

ANALISIS PENAMBAHAN ETANOL PADA PEMBENTUKAN MISEL DARI SURFAKTAN KATIONIK DAN IMPLIKASINYA TERHADAP DESORPSI CESIUM DARI KAOLINIT

ANALYSIS OF ETHANOL ADDITION ON THE FORMATION OF CATIONIC SURFACTANT MICELLES AND ITS IMPLICATION ON CESIUM DESORPTION FROM KAOLINITE

*Herry Wijayanto**

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Negeri Surabaya, Kampus Unesa Ketintang, Surabaya 60231

**Corresponding author, telp: +62 858-7847-8139, email: herrywijayanto70@gmail.com; herrywijayanto@unesa.ac.id*

Abstrak. Penelitian ini menginvestigasi pengaruh penambahan etanol pada pembuatan larutan surfaktan kationik tetradecyltrimethylammonium bromide (TDAB) terhadap pembentukan misel dan efisiensi desorpsi ion cesium (Cs) dari permukaan kaolinit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi TDAB meningkatkan efisiensi desorpsi Cs dan mencapai desorpsi maksimum sekitar 84%. Hal tersebut dikarenakan adanya muatan positif yang besar dari misel yang terbentuk. Namun, penambahan etanol menghasilkan misel yang lebih kecil dengan muatan positif yang lebih rendah sehingga mengurangi efisiensi desorpsi ion Cs. Penambahan etanol juga meningkatkan nilai konsentrasi kritis misel (KKM), menunjukkan potensi pembentukan misel pada konsentrasi yang lebih tinggi. Hasil penelitian ini memiliki implikasi penting dalam pemahaman interaksi antara surfaktan, etanol, dan permukaan mineral, serta relevansinya dalam aplikasi pemulihan ion dari mineral.

Kata kunci: surfaktan kationik, etanol, misel, desorpsi ion Cs

Abstract. This research investigates the impact of adding ethanol to the preparation of cationic surfactant tetradecyltrimethylammonium bromide (TDAB) solutions on the formation of micelles and the efficiency of cesium ions (Cs) desorption from kaolinite surface. The results of the study demonstrate that an increase in TDAB concentration enhances Cs desorption efficiency, reaching a maximum desorption of approximately 84%, attributed to the significant positive charge of the formed micelles. However, the addition of ethanol results in smaller micelles with lower positive charges, consequently reducing the efficiency of Cs ion desorption. Furthermore, the addition of ethanol also raises the critical micelle concentration (CMC), indicating the potential for micelle formation at higher concentrations. The findings of this study offer crucial insights into understanding the complex interactions among surfactants, ethanol, and mineral surfaces, and their relevance in mineral ion recovery applications.

Key words: cationic surfactant, ethanol, micelles, Cs ion desorption

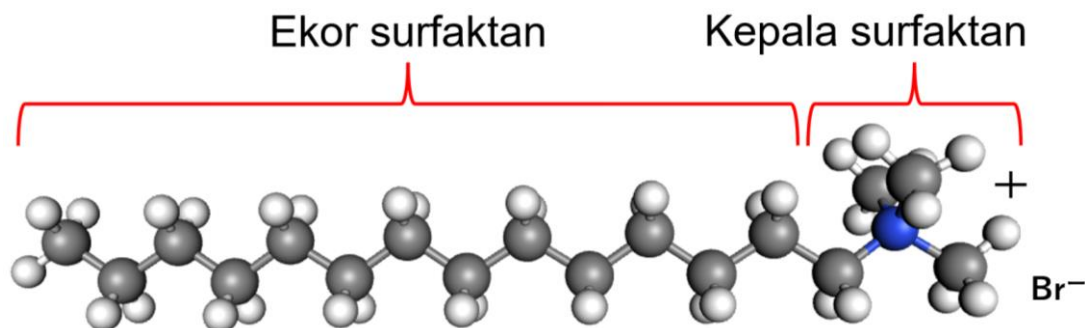
PENDAHULUAN

Tragedi kecelakaan di Pembangkit Listrik Tenaga Nuklir (PLTN) Fukushima Daiichi di Prefektur Fukushima, Jepang pada 11 Maret 2011 mengakibatkan pelepasan berbagai macam radionuklida ke lingkungan [1]. Salah satu radionuklida yang menjadi perhatian adalah

cesium (Cs), karena memiliki waktu paruh yang panjang (30 tahun) dan berpotensi membahayakan kesehatan manusia [2]. Cs yang terlepas dari kecelakaan PLTN Fukushima telah mengkontaminasi tanah di lingkungan sekitar PLTN dengan radius hingga 50 km [3]. Cs terdeposit di dalam tanah dan dapat terikat kuat pada mineral *clay* yang memiliki muatan

permukaan negatif seperti vermiculit, montmorillonit, illit, dan kaolinit.[4,5]. Untuk mengurangi dampaknya pada manusia, penghilangan atau desorpsi ion Cs dari mineral *clay* tanah serta mekanisme yang terlibat menjadi penting untuk dilakukan. Salah satu pendekatan

yang telah dieksplorasi adalah dengan menggunakan surfaktan kationik untuk desorpsi Cs melalui mekanisme pertukaran ion antara Cs dengan surfaktan kationik pada permukaan clay [6,7].



Gambar 1. Struktur *Tetradecyltrimethylammonium Bromide* (TDAB)

Pembentukan misel surfaktan, yakni agregasi molekul surfaktan dalam larutan, memainkan peran penting dalam efisiensi proses desorpsi ini. Wijayanto, et al. (2022) menemukan bahwa semakin kecil nilai KKM (konsentrasi kritis misel) dari suatu surfaktan kationik, proses pembentukan misel akan semakin cepat [7]. Hal ini berimplikasi pada desorpsi Cs dari kaolinit yang lebih efisien pada konsentrasi yang lebih rendah. Namun, selain konsentrasi surfaktan, komponen lain dalam larutan, seperti penambahan etanol pada larutan surfaktan, dapat mempengaruhi dinamika dan karakteristik pembentukan misel serta proses desorpsi. Feng, et al. (2009) menemukan bahwa penambahan etanol pada pembuatan larutan surfaktan kationik dapat menggeser konsentrasi pembentuk misel ke konsentrasi yang lebih tinggi [8]. Ini menimbulkan pertanyaan tentang bagaimana penambahan etanol dalam larutan surfaktan kationik mempengaruhi proses pembentukan misel dan, lebih jauh lagi, pada efisiensi desorpsi ion Cs dari permukaan kaolinit.

Dalam konteks ini, pemahaman interaksi antara surfaktan, etanol, dan permukaan clay menjadi sangat penting untuk meningkatkan efisiensi desorpsi ion dari mineral *clay* pada tanah. Oleh karena itu, penelitian ini akan menginvestigasi pengaruh dari penambahan etanol pada pembuatan larutan surfaktan kationik *tetradecyltrimethylammonium bromide* (TDAB) terhadap pembentukan misel dan efisiensi desorpsi ion Cs dari permukaan kaolinit.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Pada penelitian digunakan beberapa alat dan bahan, diantaranya adalah mineral Kaolinit (Kaol) dengan rumus struktur $(\text{Si}_{2.19})(\text{Al}_{1.85}\text{Fe}_{0.02}\text{Ti}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{Mn}_{0.0000197})(\text{Ca}_{0.00044})\text{O}_5(\text{OH})_4$ [7] yang dibeli dari Sigma-Aldrich. Nilai kapasitas tukar kation (KTK) nya adalah $7,4 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ [9]. Bahan selanjutnya adalah *tetradecyltrimethylammonium bromide* (TDAB) yang dibeli dari Tokyo Chemical Industry. Massa molar dan nilai konsentrasi kritis misel (KKM) dapat dilihat pada Tabel 1, sedangkan rumus struktur TDAB dapat dilihat pada Gambar 1. Bahan lainnya yang digunakan adalah Cesium klorida (CsCl ; $168,36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dibeli dari Wako, dan digunakan secara bersama dengan cesium radioaktif (^{137}Cs ; Eckert & Ziegler) sebagai radiotracer.

Tabel 1. Nilai massa molar dan KKM dari TDAB

Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	KKM (mM)
336,41	3,75 ^a

^aAguiar, et al. (2002) [10]

Pada penelitian ini konsentrasi radioaktif dari ^{137}Cs yang terkandung pada Kaol diukur menggunakan High-Purity Germanium Detector (HPGe, GEM 30-70, ORTEC). Gamma counter (Auto Well Gamma System, ARC-380 CL,

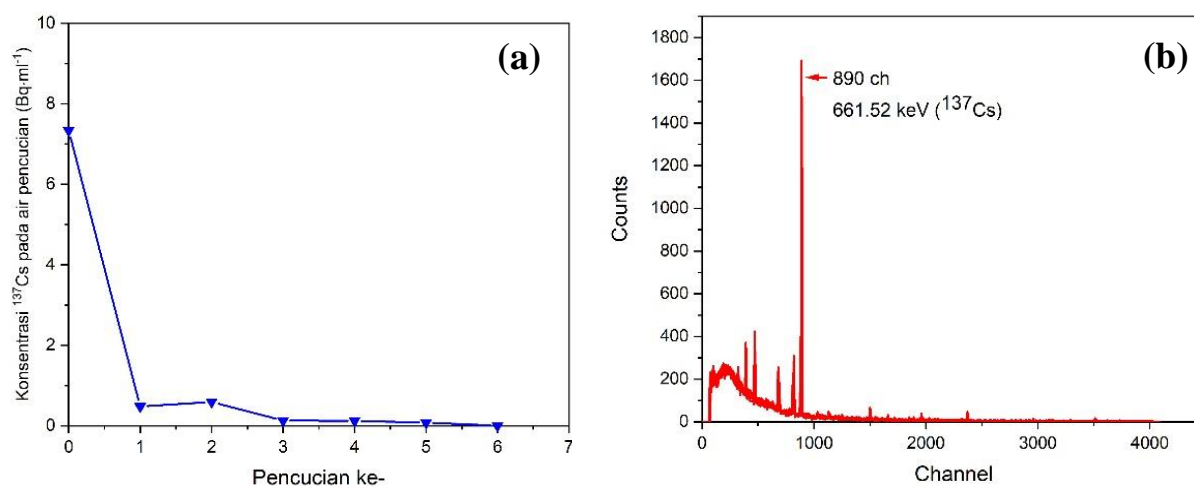
Aloka, Tokyo, Japan) digunakan untuk mengukur konsentrasi ^{137}Cs yang terkandung pada sampel larutan.

Prosedur Penelitian

Preparasi Kaol terkontaminasi Cesium (Kaol/Cs)

Sebanyak 1 gram Kaol dimasukkan ke dalam 10 mL larutan Cs 10 mM. Larutan Cs sebelumnya telah dicampurkan dengan radiosotop ^{137}Cs dengan rasio perbandingan konsentrasi

sebesar 0.001 mmol/1 Bq ($\text{CsCl}/^{137}\text{Cs}$). Campuran Kaol dan larutan Cs dikocok menggunakan *horizontal shaker* selama 24 jam pada suhu ruang, dilanjutkan dengan pemisahan antara padatan dan larutan menggunakan sentrifugasi dengan kecepatan 2400 rpm selama 10 menit. Untuk memastikan bahwa Cs benar-benar teradsorpsi dan terikat kuat pada padatan Kaol, Kaol yang tercemar larutan Cs dicuci berkali-kali dengan aquades (1 g/10 ml) hingga konsentrasi ^{137}Cs tidak lagi terdeteksi pada Gamma counter. Hasil pencucian dapat dilihat pada Gambar 2 (a).



Gambar 2. (a) Konsentrasi ^{137}Cs pada air pencucian Kaol, dan (b) Spektrum ^{137}Cs dalam padatan Kaol/Cs terdeteksi pada 661,52 keV

Konsentrasi ^{137}Cs pada air pencucian menunjukkan penurunan signifikan pada pencucian ke-1. Kemudian mengalami penurunan hingga konstan dari pencucian ke-3 hingga ke-6 dengan konsentrasi ^{137}Cs sebesar 0 $\text{Bq}\cdot\text{ml}^{-1}$ yang menunjukkan bahwa tidak ada lagi Cs yang terlepas dari Kaol sehingga tidak menimbulkan misinterpretasi data ketika menganalisis penghilangan (desorpsi) Cs dari Kaol.

Padatan Kaol yang terkontaminasi Cs 10 mM (Kaol/Cs) dikeringkan menggunakan oven pada suhu 80 °C selama 24 jam. Cs yang teradsorpsi pada Kaol diukur menggunakan HPGe Detector dan hasil pengukuran ^{137}Cs ditunjukkan pada Gambar 2 (b). Kemudian, jumlah Cs tersebut dihitung menggunakan persamaan (1) berikut.

$$RC = \frac{CPS}{E \times I\gamma \times m} \quad (1)$$

dimana RC adalah konsentrasi radioaktivitas ($\text{Bq}\cdot\text{g}^{-1}$), CPS adalah *net counts per second* ($\text{CPS} = \text{CPS}_{\text{sample}} - \text{CPS}_{\text{background}}$), E adalah efisiensi penghitungan detektor HP-Ge hasil kalibrasi, $I\gamma$ adalah laju emisi sinar gamma yang dipilih, dan m adalah massa sampel (g).

Jumlah Cs yang terikat ke dalam sampel Kaol (Kaol/Cs) dihitung dengan persamaan. (2) sebagai berikut [11].

$$C_{\text{awal}} = RC \times r \quad (2)$$

dimana C_{awal} adalah jumlah awal Cs dalam Kaol ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$), dan RC dan r masing-masing adalah konsentrasi radioaktivitas ^{137}Cs yang diperoleh dari persamaan. (1) dan rasio konsentrasi $\text{CsCl}/^{137}\text{Cs}$. Berdasarkan perhitungan tersebut, jumlah Cs yang teradsorpsi pada Kaol/Cs sebanyak 0,03 $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$. Jumlah tersebut merupakan jumlah maksimum Cs yang dapat diadsorpsi oleh Kaol [7].

Pembuatan Larutan Surfaktan Kationik TDAB

Desorpsi Cs dari Kaol/Cs menggunakan larutan surfaktan kationik TDAB yang memiliki nilai konsentrasi kritis misel (KKM) berbeda. Padatan TDAB dilarutkan menggunakan air dan juga pencampuran antara air dan etanol sebagai pelarut. Semakin banyak etanol yang ditambahkan pada campuran rasio tersebut, pembentuk misel pada surfaktan kationik akan terjadi pada konsentrasi tinggi [8]. Rasio pencampuran air dan etanol sebagai pelarut TDAB dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Pelarutan TDAB pada campuran air dan etanol

Rasio Air/Etanol (v/v)	Kode
1/0	A
1/2	A1E2

Penghilangan (Desorpsi) Cs dari Kaol/Cs

Desorpsi Cs dari Kaol/Cs dilakukan dengan mencampurkan masing-masing padatan Kaol/Cs sebanyak 0,125 g ke dalam 1,25 mL larutan TDAB-A dan TDAB-A1E2 dengan konsentrasi 1-30 mM. Campuran tersebut dikocok menggunakan *vortex mixer* selama 24 jam pada suhu ruang. Setelah itu, padatan dan larutan pencuci dipisahkan menggunakan sentrifugasi dan dikeringkan dengan oven pada suhu 80 °C selama 24 jam.

Alat HPGe Detector digunakan untuk menentukan sisa Cs tidak terdesorp dari padatan Kaol/Cs. Perhitungan Efisiensi desorpsi (ED) Cs dari Kaol/Cs menggunakan persamaan (3) dibawah ini.

$$ED (\%) = \frac{C_{awal} - C_{sisa}}{C_{awal}} \times 100 \quad (3)$$

dimana ED (%) adalah efisiensi desorpsi Cs, C_{awal} adalah konsentrasi Cs awal di pada Kaol/Cs sebelum desorpsi ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) dan C_{sisa} adalah konsentrasi Cs yang tersisa dalam Kaol/Cs setelah desorpsi ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penambahan etanol pada pembuatan larutan surfaktan kationik TDAB diharapkan dapat

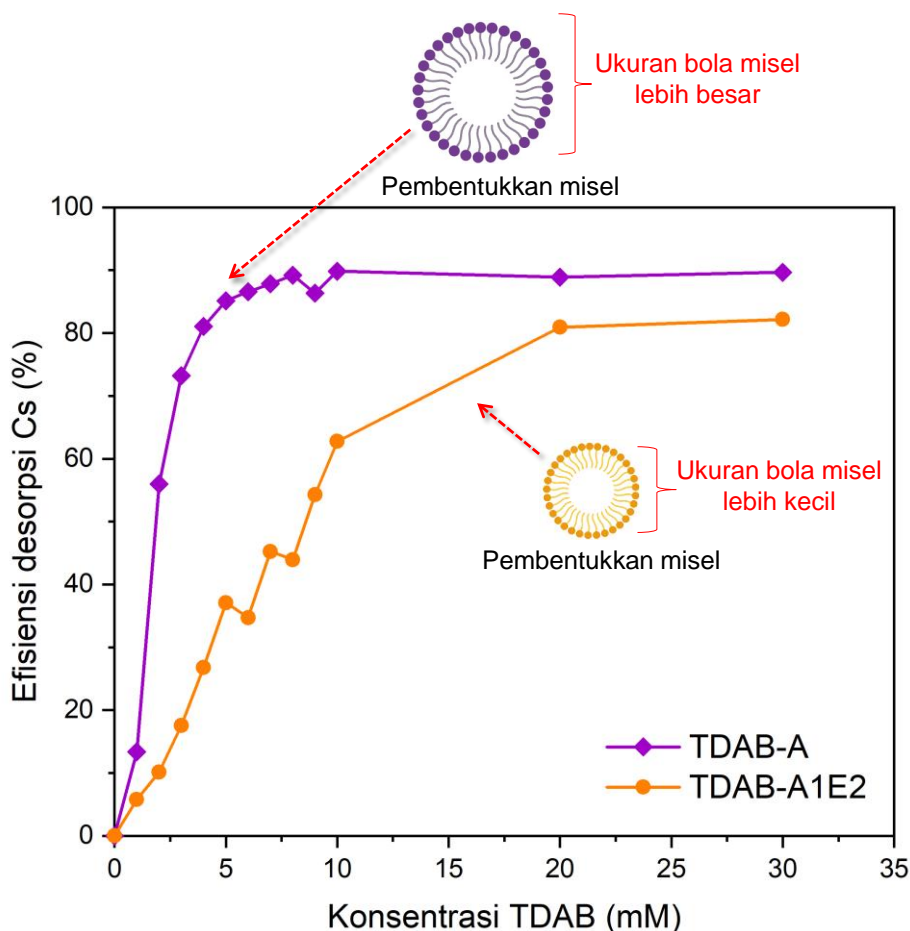
mengubah nilai konsentrasi pembentukan misel dari TDAB dari konsentrasi rendah (3,75 mM) ke konsentrasi yang lebih tinggi, seperti yang telah diteliti oleh Feng, et al. (2009) [8], dimana penambahan etanol pada pembuatan larutan surfaktan kationik hexadecyltrimetilammonium bromida (HDTMA) menyebabkan terjadi peningkatan pembentuk misel dari konsentrasi rendah (1,22 mM) ke konsentrasi tinggi (48,6 mM) yang ditandai dengan peningkatan nilai konsentrasi kritis misel (KKM) (Tabel 3).

Tabel 3. Nilai KMK HDTMA pada campuran air dan etanol diukur pada suhu 60 °C [8]

Rasio Air/Etanol (v/v)	Kode	Nilai KMK HDTMA
1/0	A	1,22
1/1	A1E1	40,4
1/2	A1E2	48,6

Meskipun pada penelitian ini tidak dilakukan pengukuran KKM pada larutan TDAB-A1E2, akan tetapi pembentuk misel pada larutan tersebut dapat diprediksi berdasarkan implikasinya pada desorpsi Cs dari Kaol/Cs. (Gambar 3.). Gambar 3 menunjukkan bahwa efisiensi desorpsi Cs dari Kaol/Cs meningkat tajam dari konsentrasi TDAB-A 1 mM hingga 4 mM (kurva ungu). Kemudian desorpsi Cs cenderung konstan dari konsentrasi 4 mM hingga 30 mM.

Dapat dilihat bahwa peningkatan tajam pada desorpsi Cs tersebut terhenti pada konsentrasi 4 mM dimana dekat dengan nilai KKM atau pembentuk misel dari TDAB-A yaitu 3,75 mM. Fenomena ini juga terjadi pada penelitian sebelumnya [7] bahwa desorpsi maksimum Cs dari Kaol terjadi pada pembentuk misel yang terindikasi dari nilai KKM surfaktan kationik. Rupanya pembentuk misel tersebut memiliki muatan positif yang jauh lebih besar dibanding ketika surfaktan masih dalam keadaan monomernya (pada konsentrasi 1-3 mM) [8], sehingga misel memiliki afinitas yang jauh lebih besar untuk berinteraksi dengan permukaan Kaol yang bermuatan negatif itu. Muatan positif yang besar dari misel tersebut berimplikasi pada pertukaran ion Cs pada permukaan Kaol dengan misel, sehingga terjadilah desorpsi maksimum Cs sebesar ~84%.



Gambar 3. Desorpsi Cs dari Kaol/Cs menggunakan surfaktan TDAB. Jumlah Cs yang teradsorpsi pada Kaol/Cs sebesar $0,03 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$.

Desorpsi Cs dengan TDAB-A bernilai konstan $\sim 84\%$ pada konsentrasi 4 mM hingga 30 mM karena desorpsi mengalami saturasi disebabkan permukaan Kaol yang telah tertutupi penuh oleh pembentukan misel [7].

Ketika Kaol/Cs didesorpsi menggunakan larutan TDAB-A1E2 (kurva orange), secara keseluruhan efisiensi desorpsi Cs lebih rendah dibanding menggunakan larutan TDAB-A. Hal ini disebabkan karena penambahan etanol menginduksi pembentukan struktur bulat/bola misel yang lebih kecil. Struktur bola misel yang kecil tersebut dikarenakan adanya peningkatan luas permukaan kepala masing-masing monomer surfaktan sehingga menghambat pertumbuhan bola misel [12]. Karena bentuk bola misel yang lebih kecil ini lah, maka muatan positifnya juga kecil sehingga daya pertukaran ion dengan Cs dipermukaan Kaol juga kecil.

Selain itu, penambahan etanol pada larutan TDAB-A1E2 dapat meningkatkan nilai

KKM atau dengan kata lain terjadi pembentukan misel yang diperkirakan terbentuk pada konsentrasi antara 10-20 mM, jika melihat dari pola desorpsi Cs oleh TDAB-A pada pembahasan sebelumnya. Hal ini dapat dilihat dari peningkatan efisiensi desorpsi Cs yang terus meningkat hingga konsentrasi 20 mM. Desorpsi Cs mengalami konstan $\sim 80\%$ dari konsentrasi 20 mM hingga 30 mM karena desorpsi mengalami saturasi akibat tertutupnya permukaan Kaol oleh misel yang terbentuk. Penambahan etanol pada sistem pelarut dikasus pembuatan larutan TDAB-A1E2 menyebabkan berkurangnya kohesivitas pelarut, sehingga terjadi peningkatan solvofilia dan meningkatkan nilai KKM [8,12]. Hal ini juga dapat dikaitkan dengan polaritas pelarut. Air lebih polar dibanding etanol. Ketika etanol ditambahkan ke sistem air, maka sistem tersebut semakin tidak polar, alhasil bola misel (polar) semakin sulit terbentuk pada konsentrasi rendah. Misel akan

terbentuk apabila konsentrasi surfaktan dinaikkan pada sistem tersebut.

KESIMPULAN

Penelitian ini menunjukkan bahwa penambahan etanol dalam pembuatan larutan surfaktan kationik TDAB mempengaruhi pembentukan misel dan efisiensi desorpsi ion Cs dari kaolinit. Peningkatan konsentrasi TDAB meningkatkan efisiensi desorpsi Cs dari kaolinit karena muatan positif yang besar dari misel yang terbentuk. Hal ini memungkinkan pertukaran ion yang lebih efisien sehingga mencapai desorpsi maksimum sekitar 84%. Penambahan etanol menghasilkan pembentukan misel yang lebih kecil dengan muatan positif yang lebih rendah dan mengurangi efisiensi desorpsi ion Cs dari kaolinit. Penambahan etanol juga meningkatkan nilai KKM, menunjukkan bahwa pembentukan misel pada konsentrasi yang lebih tinggi dapat terjadi. Hasil penelitian ini memiliki informasi penting untuk pemahaman interaksi surfaktan, etanol, dan permukaan mineral, serta implikasinya dalam aplikasi pemulihan ion dari mineral.

DAFTAR PUSTAKA

1. Hashimoto, S., Komatsu, M., and Miura, S. (2022). Radioactive Materials Released by the Fukushima Nuclear Accident in *Forest Radioecology in Fukushima*, Springer, Singapore, pp. 1-10.
2. Hoeve, J. E. T and Jacobson, M. Z. (2012). Worldwide health effects of the Fukushima Daiichi nuclear accident. *Energy Environ. Sci.*, 5(9), 8743–8757.
3. Tsubokura, M., Nomura, S., Sakaiharu, K., Kato, S., Leppold, C., Furutani, T., Morita, T., Oikawa, T., and Kanazawa, Y. (2016). Estimated association between dwelling soil contamination and internal radiation contamination levels after the 2011 Fukushima Daiichi nuclear accident in Japan. *BMJ Open*, 6, e010970.
4. Kozai, N., Ohnuki, T., Arisaka, M., Watanabe., Sakamoto., F., Yamasaki, S., and Jiang, M. (2012). Chemical states of fallout radioactive Cs in the soils deposited at Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 49(5), 473-478.
5. Kaneko, M., Iwata, H., Shiotsu, H., Masaki, S., Kawamoto, Y., Yamasaki, S., Nakamatsu, Y., Imoto, J., Furuki, G., Ochiai, A., Nanba, K., Ohnuki, T., Ewing, R. C., and Utsunomiya, S. (2015). Radioactive Cs in the severely contaminated soils near the Fukushima Daiichi nuclear power plant. *Front. Energy Res.*, 3(37), 1-10.
6. Park, C. W., Kim, B. H., Yang, H.-M., Seo, B.-K., Moon, J.-K., and Lee, K.-W. (2018). Removal of cesium ions from clays by cationic surfactant intercalation. *Chemosphere*, 168, 1068-1074.
7. Wijayanto, H. and Nakashima, S. (2022). Influence of head group structure of cationic surfactants on the desorption of cesium from clays and clay minerals. *Appl. Clay Sci.*, 228, 106649.
8. Feng, X., Hu, G., Meng, X., Ding, Y., Zhang, S., and Yang, M. (2009). Influence of ethanol addition on the modification of montmorillonite by hexadecyl trimethylammonium bromide. *Appl. Clay Sci.*, 45(4), 239-243.
9. Park, S. M. Lee, J., Jeon, E. K., Kang, S., Alam, M. S., Tsang, D. C. W., Alessi, D. S., Baek, K. (2019). Adsorption characteristics of cesium on the clay minerals: Structural change under wetting and drying condition. *Geoderma*, 340, 49-54.
10. Aguiar, J., Molina-Bolívar, J. A., Peula-García, J. M., and Ruiz, C. C. (2002). Thermodynamics and Micellar Properties of Tetradecyltrimethylammonium Bromide in Formamide–Water Mixtures. *J. Colloid Interface Sci.* 255(2), 382-390.
11. Basuki, T., Inada, K., and Nakashima, S. (2020). Examination of Cs tolerant bacteria interaction with Cs⁺ in aqueous solution and soil by using ¹³⁷Cs tracer. *AIP Conf. Proc.*, 2295, 020007.
12. Ruiz, C. C, Díaz-López, L., and Aguiar, J. (2007). Self-assembly of tetradecyltrimethylammonium bromide in glycerol aqueous mixtures: A thermodynamic and structural study. *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 305(2), 293-300.