

**INTERKALASI BENZALKONIUM KLORIDA KE DALAM
MONTMORILLONIT TERAKTIVASI ASAM DAN PEMANFAATANNYA
UNTUK MENINGKATKAN KUALITAS MINYAK DAUN CENGKEH**

P. Suarya dan I N. Simpen

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian mengenai interkalasi surfaktan ke dalam lempung montmorillonit teraktivasi asam dan penerapannya sebagai adsorben dalam meningkatkan kualitas minyak daun cengkeh. Asam yang digunakan untuk aktivasi adalah asam sulfat 1,5 M dan surfaktan untuk interkalasi adalah benzalkonium klorida (BKC) dengan variasi konsentrasi 0; 0,1; 0,5; 1; dan 2% (v/v). Hasil penelitian menunjukkan terjadinya perubahan *basal spacing* d_{001} untuk adsorben S_{0-0} ; S_{a-0} ; $S_{a-0,1}$; $S_{a-0,5}$; S_{a-1} ; dan S_{a-2} secara berturut-turut adalah 15,15548; 15,40269; 15,20580; 14,62099; 14,77594; dan 14,74415 Å. Nilai luas permukaan berturut-turut untuk adsorben S_{0-0} ; S_{a-0} ; $S_{a-0,1}$; $S_{a-0,5}$; S_{a-1} ; dan S_{a-2} adalah 26,2239; 27,4035; 26,0482; 26,4557; 27,7885; dan 26,6809 m²/g. Sedangkan keasaman permukaan tertinggi dimiliki oleh $S_{a-0,1}$ yaitu sebesar $1,0135 \pm 0,01100$ mmol/g. Tiap gram adsorben $S_{a-0,1}$ memiliki kapasitas adsorpsi tertinggi untuk menjernihkan 20,0 mL minyak daun cengkeh. Dengan waktu pengadukan 120 menit, adsorben mampu meningkatkan kejernihan serta komposisi eugenol dalam minyak daun cengkeh.

Kata kunci : lempung montmorillonit, aktivasi asam, surfaktan benzalkonium klorida, minyak daun cengkeh

ABSTRACT

This research was conducted to observe the surfactant intercalation into acid-activated montmorillonite clay. This clay was applied as adsorbent for increasing the quality of clove leaf oil. The acid used as an activation was 1.5 M sulphuric acid and the surfactant for intercalation was Benzalkonium Chloride (BKC) with concentration variation (0; 0.1; 0.5; 1; and 2%). The result of the research showed that the changes of basal spacing d_{001} for S_{0-0} ; S_{a-0} ; $S_{a-0,1}$; $S_{a-0,5}$; S_{a-1} ; and S_{a-2} were 15.15548; 15.40269; 15.20580; 14.62099; 14.77594; and 14.74415 Å respectively. The surface area for S_{0-0} ; S_{a-0} ; $S_{a-0,1}$; $S_{a-0,5}$; S_{a-1} ; and S_{a-2} were 26.2239; 27.4035; 26.0482; 26.4557; 27.7885; and 26.6809 m²/g respectively. The $S_{a-0,1}$ adsorbent had the highest surface acidity (1.0135 ± 0.01100 mmol/g). Every gram of adsorbent $S_{a-0,1}$ had the highest adsorption capacity to clarify 20.0 mL clove leaf oil at 120 minutes contact time. After adsorption by $S_{a-0,1}$ the clove leaf oil was clearer and contained higher concentration of eugenol than before adsorption.

Keywords : montmorillonite clay, acid-activated, surfactant benzalkonium chloride, clove leaf oil

PENDAHULUAN

Montmorillonit termasuk mineral lempung yang memiliki sifat mudah mengembang, memiliki kation-kation yang dapat dipertukarkan dan luas permukaan yang cukup besar. Sifat-sifatnya tersebut menjadikan

montmorillonit cocok dimanfaatkan sebagai adsorben. Namun lempung montmorillonit tanpa dimodifikasi terlebih dahulu, bila diaplikasikan sebagai adsorben memberikan hasil yang kurang maksimal. Hal ini disebabkan oleh sifatnya yang mudah menyerap air sehingga kurang stabil jika digunakan sebagai bahan penjerap. Selain itu

pori-pori yang dimilikinya sering tidak seragam (Wijaya, 2003). Kelemahan tersebut dapat diatasi melalui proses aktivasi menggunakan asam mineral sehingga dihasilkan lempung dengan situs aktif yang lebih besar, dan keasamaan permukaan yang tinggi, yang mengakibatkan kemampuan adsorpsi menjadi lebih tinggi dibandingkan sebelum diaktivasi (Komadel dalam Suarya, 2008). Modifikasi lempung juga dapat dilakukan dengan cara menyisipi bahan lain ke dalam antarlapis lempung dengan metode interkalasi. Interkalasi merupakan suatu proses penyisipan spesies kimia secara reversibel ke dalam antarlapis suatu struktur yang mudah mengembang (antarlapis silikat montmorillonit) tanpa merusak strukturnya. Interkalasi didasari atas pertukaran kation yang terdapat pada antarlapis lempung, seperti Na^+ , K^+ , dan Ca^{2+} . Interkalasi ke dalam struktur lempung mengakibatkan peningkatan luas permukaan, *basal spacing* (jarak dasar antarlapis silikat montmorillonit), dan keasamaan permukaan yang berpengaruh terhadap daya adsorpsinya (Sekarini, 2005).

Simpson (2001) melaporkan lempung montmorillonit teraktivasi asam sulfat 1,5 M terdapat TiO_2 memiliki luas permukaan dan keasamaan permukaan yang relatif lebih tinggi daripada lempung tanpa dimodifikasi. Hasil penelitian Susianah (2005) menunjukkan kenaikan konsentrasi surfaktan benzalkonium klorida (BKC) meningkatkan sifat hidrofobisitas adsorben lempung montmorillonit hasil interkalasi, sehingga dihasilkan adsorben dengan kapasitas adsorpsi tertinggi terhadap pengotor minyak daun cengkeh. Namun dalam penelitian Susianah belum melakukan aktivasi lempung dengan asam sulfat sebelum proses interkalasi BKC.

Minyak daun cengkeh merupakan minyak atsiri yang mempunyai banyak kegunaan. Umumnya minyak daun cengkeh dimanfaatkan sebagai obat sakit gigi, obat gosok, pemberi aroma (*flavor*) pada beberapa jenis produk pangan misalnya permen karet, bahan baku untuk sintesis isoeugenol dan vanilin, bahan baku parfum dan dimanfaatkan dalam bidang farmasi. Kualitas minyak daun cengkeh dapat ditinjau dari warna minyak maupun kandungan eugenolnya yang merupakan

komponen utama minyak daun cengkeh (Susianah, 2005). Minyak daun cengkeh yang diproduksi petani kualitasnya masih rendah, sehingga harganya relatif murah. Adapun penyebab rendahnya kualitas ini karena minyak daun cengkeh yang dihasilkan masih mengandung pengotor (berupa zat warna organik maupun anorganik) sehingga minyak berwarna coklat kehitaman (Suarya, 2005). Oleh karena itu, perlu dilakukan upaya perjernihan untuk mengurangi kandungan pengotor, agar kualitas minyak daun cengkeh menjadi lebih baik (warna cairan jernih serta kandungan eugenol tidak mengalami penurunan), sehingga nilai ekonomisnya menjadi lebih tinggi.

Pada penelitian ini akan dipelajari metode interkalasi surfaktan BKC ke dalam struktur lempung montmorillonit yang telah teraktivasi asam sulfat 1,5 M dan uji adsorpsinya pada minyak daun cengkeh. Surfaktan BKC dipilih sebagai spesies kimia yang akan diinterkalasi ke dalam antarlapis lempung, karena merupakan surfaktan jenis kationik, dimana muatan positif dari surfaktan akan berikatan dengan muatan negatif dari lempung. Keberhasilan interkalasi ke dalam struktur lempung montmorillonit yang telah teraktivasi asam sulfat 1,5 M diharapkan menjadikan lempung ini efektif sebagai adsorben untuk meningkatkan kualitas minyak daun cengkeh.

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang diperlukan dalam penelitian ini meliputi: lempung montmorillonit dari PT. BRATACO, H_2SO_4 (98% v/v, BJ = 1,84 kg/L), benzalkonium klorida (BKC) 80%, AgNO_3 , NaOH , HCl (37% (v/v), BJ = 1,18 kg/L), indikator pp 0,2% (v/v), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, larutan metilen biru, akuades, standar eugenol dan minyak daun cengkeh dari Desa Sambangan, Singaraja.

Peralatan

Alat yang diperlukan meliputi peralatan gelas dan peralatan pendukung lainnya. Adapun alat yang digunakan dalam analisis meliputi

spektrofotometer UV-Vis, difraktometer sinar-X, dan kromatografi gas.

Cara Kerja

Lempung montmorillonit yang sudah bersih diayak dengan ayakan berukuran 125 μm (S_{0-0}). Sebanyak 200 gram S_{0-0} dimasukkan ke dalam 1000 mL larutan H_2SO_4 1,5 M sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Aktivasi dilakukan selama 24 jam, kemudian disaring dan dicuci dengan air panas (sampai uji negatif terhadap larutan BaCl_2), dikeringkan dalam oven pada temperatur 110-120 $^\circ\text{C}$, didinginkan dalam desikator sampai mendapatkan berat lempung yang konstan. Selanjutnya lempung tersebut digerus, diayak menggunakan ayakan ukuran 125 μm , diberi kode (S_{a-0}).

S_{a-0} yang diperoleh, kemudian dibagi menjadi 5 bagian, setiap bagian masing-masing dimasukkan ke dalam 800 mL akuades, diaduk dengan pengaduk magnet selama 5 jam (suspensi lempung). Selanjutnya secara berturut-turut suspensi ditambahkan sedikit demi sedikit larutan surfaktan BKC dengan konsentrasi 0,1; 0,5; 1; dan 2% (v/v), kemudian diaduk dengan pengaduk magnet selama 24 jam. Kemudian lempung-lempung itu disaring dan dicuci dengan akuades hingga bebas dari ion klorida (uji negatif terhadap AgNO_3), dikeringkan dalam oven pada temperatur 110-120 $^\circ\text{C}$, didinginkan dalam desikator sampai mendapatkan berat lempung yang konstan. Selanjutnya lempung tersebut digerus, diayak menggunakan ayakan ukuran 125 μm , berturut-turut diberi kode $S_{a-0,1}$; $S_{a-0,5}$; S_{a-1} ; dan S_{a-2} .

Karakterisasi adsorben S_{0-0} ; S_{a-0} ; $S_{a-0,1}$; $S_{a-0,5}$; S_{a-1} ; dan S_{a-2} dilakukan dengan metode difraksi sinar-X untuk menentukan perubahan *basal spacing* d_{001} , spektrofotometer UV-Vis dengan metode metilen biru untuk mengukur luas permukaan, serta keasaman permukaan adsorben diukur menggunakan metode titrasi asam-basa.

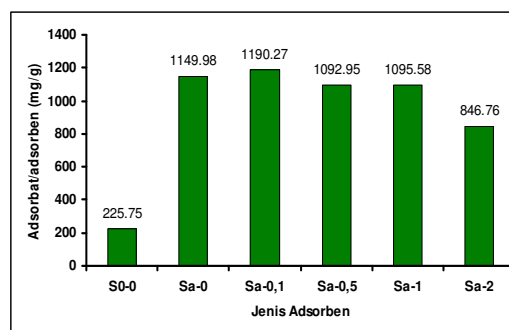
Aplikasi hasil penelitian ini yaitu digunakan sebagai adsorben pengotor minyak daun cengkeh. Akan dicari adsorben yang terbaik diantara S_{0-0} ; S_{a-0} ; $S_{a-0,1}$; $S_{a-0,5}$; S_{a-1} ; and S_{a-2} yang dapat memberikan kapasitas adsorpsi

tertinggi berdasarkan berat adsorbat yang dapat diserap dan kandungan eugenol dalam minyak daun cengkeh setelah diadsorpsi yang dianalisis dengan GC. Dilakukan juga kajian terhadap variasi waktu adsorpsi dan volume optimum minyak daun cengkeh.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kapasitas Adsorpsi Maksimum Adsorben

Suatu adsorben dikatakan mempunyai kapasitas adsorpsi maksimum, bila minyak daun cengkeh hasil adsorpsinya memiliki tingkat kejernihan tinggi, kandungan eugenolnya tidak menurun, dan adsorben tersebut dapat menyerap adsorbat maksimum. Pada Gambar 1 terlihat minyak daun cengkeh setelah diadsorpsi oleh adsorben S_{0-0} untuk MS_{0-0} ; S_{a-0} untuk MS_{a-0} ; dan seterusnya. Gambar tersebut menunjukkan, MS_{a-0} dan $MS_{a-0,1}$ memiliki tingkat kejernihannya relatif lebih tinggi, dibandingkan dengan minyak daun cengkeh sebelum diadsorpsi (M_0). Pada data berat adsorbat (Gambar 2) menunjukkan, adsorben $S_{a-0,1}$ menyerap adsorbat terbanyak, yaitu 1190,27 mg adsorbat tiap gram adsorban.



Gambar 1. Berat Adsorbat yang Terserap oleh Adsorben

Dari data kromatografi gas, diketahui bahwa kandungan eugenol dalam minyak $MS_{a-0,1}$ $>M_0$ $>MS_{a-0}$. Kapasitas adsorpsi tiap-tiap adsorben dipengaruhi oleh sifat fisiko-kimianya, antara lain *basal spacing*, luas permukaan dan keasaman permukaan (Simpson, 2001; Wijaya, dkk., 2003; Sekarini, 2005). Pernyataan tersebut mendukung bahwa kapasitas adsorpsi $S_{a-0,1}$ lebih tinggi daripada S_{0-0} dan adsorben yang lain.

Tabel 1. Perbandingan Karakter Sifat Fisiko-kimia Adsorben

Karakter Adsorben	Basal spacing d_{001} (Å)	Luas permukaan (m^2/g)	Keasaman Permukaan (mmol/g)
S ₀₋₀	15,15548	26,2239	0,5000 ± 0,02190
S _{a-0}	15,40269	27,4035	0,9306 ± 0,00052
S _{a-0,1}	15,20580	26,0482	1,0135 ± 0,01100
S _{a-0,5}	14,62099	26,4557	0,9121 ± 0,00012
S _{a-1}	14,77594	27,7885	0,6455 ± 0,00000
S _{a-2}	14,74415	26,6809	0,7787 ± 0,00046

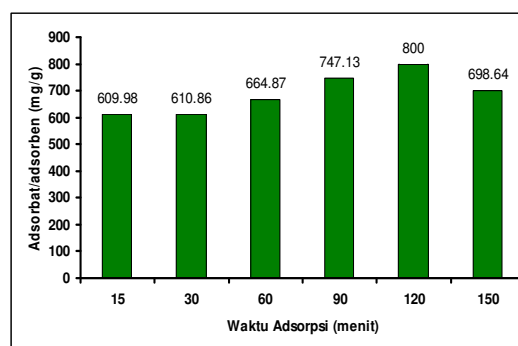
Hal tersebut dikarenakan S_{a-0,1} memiliki sifat fisiko-kimia yang relatif lebih baik daripada adsorben yang lain. Pada Tabel 1 menunjukkan bahwa, adsorben S_{a-0} dan S_{a-0,1} mempunyai *basal spacing* d_{001} dan keasaman permukaan yang relatif lebih tinggi dibandingkan dengan S₀₋₀; S_{a-0,5}; S_{a-1}; dan S_{a-2}, sedangkan S_{a-0} memiliki *basal spacing* d_{001} dan luas permukaan yang lebih tinggi dibandingkan dengan S_{a-0,1}. Walaupun demikian S_{a-0} tidak dapat mempertahankan kandungan eugenol yang terdapat dalam minyak daun cengkeh yang diadsorpsinya (kandungan eugenol MS_{a-0} < M₀). Sedangkan S_{a-0,1} memiliki keasaman permukaan yang paling tinggi, sehingga tersedia situs aktif yang cukup, yang dapat mengikat molekul pengotor secara maksimum, dan mampu meningkatkan kandungan eugenol yang terdapat dalam minyak daun cengkeh yang diadsorpsinya (eugenol MS_{a-0,1} > M₀). Sedangkan S₀₋₀; S_{a-0,5}; S_{a-1}; dan S_{a-2} tidak efektif digunakan sebagai adsorben untuk meningkatkan kejernihan minyak daun cengkeh, karena warna minyak hasil adsorpsinya (MS₀₋₀; MS_{a-0,5}; MS_{a-1}; MS_{a-2}) masih mendekati warna minyak yang tanpa diadsorpsi (M₀), berwarna kecoklatan (tidak jernih). Penyebab terjadinya hal ini, diduga karena sifat fisiko-kimia S₀₋₀; S_{a-0,5}; S_{a-1}; dan S_{a-2} kurang baik dibandingkan S_{a-0} dan S_{a-0,1}. Walaupun S_{a-1} memiliki luas permukaan tertinggi, tetapi tidak didukung dengan keasaman permukaan dan *basal spacing* d_{001} yang tinggi pula, sehingga daya adsorpsinya menjadi lebih rendah. Dengan demikian dari tingkat kejernihan, kandungan eugenol dalam minyak daun cengkeh hasil adsorpsi, dan data berat adsorbat, S_{a-0,1} cocok digunakan sebagai

adsorben untuk meningkatkan kualitas minyak daun cengkeh. Selanjutnya adsorben S_{a-0,1} digunakan untuk menentukan waktu dan volume adsorpsi optimum.

Waktu dan Volume Adsorpsi Optimum

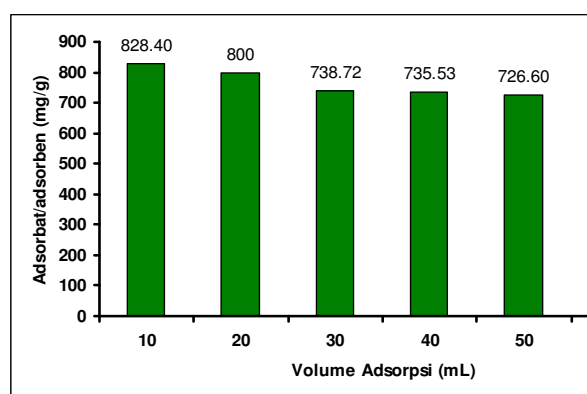
Tujuan penentuan waktu dan volume optimum adsorpsi adalah untuk mengetahui waktu minimum dibutuhkan sejumlah adsorben untuk dapat menjernihkan minyak daun cengkeh, dan volume maksimum minyak daun cengkeh yang masih dapat dijernihkan sejumlah tertentu adsorben, tanpa mengurangi kualitas dari minyak daun cengkeh hasil adsorpsi.

Berdasarkan data berat adsorbat pada Gambar 2, waktu minimum yang menghasilkan berat adsorbat terbanyak adalah pada waktu adsorpsi 120 menit.



Gambar 2. Berat Adsorbat yang Terserap oleh S_{a-0,1} pada Variasi Waktu Adsorpsi

Pada Gambar 3, menggambarkan bahwa dalam volume 10,0 mL minyak daun cengkeh, adsorben $S_{a-0,1}$ dapat menyerap 828,40 mg/g, sedangkan pada volume 20,0 mL terserap 800 mg adsorbat tiap adsorbennya. Kemudian dengan peningkatan volume minyak daun cengkeh (30,0 s/d 50,0 mL) terjadi penurunan berat adsorbat. Sehingga dalam 10,0 mL minyak daun cengkeh, adsorben $S_{a-0,1}$ dapat menyerap adsorbat terbanyak. Namun dengan hanya volume 10,0 mL minyak daun cengkeh tidak efektif jika dijadikan volume optimum adsorpsi (volume terlalu sedikit). Dengan demikian, yang dapat dikatakan sebagai volume maksimum yang masih dapat dijernihkan oleh adsorben yaitu pada volume 20,0 mL minyak daun cengkeh, mengingat bahwa kejernihan minyak pada volume adsorpsi tersebut memiliki tingkat kejernihan yang relatif lebih tinggi, dibandingkan dengan volume 30,0; 40,0; dan 50,0 mL.



Gambar 3. Berat Adsorbat yang Terserap oleh $S_{a-0,1}$ pada Variasi Volume Adsorpsi

Berdasarkan data-data pendukung di atas, dapat dinyatakan bahwa tiap gram adsorben $S_{a-0,1}$ memiliki kapasitas adsorpsi tertinggi terhadap pengotor dalam 20,0 mL minyak daun cengkeh dengan waktu pengadukan 120 menit, yang menghasilkan tingkat kejernihan serta kandungan eugenol dalam minyak daun cengkeh hasil adsorpsinya tidak mengalami penurunan, dibandingkan minyak daun cengkeh sebelum diadsorpsi.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

- Pengaruh interkalasi variasi konsentrasi BKC ke dalam montmorillonit teraktivasi asam sulfat 1,5 M terhadap sifat fisiko-kimianya, antara lain :
 - Terjadi peningkatan *basal spacing* d_{001} pada lempung montmorillonit teraktivasi H_2SO_4 1,5 M (S_{a-0}) dan lempung montmorillonit teraktivasi H_2SO_4 1,5 M terinterkalasi BKC 0,1% ($S_{a-0,1}$), dibandingkan lempung montmorillonit tanpa dimodifikasi (S_{0-0}).
 - Luas permukaan tertinggi dimiliki oleh montmorillonit teraktivasi H_2SO_4 1,5 M terinterkalasi BKC 1% (S_{a-1}), sebesar $27,7885 \text{ m}^2/\text{g}$.
 - Lempung $S_{a-0,1}$ mempunyai keasaman permukaan tertinggi, $1,0135 \pm 0,0110 \text{ mmol/g}$.
- Tiap gram adsorben $S_{a-0,1}$ memiliki kapasitas adsorpsi tertinggi terhadap pengotor dalam 20,0 mL minyak daun cengkeh dengan waktu adsorpsi optimum selama 120 menit.

Saran

- Perlu dilakukan kajian mengenai pengaruh suhu pemanasan pada saat interkalasi BKC ke dalam lempung montmorillonit terhadap kapasitas adsorpsinya.
- Perlu dilakukan kajian mengenai analisis luas permukaan adsorben dengan *Gas Soption Analyzer*.
- Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai identifikasi adsorbat hasil serapan adsorben.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis ucapkan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan Nasional yang telah memberikan dana penelitian dan kepada Ni Ketut Esati, S.Si. atas bantuannya dalam pengumpulan data.

DAFTAR PUSTAKA

- McNair, H.M., and E.J. Bonelli, 1988, *Dasar Kromatografi Gas*, cet. 5, a.b. Padmawinata, K., ITB, Bandung
- Nurdin, A., Mulyana, A., dan Hadi, S., 2001, Isolasi Eugenol dari Minyak Daun Cengkeh Skala Pilot Plant, *Jurnal Sains dan Teknologi Indonesia*, 3(9), 58-62
- Sastrohamidjojo, H., 2004, *Kimia Minyak Atsiri*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Sekarini, N.W., 2005, Studi Interkalasi Lempung Bentonit dengan Garam Amonium Kuarterner dan Pemanfaatannya sebagai Pengikat Ion Pb^{2+} , *Skripsi*, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran
- Simpen, I.N., 2001, Interkalasi Lempung Bentonit dan Pemanfaatannya (Kajian Pustaka), *Review Kimia*, 4(2), 1-5
- Simpen, I.N., 2001, Preparasi dan Karakterisasi Lempung Montmorillonit Teraktivasi Asam Terpillar TiO_2 , *Tesis*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Suarya, P., 2008, Adsorpsi Pengotor Minyak Daun Cengkeh oleh Lempung Teraktivasi Asam, *Review Kimia*, 2(1), 19-24
- Suarya, P., 2005, Preparasi Lempung Terpillar Besi Oksida dan Pemanfaatannya Sebagai Adsorben Pengotor Minyak Daun Cengkeh, *Tesis*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Susianah, T., 2005, Interkalasi Surfaktan Kationik ke dalam Struktur Antarlapis Lempung Bentonit dan Pemanfaatannya sebagai Adsorben Pengotor Minyak Daun Cengkeh, *Tesis*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Tan, K.H., 1991, *Dasar-dasar Kimia Tanah*, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta
- Wijaya, K., Mudasir, Tahir, I., dan Asean, F., 2003, Inklusi Senyawa p-Nitroanilin
- Suarya, P., 2008, Adsorpsi Pengotor Minyak Daun Cengkeh oleh Lempung Teraktivasi Asam, *Review Kimia*, 2(1), 19-24