

Isoterma dan Termodinamika Adsorpsi Kation Cu^{2+} Fasa Berair pada Lempung Cengar Terpilar

Syaiful Bahri^{1*)}, Muhdarina²⁾, Nurhayati²⁾ dan Fitri Andiyani²⁾

¹⁾Fakultas Teknik, Universitas Riau, Pekanbaru 28293

²⁾Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Riau, Pekanbaru 28293

Diterima 15-05-2010

Disetujui 16-09-2011

ABSTRACT

Pillared Cengar clay have been synthesized by two methods, first clay suspension is directly mixed into aqueous solution of hydroxy-aluminum polycations (WK) and second by mixing the clay suspension into the solution of sodium acetate and hydroxy-aluminum polycations (SAK) sequentially. Both clays were calcined in air on atmospheric condition. Diffraction pola, surface morphology and cation exchange capacity of the pillared clays were characterized using X Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and visible spectrophotometry methods, respectively. The pillared clays showed increases of basal spacing from 3.57 Å to 4.55 Å and smectite as a new mineral. Morphology of SAK has more heterogeneous surface with small plates and agglomeration of grains compare with WK which small plates. Adsorption of aqueous cation of Cu^{2+} were studied on various variables of initial concentration as well as temperatures. As the result, adsorption of cation Cu^{2+} on pillared Cengar clay is corresponding to Freundlich isotherm, while the adsorption capacity of WK on cation Cu^{2+} is slightly lower than SAK. The thermodynamic aspect, the WK is reflected possessed exothermic processes with negative entropy, increased in Gibbs energy and non spontaneous, while the SAK possessed endothermic processes having positive entropy, decreased in Gibbs energy and non spontaneous.

Keywords: basal spacing, freundlich, heterogeneous surface, pillared cengar-clay, smectite

PENDAHULUAN

Keberadaan logam berat di dalam air menjadi topik pembicaraan yang hangat dewasa ini. Logam berat menjadi bahan pencemar yang meracuni biota air meski pada konsentrasi yang rendah sekalipun, karena ia tidak mudah terbiodegradasi. Pembuangan limbah perkotaan dan industri dari hasil pengolahan dan pemakaian ulang logam Cu dan produknya telah menimbulkan peningkatan kuantitas Cu yang tersebar ke dalam air dan tanah. Pada kondisi ini, Cu dianggap sebagai racun karena telah mempengaruhi rantai makanan (Mouta *et al.* 2008). Kelebihan dosis Cu pada manusia dapat mengakibatkan gangguan dan kerusakan selaput lendir, berbahaya terhadap hati, usus, ginjal, pernafasan serta menurunkan fungsi sistem syaraf pusat. Hati merupakan target sensitif dari keracunan Cu yang menyebabkan penyakit Wilson, suatu sirosis hati pada anak-anak di India (ATSDR 2002; Mouta *et al.* 2008).

Banyak metoda yang telah digunakan untuk melepaskan kontaminan logam berat dari dalam air, seperti penyerapan, penjerapan, pengendapan, pengomplekan, oksidasi-reduksi, osmosis terbalik atau elektrolisis. Namun metoda adsorpsi atau penjerapan terbukti sebagai metoda yang lebih efektif untuk melepaskan polutan logam berat mulai dari konsentrasi rendah sampai sedang (Manohar *et al.* 2006; Mouta *et al.* 2008; Yu *et al.* 2008).

Adsorpsi adalah proses pemusatan molekul atau ion adsorbat secara fisika atau kimia di atas permukaan adsorben sebagai akibat daripada ketidakseimbangan gaya permukaan (Eckenfelder 2000). Pendekatan sederhana untuk mendapatkan hubungan antara konsentrasi kation teradsorpsi dengan konsentrasi kation di dalam larutan melalui isoterma dapat memberikan parameter-parameter kuantitatif proses seperti kapasitas adsorpsi dan afinitas kation oleh adsorben. Distribusi kation logam diantara fasa cair dan fasa padat merupakan ukuran posisi keseimbangan dalam proses adsorpsi, dimana sistem adsorpsi tersebut dapat dinyatakan dengan satu set sifat termodinamika yang melibatkan pengukuran panas dan spontanitas reaksi adsorpsi (Mouta *et al.* 2008).

Agar proses adsorpsi berjalan ekonomis, maka dapat dipilih mineral lempung sebagai adsorben karena mineral ini mudah ditemui dan sebagai produk lokal yang berlimpah. Lempung mempunyai peranan penting di lingkungan, dengan menunjukkan aksi sebagai pemerangkap alami kation dan anion melalui proses pertukaran ion, adsorpsi atau gabungannya. Lempung adalah hidrat alumino-silikat yang mengikat berbagai kation atau anion penukar seperti Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , Na^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} atau NO_3^- di permukaannya. Ion-ion ini dengan mudah dapat bertukar dengan ion lain dari luar tanpa mempengaruhi struktur utama

*Telp: +6282173360911

Email: sybahri2002@yahoo.co.uk

alumino-silikat dari lempung tersebut. Sifat lain yang menarik dari lempung diantaranya memiliki luas permukaan spesifik yang besar, struktur berlapis-lapis, bersifat sebagai asam Bronsted dan Lewis, mempunyai kestabilan mekanik dan kimia yang tinggi (Bhattacharyya & Gupta 2008).

Lempung terpillar merupakan salah satu padatan lempung olahan yang banyak berperan di bidang pemisahan, katalitik, adsorben, elektroda, komposit dan sensor (Muhdarina *et al.* 2001; Centi & Perathoner 2008). Pemiliran lempung bertujuan untuk meningkatkan kestabilan termal, jumlah dan jenis pori, luas permukaan spesifik serta keasaman permukaan lempung, dengan menambahkan polikation logam-hidroksi ke dalam interlayer lempung. Selanjutnya dengan kalsinasi akan mengubah polikation menjadi kluster logam oksida yang kaku sehingga menghambat kerusakan ruang interlayer (Centi & Perathoner 2008; Trujillano *et al.* 2009). Pilar smektit-Al menunjukkan kemampuan menyerap kation Co(II) (Manohar *et al.* 2006), kation Cd(II) (Yu *et al.* 2008) dan fosfat (Tian *et al.* 2009), di dalam larutan berair. Tujuan utama kajian ini menggunakan lempung alam yang berasal dari desa Cengar sebagai prekursor untuk menyiapkan adsorben lempung terpillar dengan mempelajari sifat fisiko-kimia dan potensi adsorpsi untuk melepaskan kation Cu^{2+} dari dalam air.

BAHENDANMETODE

Bahan baku lempung dan reagensia kimia. Bahan baku lempung diambil acak di desa Cengar, Lubuk Jambi, Kabupaten Kuantan Singingi. Lempung dikering-anginkan, dihaluskan dan diayak dengan ukuran 300-500 μm . Serbuk lempung alam direndam di dalam air suling selama 5 jam sambil sesekali diaduk, kemudian didiamkan semalaman dan cairan bagian atasnya dibuang. Saring sisa cairan, pastinya dikering-anginkan dan disimpan, selanjutnya siap dipilarisasi. Identifikasi awal lempung alam mengandung mineral kaolinit dan muskovit dengan kuarsa sebagai material non lempung.

Reagensia untuk pemilar, karakterisasi dan uji adsorpsi adalah $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH, CH_3COONa , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, KCl dan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, semuanya berupa material *analytical grade*. Senyawa pemilar ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan NaOH) disediakan dalam keadaan segar dengan konsentrasi 0,2 M, begitu pula larutan adsorbat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disiapkan dalam keadaan segar dengan konsentrasi larutan induk 100 ppm.

Pilarisasi adsorben. Sebanyak masing-masing 10 g lempung dibuat suspensi di dalam air bidestilasi 2% w/v (WK) dan 200 ml larutan sodium asetat 1 M (SAK), diaduk 5 jam pada suhu kamar, didiamkan semalam. Disiapkan juga

larutan pemilar yang segar NaOH 0,2 M dan $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,2 M dalam air. Larutan NaOH ditambahkan secara lambat kepada 250 ml larutan aluminium klorida sambil diaduk tetap pada suhu 80°C sehingga dicapai rasio $\text{OH}/\text{Al}^{3+}=2,4$. Campuran ini dibiarkan terhidrolisis selama 24 jam pada suhu kamar sambil diaduk (pH dicatat). Larutan pemilar ditambahkan kepada setiap suspensi lempung pada suhu 80°C sambil tetap diaduk selama 4 jam. Kemudian campuran disentrifus pada 1000 rpm dan pastinya dicuci dengan air bidestilasi sampai air cucianya bebas ion klorida dan dikeringkan pada 60°C selama 30 menit. Terakhir, campuran ini dikalsinasi selama 4 jam di dalam sebuah furnace pada 600°C dan didinginkan di dalam desikator.

Karakterisasi. Pola difraksi lempung alam dan lempung terpillar dianalisis menggunakan instrument XRD jenis Siemens D-5000 dengan Cu Ka, sedangkan morfologi permukaannya dilacak dengan alat SEM model 1450 VPSEM LEO pada 15 kV dan pembesaran 20.000 kali. Penentuan kapasitas tukar kation dibuat di bawah keadaan statik berdasarkan jumlah kation yang masuk ke dalam larutan setelah penggantian dengan kation NH_4^+ , lalu NH_4^+ yang tertukar ditarik dengan kation K^+ dan ditentukan secara spektrofometri sinar tampak menggunakan reagen pengomplek Nessler.

Prosedur adsorpsi dan evaluasi data. Sebanyak 0,1 g sampel dimasukkan ke dalam 10 ml larutan adsorbat (kation Cu^{2+} di dalam air) di dalam sebuah erlenmeyer dan diletakkan di dalam sebuah *waterbath shaker* sambil diaduk tetap pada 120 rpm. Parameter yang diamati adalah konsentrasi awal larutan adsorbat dan temperatur proses adsorpsi. Konsentrasi adsorbat dalam filtrat diukur secara spektroskopi serapan atom model SOLAAR32 AA Spectrometer dengan pengukuran dibuat tiga replikat. Jumlah adsorbat pada kesetimbangan, q_e dihitung menurut:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

dengan C_o dan C_e masing-masing konsentrasi awal dan konsentrasi pada kesetimbangan (mg/l) adsorbat dalam fasa cair, V , volume larutan adsorbat (l), dan m , massa adsorben (g). Selanjutnya data dievaluasi menggunakan model-model isoterma dan termodinamika yang sesuai.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi lempung Cengar terpillar. Perbedaan puncak difraktogram lempung alam dan lempung hasil pilarisasi didapati di sepanjang area 2θ : 10^0 - 30^0 seperti terlihat pada Gambar 1. Lempung alam INC-O menempati jarak kisi d 7,15 Å (2θ : 12,35°) dan 3,57 Å (2θ : 24,87°) yang keduanya

merupakan ciri adanya kaolinit. Setelah pilarisasi, pada kedua lempung terpillar WK dan SAK muncul puncak baru pada jarak kisi d 4,55 Å (2θ : 19,42°) dan 3,25 Å (2θ : 27,32°), sedangkan salah satu puncak utama kaolinit pada d 7,15 Å hilang. Onal (2007), menunjukkan bahwa pada 2θ : 19,42° dan 27,32° merupakan ciri adanya mineral smektit, yakni suatu lempung tipe 2:1.

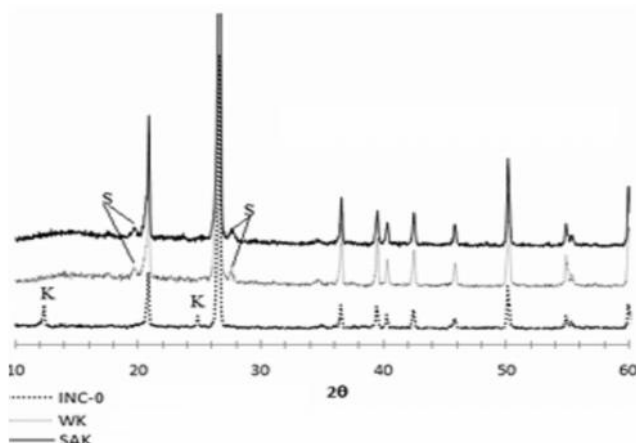
Reaksi pilarisasi terutama disebabkan oleh pertukaran ion, disamping adsorpsi spesies Al yang lain (Altunlu & Yapar 2007). Sementara itu menurut Aceman *et al.* (2000), produk hidrolisis larutan berair aluminum dengan sodium hidroksida menghasilkan tiga spesies ion di dalam larutan yaitu sebagai monomer Al, sebagai $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ yang dikenal dengan oligomer Al_{13} atau ion Keggin serta sebagai polimer Al dengan komposisi yang belum diketahui. Sesuai dengan hasil hidrolisis yang memberikan pH 4,12, maka diyakini ion Keggin adalah produk yang lebih dominan dalam campuran hidrolisis. Namun karena kuatnya ikatan yang ada pada rangka kaolinit dan kapasitas tukar kationnya yang sangat rendah, maka proses pilarisasi tidak berjalan dengan

sempurna sehingga peningkatan jarak kisi cukup kecil. Sehubungan dengan munculnya mineral smektit disebabkan oleh adsorpsi spesies Al ke dalam rangka lempung. Muhdarina *et al.* (2001), menggunakan lempung kaolinit dengan pemilar ion Keggin berhasil meningkatkan jarak kisi sebesar 2,95 Å yang merupakan pergeseran dari 7,24 Å (kaolinit) menjadi 10,19 Å (illit). Perbedaan itu disebabkan karena lempung pada penelitian ini merupakan campuran dari pada kaolinit dan muskovit (Muhdarina *et al.* 2008).

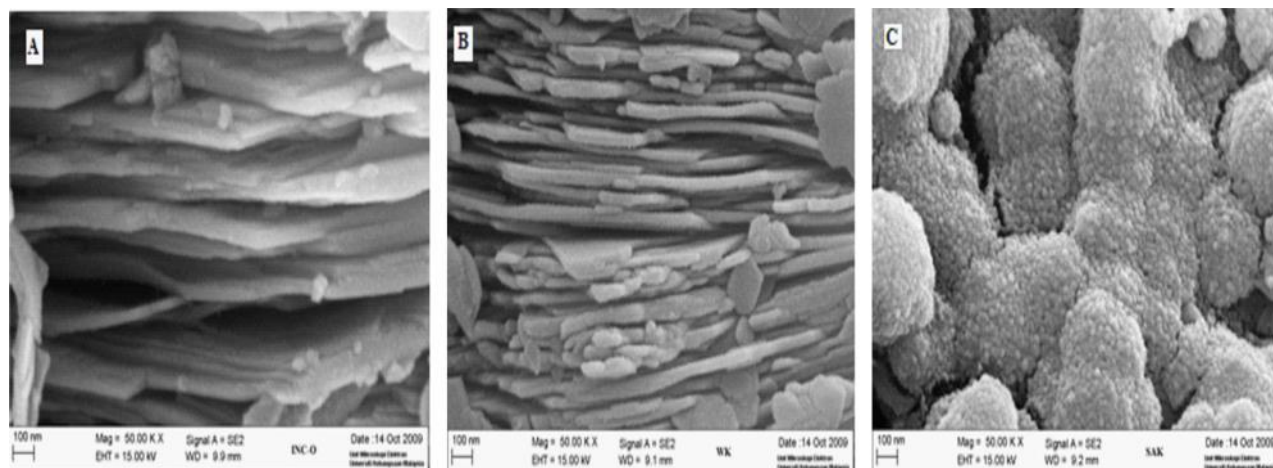
Morfologi permukaan lempung Cengar terpillar.

Struktur permukaan lempung alam (INC-O) dan lempung terpillar, WK dan SAK, diperlihatkan pada Gambar 2. Morfologi struktur permukaan partikel adsorben INC-O dan WK tampak sebagai lembaran atau serpihan yang tidak beraturan dengan ukuran yang bervariasi, dimana ukuran lembaran pada WK lebih kecil dari pada INC-O. Permukaan SAK tampak sebagai lembaran dan butiran-butiran kecil yang membentuk gumpalan, dimana butiran-butiran itu berada di antara lembaran-lembaran yang berarti sebagian dari lembaran INC-O telah berubah bentuk menjadi butiran karena pilarisasi.

Kapasitas tukar kation (KTK). Nilai KTK lempung alam (INC-O) dan lempung terpillar, WK dan SAK berturut-turut adalah 7,650; 62,795 dan 67,063 meq/g. Nilai KTK lempung terpillar, WK dan SAK adalah 8,2 kali dan 8,8 kali lebih tinggi dari pada KTK lempung alam INC-O. Peningkatan nilai KTK pada WK disebabkan oleh adsorpsi spesies Al ke dalam rangka lempung, yang ditunjukkan dengan munculnya mineral smektit pada lempung terpillar. Dengan demikian nilai KTK ini merupakan ciri dari keberadaan mineral baru tersebut. Sementara itu peningkatan KTK pada SAK, selain disumbangkan oleh adsorpsi spesies Al, juga ditunjang oleh proses homogenisasi pada tahap awal penyediaan adsorben



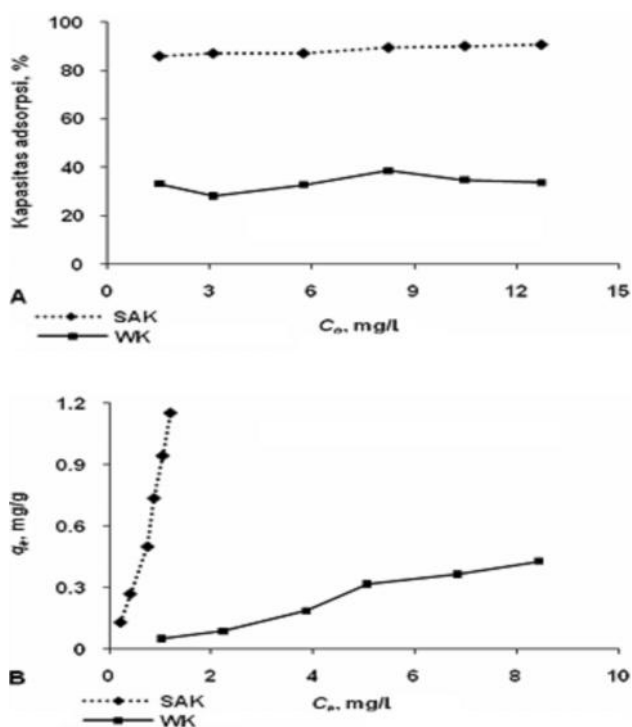
Gambar 1 Pola difraksi sinar X lempung alam INC-O dan lempung Cengar terpillar, WK dan SAK, (K: kaolinit, S: smektit)



Gambar 2 Morfologi permukaan lempung alam INC-O (A) dan lempung Cengar terpillar, WK (B) dan SAK (C), dengan pembesaran 50,000

dengan sodium asetat yang menyebabkan beberapa kation Na^+ terikat pada lempung dan menyumbang KTK. Kenaikan nilai KTK dari 0,69 menjadi 0,89 meq/g juga ditunjukkan oleh Manohar *et al.* (2006), yang mengamati pilarisasi smektit dengan ion Keggin. Muhdarina *et al.* (2001), juga melaporkan kenaikan KTK 2 kali semula pada kaolinit yang dipilar dengan Cioneggin.

Efek konsentrasi awal kation Cu^{2+} . Kapasitas adsorpsi (%) kation Cu^{2+} oleh lempung terpillar SAK dan WK bertambah dengan naiknya konsentrasi awal larutan Cu^{2+} dari 1-15 mg/l untuk massa adsorben yang sama (Gambar 3 A), begitu pula jumlah Cu^{2+} yang teradsorpsi per unit massa adsorben (q_e) terus bertambah dengan konsentrasi adsorbat (C_e) (Gambar 3 B). Pada konsentrasi kation yang sangat kecil, rasio ion logam terhadap jumlah situs adsorpsi juga kecil sehingga adsorpsi tidak tergantung pada jumlah situs pada adsorben. Ketika jumlah kation di dalam larutan bertambah maka jumlah kation yang teradsorpsi pada adsorben juga bertambah. Ini menandakan jumlah situs adsorpsi pada adsorben lempung terpillar masih cukup tersedia untuk mengadsorpsi sejumlah kation yang dikontakkan, atau dengan kata lain tidak terjadi perebutan situs adsorpsi di antara kation-kation di dalam larutan. Pada kedua gambar tersebut terlihat kecenderungan kapasitas adsorpsi lebih rendah pada WK dari pada SAK. Kenyataan ini disebabkan karena WK memiliki nilai kapasitas tukar kation yang lebih rendah dari pada SAK.



Gambar 3 Pola adsorpsi Cu^{2+} pada lempung terpillar WK dan SAK terhadap konsentrasi (T 30°C; t 30 menit; w 10 g/l): A. Plot C_o versus kapasitas adsorpsi, B. Plot C_e versus q_e

Isoterma adsorpsi Cu^{2+} pada lempung terpillar.

Keseimbangan adsorpsi Cu^{2+} pada kedua lempung terpillar WK dan SAK dievaluasi menggunakan model isoterma Freundlich di bawah ini:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \tag{2}$$

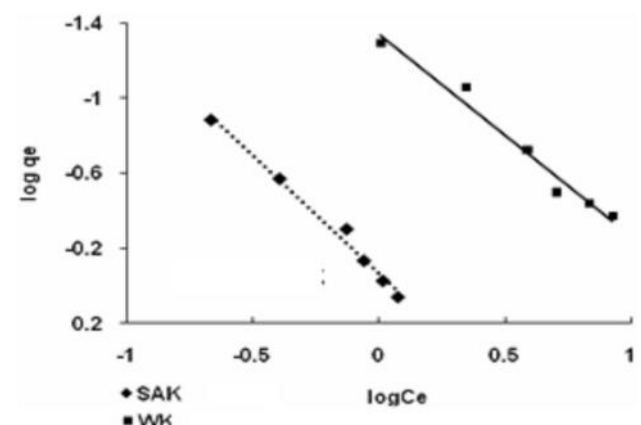
dengan q_e dan C_e adalah konsentrasi keseimbangan kation Cu^{2+} di atas permukaan lempung terpillar (mg/g) dan konsentrasi keseimbangan kation Cu^{2+} dalam fasa cair (mg/l), K_f dan $1/n$ adalah tetapan Freundlich yang menyatakan kapasitas dan intensitas adsorpsi. Parameter $1/n$ merupakan ciri khas model Freundlich (Mane *et al.* 2007), yakni faktor heterogenitas yang menggambarkan proses adsorpsi pada permukaan yang heterogen. Kurva linear Freundlich didapat dengan memplot $\log C_e$ versus $\log q_e$ (Gambar 4).

Kurva pada gambar tersebut memberikan koefisien korelasi R^2 untuk SAK: 0,99 dan WK: 0,97. Dengan demikian sistem adsorpsi kation Cu^{2+} pada lempung terpillar sangat sesuai dengan model Freundlich. Nilai slop $1/n$ dan intersep K_f (Tabel 1) pada SAK lebih tinggi dari WK menggambarkan bahwa heterogenitas permukaan dan kapasitas adsorpsi Cu^{2+} pada SAK lebih tinggi dari pada WK. Nilai $1/n > 1$ merefleksikan bahwa kation Cu^{2+} tidak teradsorpsi dengan kuat pada lempung terpillar (Mane *et al.* 2007). Model persamaan yang dipenuhi oleh adsorpsi kation Cu^{2+} pada lempung terpillar adalah sebagai berikut:

$$\text{SAK: } \log q_e = 1,2568 \log C_e - 0,0683 \tag{3}$$

$$\text{WK: } \log q_e = 1,0814 \log C_e - 1,3448 \tag{4}$$

Berbeda dengan lempung terpillar WK dan SAK, Muhdarina *et al.* (2008), melaporkan adsorpsi kation Cu^{2+} oleh lempung tanpa Cioneggin, INC-O dan INC-SA, mengikuti isoterma Langmuir. Pada Tabel 2 ditunjukkan beberapa contoh proses adsorpsi oleh lempung terpillar yang



Gambar 4 Plot $\log C_e$ versus $\log q_e$ dari model isoterma Freundlich (T 30°C; t 30 menit; w 10 g/l)

memperlihatkan bahwa model isoterma yang diikuti tergantung sifat adsorben dan adsorbat serta kondisi yang berlaku selama proses adsorpsi.

Efek temperatur pada kapasitas adsorpsi Cu²⁺.

Gambar 5 A memperlihatkan pola adsorpsi Cu²⁺ pada lempung terpillar. Pemanasan sistem adsorpsi dari 303–333⁰K menunjukkan peningkatan kapasitas adsorpsi pada SAK, sebaliknya menurun pada WK, jadi pada SAK ada penyerapan panas (endotermis) selama proses adsorpsi, sedangkan pada WK terjadi pelepasan panas (eksotermis). Panas yang diberikan kepada sistem menyebabkan kenaikan energi kinetik kation-kation di dalam larutan sehingga mempermudah pergerakan kation menuju situs adsorpsi dan inilah yang berlaku pada SAK. Gupta dan Bhattacharyya (2008), dan Mane *et al.* (2007), menyebutkan bahwa diperlukan sejumlah energi atau panas agar partikel adsorbat dapat meresap ke dalam pori-pori adsorben dan teradsorpsi disana. Menurut Mane *et al.* (2007), terdapat peningkatan kapasitas adsorpsi sebagai akibat dari kenaikan suhu sistem merupakan gambaran terjadinya adsorpsi kimia (kemisorpsi). Sebaliknya adsorpsi yang melepaskan panas (WK) menyebabkan kelarutan ion logam bertambah sebagai akibat dari pengurangan konsentrasi ion logam dari fasa padat (Gupta & Bhattacharyya 2008). Hal yang sama juga ditunjukkan oleh lempung alam (INC-O dan INC-SA) yang mengadsorpsi kation Cu²⁺.

Termodinamika adsorpsi Cu²⁺ pada lempung terpillar.

Perilaku termodinamik dari sistem adsorpsi Cu²⁺ pada lempung terpillar dipelajari dengan menggunakan persamaan:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \tag{5}$$

Tabel 1 Nilai parameter isoterma Freundlich adsorpsi Cu²⁺ pada lempung terpillar, WK dan SAK

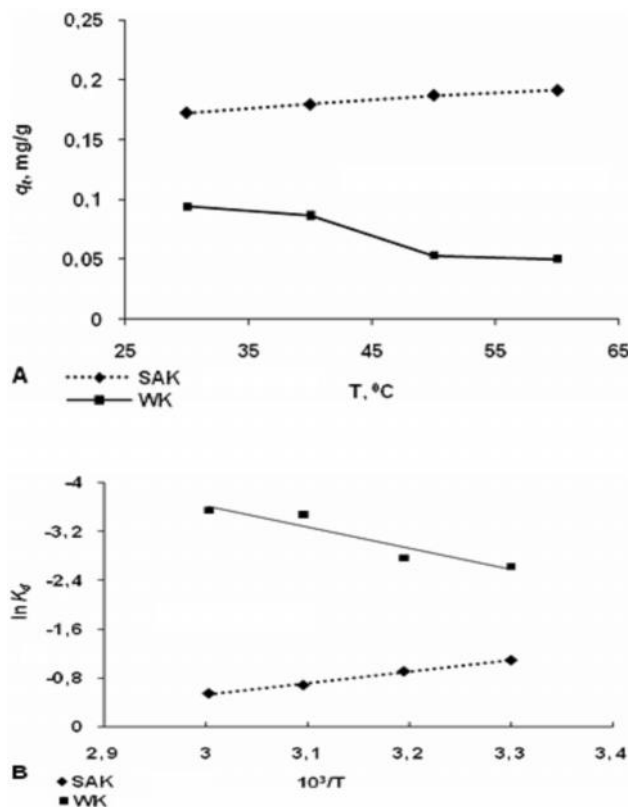
Parameter	WK	SAK
1/n	1,0814	1,2568
n	0,9247	0,7957
K _f l/g	0,0452	0,8545
R ²	0,97	0,99

Tabel 2 Perbandingan model isoterma beberapa adsorben lempung terpillar

Adsorben	Adsorbat	Model isoterma	Rujukan
WK SAK	Cu ²⁺	Freundlich	Penelitian ini
INC-O INC-SA	Cu ²⁺	Langmuir	Muhdarina <i>et al.</i> 2008
Al-K10 Al-KSF	Trimethoprim	Freundlich dan Dubinin-Raduskevich	Molu & Yurdakoc. 2009
Al-PILC La-Al-PILC	Fosfat	Freundlich Langmuir	Tian <i>et al.</i> 2009
C-Al-Mont	Cd(II)	Langmuir	Yu <i>et al.</i> 2008

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

Plot $\ln K_d$ versus $1/T$ (Gambar 5 B) dapat memperkirakan besarnya entalpi, entropi dan energi bebas Gibbs yang diberikan oleh peristiwa adsorpsi Cu²⁺ oleh kedua lempung terpillar, SAK dan WK. Dalam Tabel 3 nilai entalpi SAK dan WK berada pada rentang entalpi ($H < 40$ kJ/mol), fisisorpsi, sesuai dengan Ngah dan Hanafiah (2008), yang menyebutkan rentang entalpi 40-120 kJ/mol merupakan proses kemisorpsi, sedangkan entalpi di bawahnya adalah fisisorpsi. Interaksi secara fisisorpsi menandakan lemahnya ikatan yang terbentuk



Gambar 5 A. Pola adsorpsi Cu²⁺ oleh lempung terpillar WK dan SAK terhadap temperatur, B. Plot T versus $\ln K_d$ (t 30 menit; C₀ 2,5 mg/l; w 10g/l)

Tabel 3 Perbandingan parameter termodinamika(H , S dan G) beberapa adsorben lempung terpillar

Adsorben	Adsorbat	H , kJ/mol	S , J/mol K	G , kJ/mol				Rujukan
				303 K	313 K	323 K	333 K	
WK SAK	Cu ²⁺	-29,147	-117,592	6,483	7,659	8,835	10,011	Penelitian ini
		15,812	43,058	2,765	2,334	1,904	1,473	
INC-O INC-SA	Cu ²⁺	-24,791	-111,14	7,772	8,884	9,995	11,106	Muhdarina et al. 2008
		-9,613	-48,394	4,566	5,05	5,534	6,017	
Al-K10 Al-KSF	Trimethoprim	1,57	3,69	2,69	2,73	2,74	td	Molu & Yurdakoc 2009
		10,91	34,71	0,38	0,16	-0,14	td	
Al-PILC La-Al-PILC	Fosfat	-36,73	-56,51	298 K	303 K	308 K	td	Tian et al. 2009
		-61,33	-166,08	-19,24	-18,94	-18,67	td	
				-18,14	-17,22	-16,48	td	

td: tidak ada data

di antara adsorbat kation Cu²⁺ dengan permukaan lempung terpillar.

Entropi dan energi Gibbs (Tabel 3) kedua sistem adsorpsi Cu²⁺ pada lempung terpillar ternyata juga berbeda. Suasana endotermis sistem adsorpsi pada SAK menunjukkan peningkatan entropi (+ S) dan penurunan energi bebas Gibbs positif, artinya terjadi kenaikan derajat kebebasan spesies teradsorpsi Cu²⁺ pada SAK sebagai akibat kenaikan temperatur sehingga menurunkan energi Gibbs, meskipun proses adsorpsi berjalan tidak spontan. Di lain pihak, sifat eksotermis sistem adsorpsi pada WK memiliki entropi negatif (- S) dan meningkatkan energi bebas Gibbs (+ G). Ini berarti terjadi penurunan ketidakteraturan pada antara muka sistem padat/cair sebagai akibat mobilitas ion-ion di dalam larutan karena pengaruh kenaikan temperatur sehingga proses adsorpsi berjalan secara tidak spontan.

Lempung alam, tanpa Cioneggin, INC-O dan INC-SA sebagai hasil modifikasi lempung alam, keduanya menunjukkan penurunan entalpi dan entropi serta kenaikan energi bebas Gibbs dalam mengadsorpsi kation Cu²⁺ dari dalam larutan (Muhdarina et al. 2008). Beberapa lempung terpillar lain sebagai perbandingan ditunjukkan di dalam Tabel 3.

SIMPULAN

Pilarisasi lempung alam Cengar dengan ion Keggin memberikan mineral baru smektit pada lempung terpillar dan penambahan jarak kisi lempung sebesar 0,98 Å. Lempung Cengar terpillar menunjukkan morfologi permukaan yang heterogen berbentuk lembaran dan gumpalan butiran. Kapasitas tukar kation kedua lempung terpillar masing-masing adalah 62,795 meq/g (WK) dan 67,063 meq/g (SAK). Proses adsorpsi kation Cu²⁺ pada lempung terpillar mengikuti model isoterma Freundlich dengan kapasitas adsorpsi Cu²⁺ pada WK lebih rendah SAK. Kedua lempung terpillar WK dan SAK menunjukkan efek temperatur yang berbeda

selama proses adsorpsi. WK memberi respon eksotermis, entropi negatif, peningkatan energi Gibbs dan merupakan proses adsorpsi yang tidak spontan. Di lain pihak, SAK berlangsung secara endotermis dengan entropi positif, penurunan energi Gibbs dan juga merupakan proses yang tidak spontan.

UCAPAN TERIMA KASIH

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

DAFTAR PUSTAKA

- Aceman, S. Lahav, N. & Yariv, S. 2000. A Thermo-XRD study of al-pillared smectites differing in source of charge, obtained in dialyzed, non-dialyzed and washed systems. *Applied clay science* **17**: 99–126.
- Altunlu, M. & Yapar, S. 2007. Effect of OH⁻/Al³⁺ and Al³⁺/clay ratio on the adsorption properties of al-pillared bentonites. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspect* **306**: 88–94.
- ATSDR. 2002. Draft toxicological profile for copper, Agency for toxic substances and disease registry. U.S. Department of health and human services, Atlanta, Georgia, <http://www.atsdr.cdc.gov> (5 September 2009).
- Bhattacharyya, K.G. & Gupta, S.S. 2008. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *advances in colloid and interface science* **140**: 114–131.
- Centi, G. & Perathoner, S. 2008. Catalysis by layered materials: A review. *Microporous and mesoporous materials* **107**: 3–15.
- Eckenfelder, W.W. 2000. Industrial water pollution control. McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering. 3rd ed. McGraw-Hill higher education.
- Gupta, S.S. & Bhattacharyya, K.G. 2005. Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb (II). *Applied clay science* **30**: 199–208.
- Gupta, S.S. & Bhattacharyya, K.G. 2008. Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium. *Journal of Environmental Management* **87**: 46–58.
- Mane, V.S. Mall, I.D. & Srivastava, V.C. 2007. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of brilliant green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management* **84**: 390–400.
- Manohar, D.M. Noeline, B.F. & Anirudhan, T.S. 2006. Adsorption performance of al-pillared smektit clay for the removal of

- cobalt(II) from aqueous phase. *Applied Clay Science* **31**: 194-206.
- Molu, Z.B. & Yurdakoc, K.** 2009. Preparation and characterization of aluminum pillared K10 and KSF for adsorption of trimethoprim. *Microporous and Mesoporous Materials* **127**: 50–60.
- Mouta, E.R. Soares, M.R. & Casagrande, J.C.** 2008. Copper adsorption as a function of solution parameters of variable charge soils. *J. Braz. Chem. Soc* **19**: 996-1009.
- Muhdarina, A. Linggawati. Verawaty. & Mardianus.** 2001. Jarak kisi, Rasio Si/Al dan kation-kation penukar padatan lempung alumina terpillar. *Jurnal Natur Indonesia* **3(1)**: 27-31.
- Muhdarina, Nurhayati, & Syaiful Bahri.** 2008. Menyibak potensi lempung alam lokal sebagai adsorben polutan anorganik di dalam Air. *Laporan penelitian*. Pekanbaru: Lembaga Penelitian Universitas Riau.
- Ngah, W.S.W. & Hanafiah, M.A.K.M.** 2008. Adsorption of copper on rubber (*Hevea Brasiliensis*) leaf powder: Kinetic, Equilibrium and thermodynamic studies. *Biochemical Engineering Journal* **39**: 521-530.
- Onal, M.** 2007. Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments. *Applied Clay Science* **37**: 74–80.
- Tian, S. Jiang, P. Ning, P. & Su, Y.** 2009. Enhanced adsorption removal of phosphate from water by mixed lanthanum/aluminum pillared montmorillonite. *Chemical Engineering Journal* **151**: 141–148.
- Trujillano, R. Vicente, M.A. Rives, V. Korili, S.A. Gil, A. Ciuffi, K.J. & Nassar, E.J.** 2009. Preparation, Alumina-pillaring and oxidation catalytic performances of synthetic ni-saponite. *Microporous and Mesoporous Materials* **117**: 309–316.
- Yu, R. Wang, S. Wang, D. Ke, J. Xing, X. Kumada, N. & Kinomura, N.** 2008. Removal of Cd²⁺ from aqueous solution with carbon modified aluminum-pillared montmorillonite. *Catalysis Today* **139**: 135-139.

