkan bahwa prosentase 9-aminoakridin yang terjerap oleh situs SOH hanyalah kecil dibandingkan dengan jumlah total 9-aminoakridin yang terjerap, mengingat situs SOH yang sangat tergantung pada harga pH. Isotherm adsorpsi yang dilaksanakan pada pH tetap 4, 6, dan 8 juga memberikan hasil yang hampir sama, dengan jumlah 9-aminoakridin terjerap hampir sama. Ini juga menunjukkan

bahwa pH kurang berpengaruh terhadap adsorpsi 9-aminoakridin oleh kaolinite. Oleh karena itu, dalam pelaksanaan eksperimen isotherm adsorpsi, tidak perlu penambahan OH^- atau H^+ dalam jumlah yang signifikan untuk mempertahankan harga pH, karena i proses adsorpsi melibatkan proton dalam jumlah yang sangat kecil.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

FTIR dan model Kompleksasi Permukaan terhadap data eksperimen menyimpulkan bahwa:

- Adsorpsi 9-aminoakridin oleh kaolinite terjadi melalui pembentukan dua kompleks *outer-sphere* $[\text{X}^--\text{LH}^+]^0$ dan $[(\text{SO})^--\text{L}^0]^{-1}$.
- Kompleks *outer-sphere* $[\text{X}^--\text{LH}^+]^0$ terbentuk melalui reaksi pertukaran kation, dimana LH^+ (9-aminoakridin terprotonasi) menggantikan K^+ yang terikat oleh situs bermuatan negatif (X^-) pada permukaan silika tetrahedral mineral lempung, sedangkan kompleks *outer-sphere* $[(\text{SO})^--\text{L}^0]^{-1}$ terjadi melalui ikatan hidrogen antara 9-aminoakridin dengan situs SOH alumina oktahedral.

Saran

- Kesimpulan yang ditarik dari hasil penelitian ini masih cenderung usulan yang perlu diteliti lebih mendalam, karena keterbatasan alat pendukung untuk konfirmasi eksperimen adsorpsi.
- Perlu dilakukan pengukuran lebih teliti dengan menggunakan ATR-FTIR dan XPS (jika memungkinkan) untuk mendukung / konfirmasi kesimpulan dari penelitian ini.
- Penggunaan *Triple Layer Surface Complexation Model* dan penggunaan alat bantu hitung yang bisa menghitung konstante kesetimbangan fase cair-padat mungkin akan memberikan hasil yang lebih memuaskan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Artikel ini ditulis dari hasil Penelitian Fundamental tahun 2006, yang didanai oleh DP2M Dirjen DIKTI, dengan nomor kontrak:

018/SP3/PP/DP2M/II/2006. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada DP2M yang memungkinkan terlaksananya penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Angove, M. J., Fernandes, M.B. & Jaslin I. (2002). The sorption of anthracene onto goethite and kaolinite in the presence of some benzene carboxylic acids, *J. Colloid Interface Sci.* 247, 1.
- Harris, R. G., Wells, J.D. & Johnson, B.B. (2001). Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 180, 131.
- Jaslin I., Wells, J. D. & Johnson, B. B., (1999). A Comparative Study of the Adsorption of Transition Metals on Kaolinite, *J. Colloid Interface Sci.* 217, 403
- Jaslin I., M. J. Angove, Wells, J.D., & Johnson, B.B. (2005a). Surface Complexation Modeling of the Sorption of 2-, 3-, and 4-aminopyridine by Montmorillonite. *J. Colloid Interface Sci.* 284, 383.
- Jaslin I., Wells, J.D. Johnson, B.B. & Angove, B.B. (2005b). Sorption of 3-amino-1,2,4-triazole and Zn(II) onto Montmorillonite, *Clays and Clay Minerals.* 53(2), 137.
- Ludwig, C. (1992). *GRFIT - A computer program for solving speciation problems: evaluation of equilibrium constants, concentration and other physical parameters.* Switzerland: University of Bern
- Nordin, J., Persson, P., Nordin, A., & Sjöberg, S. (1998). Inner-sphere and outer-sphere complexation of a polycarboxylic acid at the water_boehmite interface: a combined potentiometric and IR spectroscopic study, *Langmuir.* 14, 3655

