

SIMULASI DINAMIKA MOLEKUL FENOMENA ADSORPSI DI-(2-ETILHEKSIL)FTALAT (DEHP) PADA MINERAL MONTMORILONIT

Reza Ro'isatul Umma^{1a*}, Muhammad Ali Zulfikar^{1a}, Mia Ledyastuti^{1b}

¹Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung

*rezaroisatul@gmail.com

Abstract: *The compound di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) is one of the pollutants assigned by the European Union (EU) and the World Health Organization (WHO) to the list of major pollutants and considered as the most problematic for human health, which can cause disturbances in the endocrine system, nervous system, and immune system, neurotoxic and hepatotoxic. DEHP is used as a plasticizer, especially in polyvinyl chloride (PVC) which is almost 50% DEHP. DEHP compounds are not covalently bonded to the product so that it is easily separated from the product and can enter the environment. The amount of DEHP in the free environment needs to be controlled and one of the simple and effective methods is adsorption. In this study, adsorption was carried out using a molecular approach, namely molecular dynamics simulation using GROMACS software. This study aims to compare the adsorption of DEHP on montmorillonite and modified montmorillonite BDED or CTMA which is then referred to as organo-montmorillonite, and determine the optimum conditions for the DEHP adsorption system. Based on the simulation results, the initial concentration (C₀) of DEHP 0.044 mol/L resulted in a maximum adsorption of 3 molecules of DEHP adsorbed (77.5%). When C₀ DEHP was increased to 0.088 mol/L, no DEHP molecules were adsorbed on the MMT surface. Meanwhile, in BDED (1 layer) modified MMT with 0.24 CEC BDED molecules, the adsorption percentage increased to 44%. This indicates that the addition of cationic surfactant succeeded in increasing the percentage of DEHP adsorption.*

Keywords: *Adsorption, DEHP, Organo-montmorillonite, Molecular Dynamics Simulation.*

Abstrak: Senyawa di(2-etilheksil) ftalat (DEHP) merupakan salah satu polutan yang ditetapkan oleh *European Union* (EU) dan *World Health Organization* (WHO) ke dalam daftar polutan utama dan dianggap paling bermasalah bagi kesehatan manusia yaitu dapat menimbulkan gangguan sistem endokrin, sistem saraf, dan hepatotoksik. DEHP digunakan sebagai *plasticizer* terutama pada polivinil klorida (PVC) yang hampir 50% mengandung DEHP. Senyawa DEHP tidak terikat secara kovalen dengan produknya sehingga mudah terlepas dari produk dan dapat memasuki lingkungan bebas. Jumlah DEHP di lingkungan bebas perlu dikendalikan dan salah satu metode yang sederhana dan efektif adalah adsorpsi. Pada

penelitian ini dilakukan adsorpsi dengan pendekatan molekuler, yaitu simulasi dinamika molekuler menggunakan perangkat lunak GROMACS. Penelitian ini bertujuan untuk membandingkan adsorpsi DEHP pada montmorilonit dan montmorilonit termodifikasi BDED atau CTMA yang kemudian disebut sebagai organo-montmorilonit, serta menentukan kondisi optimum sistem adsorpsi DEHP. Berdasarkan hasil simulasi, konsentrasi awal (C_0) DEHP 0,044 mol/L menghasilkan adsorpsi maksimum yaitu sebanyak 3 molekul DEHP teradsorpsi (77,5%). Saat C_0 DEHP dinaikkan menjadi 0,088 mol/L, tidak ada molekul DEHP yang teradsorpsi pada permukaan MMT. Sementara itu, pada MMT (1 lapis) termodifikasi BDED dengan jumlah molekul BDED 0,24 KTK, persentase adsorpsi mengalami peningkatan menjadi 44%. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan surfaktan kationik berhasil meningkatkan persentase adsorpsi DEHP.

Kata Kunci: Adsorpsi, DEHP, Organo-montmorilonit, Simulasi Dinamika Molekul.

PENDAHULUAN

Ftalat merupakan senyawa organik golongan ester. Jenis ftalat yang paling umum digunakan dalam industri adalah di(2-etilheksil) ftalat (DEHP), yang secara luas digunakan sebagai *plasticizer*/peliat. Umumnya, DEHP ini ditambahkan ke dalam resin, plastik, karet, bahan perekat, alat-alat kesehatan, bahan furnitur, polimer khususnya PVC/polivinil klorida, polietilen, polipropilen (Sung dkk. 2003), kosmetik, kotak untuk makanan, mainan anak-anak, serta berbagai alat plastik medis seperti kantong penyimpanan darah, kateter, dan alat hemodialisis (Dobrzyńska, 2016). Plastik mengandung 1-40% (w/w) DEHP (Dobrzyńska, 2016). Tujuan penambahan DEHP khususnya pada produk plastik adalah untuk meningkatkan fleksibilitas, elastisitas, transparansi, serta daya tahan plastik tersebut (Cheon 2020). DEHP tidak terikat secara kovalen dengan plastik sehingga senyawa ini mudah terlepas setelah digunakan berulang kali, dipanaskan, dan/atau dibersihkan produknya. DEHP tersebut dapat memasuki lingkungan tanah, air (Sung dkk. 2003), maupun udara. Oleh karena itu, senyawa ini sangat berpotensi memasuki sistem ekologi dan dianggap sebagai salah satu polutan lingkungan yang paling melimpah di alam. Pelepasan senyawa ini ke lingkungan terjadi selama produksi,

pengangkutan, penyimpanan, formulasi dan pemrosesan. DEHP dapat masuk ke tubuh melalui penghirupan, konsumsi, dan kontak kulit setiap hari (Wester dkk. 1998). Apabila senyawa ini terakumulasi dalam jangka panjang di tubuh manusia, maka dapat menyebabkan ketidakseimbangan hormon serta penurunan kekebalan tubuh. Hal ini dapat memberikan efek buruk terhadap sistem reproduksi, endokrin, dan saraf, baik pada manusia ataupun hewan yang terpapar senyawa tersebut, serta dapat menimbulkan hepatotoksik dan kardiotoxik (Rowdhwil & Chen 2018).

Beberapa organisasi besar dan terpercaya seperti EU (*European Union*) dan WHO (*World Health Organization*) memasukkan DEHP ke dalam daftar polutan utama dan dianggap paling bermasalah bagi kesehatan manusia. Kedua organisasi ini juga telah menetapkan baku mutu DEHP sebesar 0,008 mg/L (8,0 μ g/L) dalam air bersih dan layak minum (Qureshi dkk. 2016). Oleh karena itu, jumlah DEHP perlu dikendalikan agar jumlahnya tidak melebihi baku mutu yang telah ditetapkan. Berdasarkan beberapa literatur, penghilangan DEHP ini dapat dilakukan melalui beberapa metode seperti proses lumpur aktif (Chen dkk. 2009), ozonasi (Hammad Khan & Jung 2008), oksidasi menggunakan UV/H₂O₂ (Bellou & Aggelis, 2013), penggabungan perlakuan secara

biologi dan Fenton (Chen dkk. 2009), nano filtrasi (Wei dkk. 2016), dan adsorpsi. Adsorpsi merupakan metode yang dianggap paling sederhana secara eksperimen, mencegah terlalu banyak kebutuhan energi, serta menghemat biaya.

Dalam penelitian ini, adsorpsi DEHP dilakukan dengan menggunakan adsorben mineral montmorilonit. Montmorilonit merupakan kelas mineral tanah liat smektit yang keberadaannya melimpah di lingkungan pelapukan beriklim sedang. Mineral ini memiliki luas permukaan spesifik yang tinggi ($780 \text{ m}^2/\text{g}$) dan dikenal dengan kemampuannya untuk menampung senyawa dalam nanopori antar lapisan. Afinitas montmorilonit untuk senyawa organik jauh lebih tinggi dibandingkan dengan kebanyakan mineral tanah lainnya dan sepadan dengan tanah yang kaya karbon organik (Willemsen dkk. 2019). Montmorilonit merupakan mineral yang dapat ditambah dengan kation organik melalui proses pertukaran kation yang dikenal dengan organo-montmorilonit. Organo-montmorilonit diketahui memiliki kapasitas adsorpsi yang tinggi terhadap kontaminan organik hidrofobik (Zhu dkk. 2011). Penelitian dilakukan dengan pendekatan molekuler yaitu simulasi dinamika molekul. Pendekatan molekuler telah terbukti menjadi pendekatan yang cukup efektif untuk menyelidiki proses adsorpsi. Kelebihan pemodelan molekuler adalah dapat menyajikan wawasan pada tingkat atom ke dalam mikrostruktur sistem adsorpsi, memberikan informasi dinamika dan termodinamika untuk proses adsorpsi. Selain itu, pemodelan molekul juga sangat berguna untuk menyelidiki karakteristik struktural dan adsorptif dari ruang antar lapisan yang memiliki ukuran nano, yang tidak dapat diakses oleh banyak metode eksperimental (Aggarwal dkk. 2007). Oleh karena itu, penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode simulasi dinamika molekul dengan perangkat lunak GROMACS (Van Der Spoel dkk. 2005) untuk mengetahui fenomena adsorpsi DEHP pada organo-montmorilonit dan sistem efektif untuk adsorpsi DEHP.

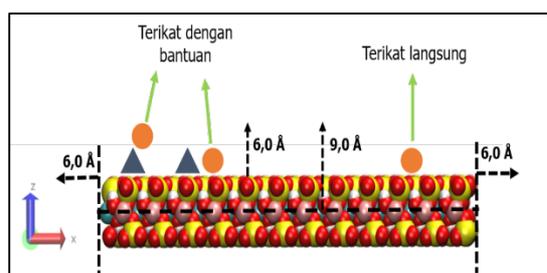
METODE

Bahan yang diperlukan untuk melakukan penelitian ini berupa struktur senyawa yang diperoleh dari situs web terpercaya, *American Mineralogist Crystal Structure Database*, untuk pengambilan struktur awal mineral Montmorilonit dan situsweb <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> untuk pengambilan struktur awal molekul-molekul organik seperti DEHP, asam, basa, dan yang dibutuhkan dalam penelitian ini. Sedangkan peralatan yang digunakan adalah a) Laptop pribadi dengan Processor Intel(R) Celeron(R) N4000 CPU @ 1.10GHz 1.10 GHz, Installed RAM 3.83 GB, System type 64-bit operating system, x64-based processor, dan Windows 10; b) Perangkat lunak perhitungan GROMACS; c) Perangkat lunak pendukung seperti VMD, Avogadro, PuTTY, WinSCP, OpenVPN, dan *Library* MDAnalysis pada program Python.

Penelitian ini secara garis besar dilakukan dalam lima tahap, yaitu preparasi, minimisasi energi, ekulibrasi, produksi, dan analisis. Tahap pertama adalah preparasi, yaitu menyiapkan berkas topologi, memuat struktur-struktur molekul yang akan disimulasikan. Berkas topologi yang digunakan adalah berkas yang sama dari awal simulasi hingga proses produksi. Pada simulasi sistem ini, digunakan kombinasi dua medan gaya yaitu ClayFF dan OPLSAA/M (Willemsen dkk. 2019). ClayFF digunakan untuk mendefinisikan fungsi energi potensial dan set parameter untuk semua jenis atom yang terdapat dalam mineral Montmorilonit sedangkan OPLSAA/M digunakan untuk mendefinisikan fasa organik dalam hal ini DEHP dan kation organik. Setelah itu, dilakukan preparasi sistem. Setelah sistem terbentuk maka dilakukan tahap minimisasi energi untuk memperoleh energi potensial yang rendah dan diharapkan pada energi yang rendah ini geometri molekul lebih stabil.

Kemudian dilakukan dua tahap ekulibrasi yaitu ekulibrasi di bawah ensambel NVT dan NPT. Ekulibrasi pertama (NVT) dilakukan untuk

menstabilkan temperatur sehingga diperoleh temperatur yang diinginkan yaitu dalam penelitian ini temperatur simulasi divariasikan dari 290 K, 300 K, 310 K, dan 320 K. Ekuilibrasi kedua dilakukan untuk menghasilkan tekanan yang sesuai, yaitu 1 bar. Berikutnya adalah simulasi produksi, yaitu dengan waktu simulasi 100 ns atau setara dengan 8 jam (*real-time*). Tahap terakhir adalah analisis RDF, densitas parsial, dan analisis kuantitatif menggunakan MDA *analysis* untuk menentukan persentase pengikatan. Dalam penelitian ini, kriteria molekul DEHP yang teradsorpsi didefinisikan melalui ilustrasi Gambar 1. Lingkaran merepresentasikan senyawa organik DEHP, sedangkan segitiga merepresentasikan senyawa surfaktan kationik.



Gambar 1. Skema kriteria geometri terikat langsung (*self-binding*) dan terikat dengan bantuan (*assisted-binding*) (Orr dkk. 2020).

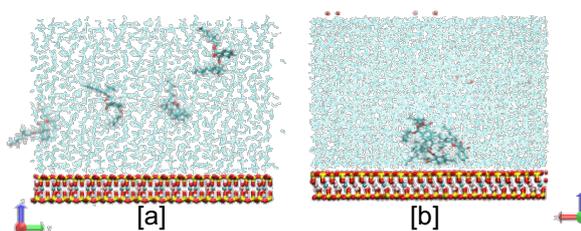
Tabel 1. Kekuatan relatif interaksi-interaksi antar molekul.

Gaya	Kekuatan (kJ/mol)	Jarak (Å)
Van der Waals	0,4 – 4,0	3 – 6
Ikatan Hidrogen	12 – 30	3
Interaksi Ionik	20	2,5
Interaksi Hidrofobik	<40	bervariasi

HASIL DAN PEMBAHASAN

Simulasi sistem adsorpsi tanpa modifikasi

Sistem yang disimulasikan merupakan sistem dengan satu lapis montmorilonit yang tersusun dari 84 sel satuan (12x7x1). Konsentrasi awal (C_0) molekul DEHP yang ditambahkan ke dalam sistem divariasikan, yaitu pada rentang 0,011 mol/L – 0,088 mol/L. Dipilihnya konsentrasi pada rentang ini karena konsentrasi paling dari sistem adsorpsi yang dapat dimodelkan dalam sistem simulasi ini adalah 0,011 mol/L. Adapun untuk konsentrasi maksimum yang dipilih tersebut dikarenakan kapasitas maksimum untuk ukuran sistem yang digunakan hanya dapat memuat sekitar 0,088 mol/L. Diharapkan dari variasi konsentrasi ini dapat ditentukan jumlah konsentrasi awal maksimum DEHP yang mampu memberikan hasil adsorpsi maksimum. Salah satu visualisasi hasil simulasi dapat diamati pada Gambar 2 yang merupakan hasil simulasi adsorpsi DEHP dengan konsentrasi awal (C_0) sebesar 0,044 mol/L pada permukaan montmorilonit tanpa modifikasi. Pada saat awal simulasi, molekul DEHP yang ditambahkan ke dalam sistem masih terdispersi pada fasa airnya. Setelah dilakukan simulasi selama 100 ns, terlihat bahwa molekul DEHP membentuk agregat dan terikat pada permukaan montmorilonit.

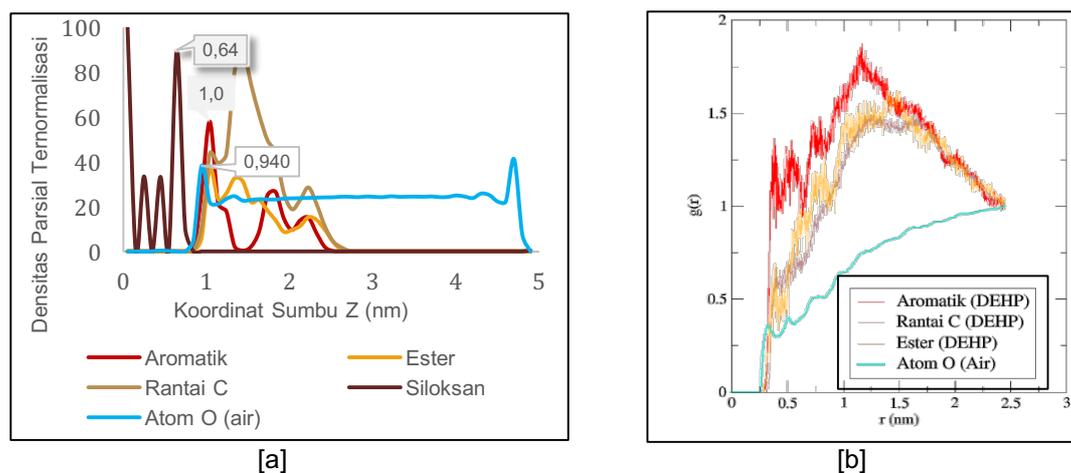


Gambar 2. Sistem MMT-DEHP-air dengan C_0 DEHP 0,044 mol/L, [a] keadaan mula-mula; [b] setelah simulasi selama 100 ns.

Pada Gambar [a], puncak pertama gugus aromatik ditemukan pada koordinat sumbu Z 1,041 nm sedangkan puncak siloksan (permukaan montmorilonit) ditemukan pada 0,644 nm. Hal ini berarti

gugus aromatik memiliki jarak kurang lebih sebesar 0,397 nm dari permukaan siloksan montmorilonit. Apabila merujuk pada Gambar 3[a], gugus fungsi yang paling dekat dengan permukaan siloksan adalah gugus aromatik yang kemudian diikuti dengan gugus ester. Puncak gugus aromatik DEHP menunjukkan puncak yang cukup tajam. Hal ini menunjukkan bahwa kedua gugus aromatik dari molekul DEHP terkumpul pada koordinat sumbu Z yang hampir sama. Hal ini juga menunjukkan bahwa gugus fungsi

aromatik dari DEHP memiliki orientasi yang cenderung mendatar terhadap permukaan siloksan montmorilonit sedangkan untuk gugus fungsi ester dari molekul DEHP cenderung memiliki puncak yang sedikit meluas, mengindikasikan bahwa gugus ester ini cenderung terdispersi ke arah fasa ruah air.

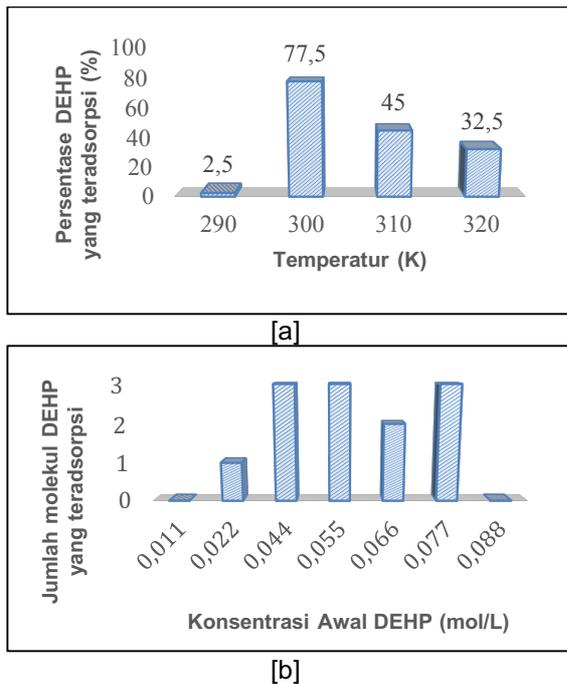


Gambar 3. [a] Profil densitas parsial ternormalisasi dari gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam senyawa DEHP, [b] Analisis fungsi distribusi radial pada 1 ns terakhir.

Sedangkan analisis distribusi radial menunjukkan hubungan antara spesi-spesi kimia atau biasa disebut juga sebagai fungsi korelasi pasangan, digambarkan sebagai kurva $g(r)$ terhadap r (nm). Pada fungsi distribusi radial yang ditunjukkan Gambar 3[b], atom yang dijadikan referensi adalah atom O dari permukaan montmorilonit. Apabila dilihat pada grafik yang berwarna merah yang merepresentasikan grafik FDR gugus aromatik dari molekul DEHP, terlihat puncak yang sangat tajam. Hal ini menunjukkan bahwa di sekitar permukaan montmorilonit terdapat gugus-gugus fungsi aromatik dari molekul DEHP dan terjadi interaksi yang cukup kuat dan konsisten antara permukaan montmorilonit dengan gugus aromatik DEHP. Gugus fungsi ester juga memiliki puncak cukup tajam namun tidak setinggi dan tidak setajam gugus fungsi aromatik.

Optimasi Kondisi Simulasi Sistem

Dalam penelitian ini, dilakukan optimasi sistem untuk menentukan keadaan sistem adsorpsi yang memberikan hasil optimal, yaitu yang memberikan persentase adsorpsi paling tinggi. Optimasi yang dilakukan adalah optimasi temperatur dan konsentrasi awal DEHP yang digunakan. Hasil optimasi kondisi simulasi sistem direpresentasikan pada Gambar 3. Hasil simulasi menunjukkan bahwa temperatur optimum adalah 300 K.



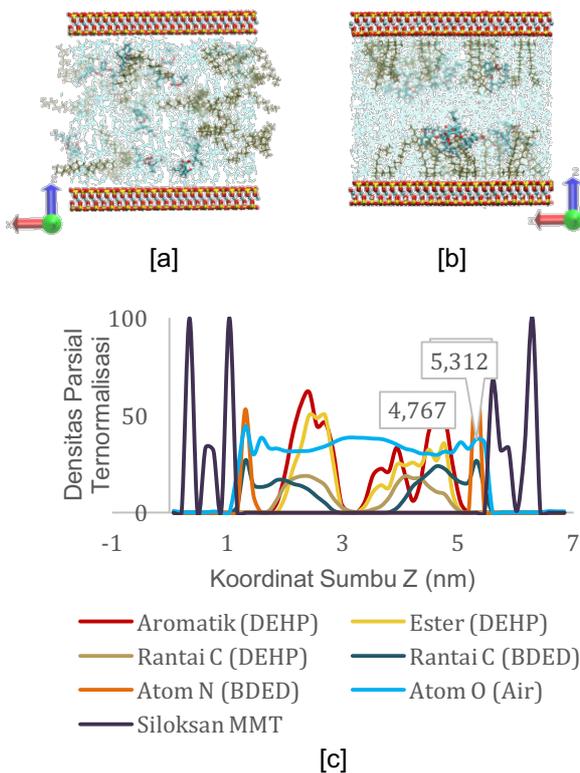
Gambar 4. [a] Persentase DEHP yang teradsorpsi terhadap variasi temperatur simulasi 290, 300, 310, dan 320 K, [b] Jumlah molekul DEHP yang teradsorpsi terhadap variasi konsentrasi awal DEHP.

Berdasarkan Gambar 4[b] tersebut, terlihat bahwa pada konsentrasi awal DEHP sebesar 0,044 mol/L, 0,055 mol/L, dan 0,077 mol/L jumlah molekul DEHP yang teradsorpsi sebanyak 3 molekul sedangkan pada konsentrasi 0,011 mol/L dan 0,088 mol/L terlihat bahwa tidak terdapat molekul DEHP yang teradsorpsi. Pada konsentrasi 0,011 mol/L, diperkirakan bahwa interaksi yang lebih kuat terjadi adalah interaksi antara pelarut air dengan permukaan siloksan montmorilonit. Permukaan siloksan montmorilonit yang bersifat hidrofilik menyebabkan molekul air lebih tertarik dibanding molekul DEHP yang sifatnya hidrofobik sehingga pada konsentrasi 0,088 mol/L terlihat tidak terjadi interaksi antara molekul DEHP dengan permukaan siloksan montmorilonit. Hal ini diperkirakan karena interaksi antar molekul DEHP lebih kuat dibanding interaksi DEHP dengan permukaan siloksan montmorilonit.

Simulasi Sistem Adsorpsi Termodifikasi Surfaktan Kationik

Pada percobaan yang dilakukan sebelumnya, yaitu percobaan adsorpsi pada sistem montmorilonit tanpa termodifikasi menunjukkan bahwa pada konsentrasi awal (C_0) DEHP 0,088 mol/L hanya mencapai 1,25%. Berdasarkan hasil ini, dilakukan sebuah langkah untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi montmorilonit yaitu dengan cara memodifikasi permukaan montmorilonit tersebut menggunakan molekul pemodifikasi berupa surfaktan kationik. Surfaktan kationik yang digunakan pada penelitian ini adalah surfaktan kationik dari golongan amonium kuarterner. Dalam hal ini, digunakan dua macam surfaktan yaitu setil trimetil amonium (CTMA) yang memiliki muatan +1 dan N,N'-Bis(dodesildimetil)-1,2-etanadiamonium (BDED) yang memiliki muatan +2. Surfaktan kationik ini dipilih karena kesesuaian sifatnya dengan sistem adsorpsi yang digunakan, yaitu gugus kepala surfaktan yang berupa amonium dapat terikat pada permukaan siloksan montmorilonit yang bermuatan negatif. Sedangkan gugus ekor surfaktan yang berupa rantai alkil dapat memanjang pada fasa air membentuk agregat dan sekaligus menarik molekul-molekul DEHP yang memiliki kesamaan sifat yaitu sebagai molekul hidrofobik.

Berdasarkan profil densitas parsial pada Gambar 5[c], jarak gugus aromatik DEHP terhadap permukaan montmorilonit lapisan atas cenderung lebih dekat dibandingkan jarak gugus aromatik terhadap permukaan montmorilonit lapisan bawah. Berdasarkan grafik profil densitas parsial tersebut, ditemukan dua puncak tajam dari atom N BDED di dekat permukaan montmorilonit lapisan atas maupun lapisan bawah. Jarak antara atom N BDED dengan permukaan montmorilonit yaitu 0,277 nm pada lapisan bawah dan 0,276 nm pada lapisan bawah. Selain itu, ditemukan juga puncak-puncak gugus aromatik di dekat molekul BDED.



Gambar 5. [a] Sistem MMT (2 lapis)-BDED-DEHP-air (a) keadaan mula-mula sistem; [b] setelah simulasi selama 100 ns; [c] Profil densitas parsial ternormalisasi dari gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam sistem.

Pengaruh Penambahan Surfaktan Kationik CTMA dan BDED terhadap Proses Adsorpsi

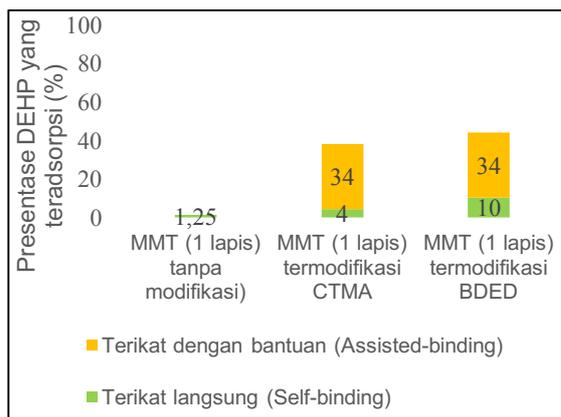
Dalam rangka menyelidiki pengaruh penambahan surfaktan kationik baik CTMA maupun BDED dan menentukan molekul pemodifikasi yang lebih efektif, dilakukan simulasi pada kondisi yang sama, yaitu menggunakan satu lapis montmorilonit dengan konsentrasi awal DEHP yang digunakan juga sama yaitu 0,088 mol/L. Sistem-sistem ini disimulasikan pada temperatur 300K dan tekanan 1 bar. Perbandingan hasil dari masing-masing sistem direpresentasikan pada Gambar 6. Persentase adsorpsi pada sistem montmorilonit tanpa termodifikasi sangat rendah yaitu hanya mencapai 1,25%. Hal ini dikarenakan konsentrasi awal DEHP yang digunakan cukup tinggi sehingga telah mencapai titik jenuh dan permukaan montmorilonit yang bermuatan negatif ini

tidak terlalu kuat menarik molekul DEHP yang sifatnya cenderung non polar di mana distribusi muatannya simetris sehingga senyawa DEHP ini tidak memiliki kutub positif maupun negatif serta tidak dapat terionisasi dalam larutan. Selain itu, sifat molekul DEHP juga relatif hidrofobik dan cukup berlawanan dengan permukaan montmorilonit yang memiliki sifat hidrofilik. Dengan karakteristik DEHP ini, diperlukan molekul bantuan untuk dapat menempel pada permukaan montmorilonit yang memiliki muatan negatif. Oleh karena itu, dipilihlah molekul CTMA dan BDED ini sebagai pemodifikasi sebagaimana sifat surfaktan yang secara natural memiliki dua sifat sekaligus yaitu pada satu sisi terdapat gugus yang bersifat hidrofobik dan di sisi lain terdapat gugus yang bersifat hidrofilik. Selain itu, surfaktan ini merupakan sebuah senyawa yang mampu menurunkan tegangan permukaan.

Dalam kasus penelitian ini, permukaan montmorilonit yang memiliki muatan negatif akan mengikat kation amonium (gugus kepala dari surfaktan) sedangkan rantai alkil surfaktan memanjang ke fasa air membentuk agregat berukuran nano. Hasil simulasi memberikan informasi bahwa persentase adsorpsi pada permukaan montmorilonit meningkat sangat drastis. Hal ini disebabkan karena surfaktan kationik yang ditambahkan telah berhasil menciptakan situs-situs adsorpsi untuk ditempati oleh molekul DEHP sehingga persentase DEHP yang terikat pada permukaan montmorilonit meningkat.

Pada montmorilonit termodifikasi CTMA, persentase DEHP yang teradsorpsi secara langsung sebesar 4% dan yang teradsorpsi dengan bantuan CTMA sebesar 34% sehingga total DEHP yang teradsorpsi sebesar 38%. Sementara itu, pada sistem montmorilonit termodifikasi BDED, jumlah DEHP yang teradsorpsi secara langsung sebesar 10% dan yang teradsorpsi dengan bantuan BDED sebesar 34% sehingga total DEHP yang teradsorpsi sebesar 44%. Apabila dibandingkan, persentase adsorpsi DEHP pada sistem yang termodifikasi BDED

lebih tinggi dibanding sistem yang termodifikasi CTMA. Hal ini bersesuaian dengan hasil penelitian sebelumnya (Chu dkk. 2019) bahwa semakin banyak jumlah kation amonium, rantai alkil, dan spacer (penjarak) pada molekul surfaktan yang digunakan untuk memodifikasi permukaan montmorilonit, maka akan mempengaruhi sifat hidrofilik dan hidrofobik mineral dan menyebabkan perubahan interaksi antar molekul.



Gambar 6. Persentase DEHP yang teradsorpsi terhadap penambahan molekul pemodifikasi.

Pengaruh Temperatur dan Jumlah Lapisan MMT

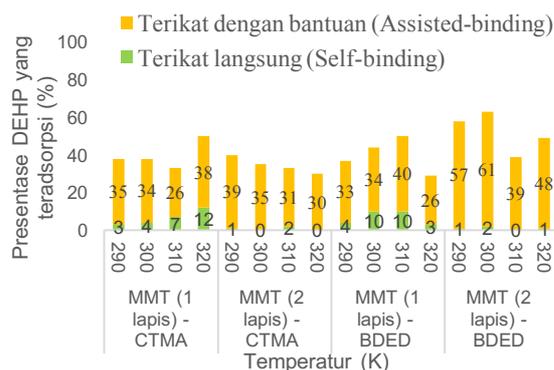
Temperatur diprediksi memberikan pengaruh terhadap kinerja adsorpsi sistem dan dalam penelitian ini dilakukan simulasi dengan temperatur simulasi yang berbeda-beda untuk mendapatkan persentase adsorpsi maksimum. Simulasi dijalankan pada variasi temperatur 290 K, 300 K, 310 K, dan 320 K. Setelah menyelesaikan simulasi untuk masing-masing sistem selama 100 ns untuk masing-masing variasi temperatur, dilakukan analisis statistik pada setiap 10 ns. Analisis dilakukan dengan menggunakan program pustaka MDAnalysis pada program Python. Informasi penting yang diperoleh melalui analisis menggunakan MDAnalysis adalah persentase molekul DEHP yang teradsorpsi pada permukaan montmorilonit (Orr dkk. 2020). Setelah simulasi selama 100 ns selesai dilakukan, dilakukan pencuplikan berkas trajektori

hasil simulasi untuk memperoleh *snapshot* pada waktu tertentu. Dalam hal ini, hasil simulasi keseluruhan diekstraksi setiap 10 ns untuk diamati kecenderungan adsorpsi senyawa DEHP pada waktu-waktu tertentu.

Analisis kuantitatif kecenderungan adsorpsi senyawa DEHP pada permukaan montmorilonit dihitung berdasarkan persentase pengikatannya terhadap montmorilonit, baik yang sudah termodifikasi maupun yang belum termodifikasi. Secara khusus, persentase pengikatan dihitung sebagai jumlah kumulatif senyawa DEHP yang teradsorpsi (pada setiap *snapshot*) dibagi dengan jumlah *snapshot* (n) yang dianalisis dan jumlah total senyawa DEHP dalam sistem simulasi (Orr dkk. 2020). Secara matematis dapat dituliskan pada persamaan berikut:

$$\% \text{ DEHP yang teradsorpsi} = \frac{\sum_{i=1}^n \text{DEHP teradsorpsi pada setiap snapshot}}{n \times \text{jumlah molekul DEHP dalam sistem simulasi}}$$

Secara keseluruhan, variasi sistem dan pengaruh temperatur digambarkan pada Gambar 7. Pada sistem montmorilonit satu lapis termodifikasi dengan CTMA, persentase adsorpsi DEHP tertinggi terjadi saat temperatur simulasinya 320 K sedangkan untuk montmorilonit dua lapis, adsorpsi maksimum terjadi saat temperatur 290 K. Berdasarkan hasil ini, pada sistem pertama tidak terlihat adanya pola yang cukup jelas terkait pengaruh temperatur. Pada temperatur 290, 300, dan 310, persentase adsorpsi menurun secara berturut-turut sedangkan pada temperatur 320 K, persentase adsorpsi kembali naik. Berdasarkan hasil tersebut, dapat diperkirakan bahwa temperatur optimum untuk sistem ini berada pada temperatur ≥ 320 K dan fenomena ini dapat ditelusuri lebih lanjut. Sementara itu, pada sistem yang kedua terlihat adanya pola bahwa semakin tinggi temperatur, persentase adsorpsi semakin menurun. Hal ini selaras dengan prinsip Le Chatelier, bahwa semakin tinggi temperatur, proses yang terjadi adalah proses desorpsi di mana adsorbat mulai terlepas dari adsorbennya.



Gambar 7. Persentase DEHP yang Teradsorpsi (%) Terhadap Temperatur (K).

Pada sistem montmorilonit satu lapis termodifikasi BDED, adsorpsi maksimum tercapai saat temperatur simulasinya 310 K sedangkan untuk montmorilonit dua lapis, adsorpsi maksimum terjadi pada temperatur 300 K. Hal ini menunjukkan bahwa untuk sistem-sistem yang termodifikasi ini tidak didapati kekonsistenan pengaruh temperatur dan tidak terdapat pola yang teratur. Masing-masing variasi sistem mencapai adsorpsi maksimumnya pada temperatur yang berbeda-beda. Namun apabila diamati secara keseluruhan, keadaan dan variasi sistem yang mencapai adsorpsi maksimum adalah sistem montmorilonit dua lapis yang termodifikasi BDED dengan temperatur simulasi 300 K. Hal ini selaras dengan penelitian-penelitian sebelumnya bahwa proses adsorpsi yang optimum terjadi sekitar temperatur ruang karena jika temperatur terlalu tinggi, maka yang akan terjadi justru proses kebalikan dari adsorpsi yaitu desorpsi.

KESIMPULAN

Simulasi adsorpsi DEHP pada montmorilonit berhasil dilakukan. Konsentrasi awal (C_0) DEHP 0,044 mol/L menghasilkan adsorpsi maksimum yaitu sebesar 77,5% dan temperatur optimumnya adalah 300 K. Gugus fungsi dari molekul DEHP yang berinteraksi kuat dengan permukaan montmorilonit adalah gugus aromatik dengan orientasi mendatar terhadap permukaan siloksan montmorilonit.

Pada C_0 yang sama yaitu 0,088 mol/L, adsorpsi pada permukaan MMT tanpa modifikasi hanya mencapai 1,25% sedangkan pada MMT (1 lapis) termodifikasi BDED, adsorpsi meningkat menjadi 44%. Hal ini menunjukkan bahwa modifikasi MMT dengan surfaktan kationik berhasil meningkatkan persentase adsorpsi DEHP karena penambahan surfaktan ini mampu memperluas ruang antar lapisan montmorilonit sehingga situs adsorpsi semakin banyak.

Modifikasi permukaan montmorilonit dengan surfaktan Gemini (BDED) memberikan hasil adsorpsi yang lebih baik dibanding surfaktan konvensional (CTMA) dan penggunaan 2 lapis montmorilonit pada sistem termodifikasi BDED lebih efektif dibanding 1 lapis. Sistem MMT (2 lapis) termodifikasi BDED dengan temperatur simulasi 300 K dan jumlah molekul pemodifikasi setara dengan 0,24 KTK menghasilkan adsorpsi maksimum yaitu sebesar 63%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini tidak lepas dari peran penting kedua dosen pembimbing saya yaitu Bapak Muhammad Ali Zulfikar, Ph.D. dan Ibu Mia Ledyastuti, Ph.D. Selain juga tenaga pendidik di Program Studi Kimia ITB yang turut menyediakan *server* superkomputer pada laboratorium analitik sehingga peneliti dapat mengerjakan penelitian ini dengan lancar. Saya juga ingin mengapresiasi beberapa teman di Prodi kimia dan senior-senior saya di bidang komputasi yang dengan tulus bersedia berdiskusi dengan saya.

DAFTAR RUJUKAN

- Aggarwal, V., Chien, Y. Y., & Teppen, B. J. (2007). Molecular simulations to estimate thermodynamics for adsorption of polar organic solutes to montmorillonite. *European Journal of Soil Science*, 58(4), 945–957. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00939.x>

- Aggarwal, V., Chien, Y. Y., & Teppen, B. J. (2007). Molecular simulations to estimate thermodynamics for adsorption of polar organic solutes to montmorillonite. *European Journal of Soil Science*, 58(4), 945–957. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.2007.00939.x>
- Bellou, S., & Aggelis, G. (2013). Biochemical activities in *Chlorella* sp. and *Nannochloropsis salina* during lipid and sugar synthesis in a lab-scale open pond simulating reactor. *Journal of Biotechnology*, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2013.01.010>
- Chen, C. Y., Wu, P. S., & Chung, Y. C. (2009). Coupled biological and photo-Fenton pretreatment system for the removal of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) from water. *Bioresource Technology*, 100(19), 4531–4534. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.020>
- Cheon, Y.-P. (2020). Di-(2-ethylhexyl) Phthalate (DEHP) and Uterine Histological Characteristics. *Development & Reproduction*, 24(1), 1–17. <https://doi.org/10.12717/dr.2020.24.1.1>
- Dobrzyńska, M. M. (2016). Phthalates - widespread occurrence and the effect on male gametes. Part 1. General characteristics, sources and human exposure. *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, 67(2), 97–103.
- Hammad Khan, M., & Jung, J. Y. (2008). Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. *Chemosphere*, 72(4), 690–696. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.02.037>
- Orr, A. A., He, S., Wang, M., Goodall, A., Hearon, S. E., Phillips, T. D., & Tamamis, P. (2020). Insights into the interactions of bisphenol and phthalate compounds with unamended and carnitine-amended montmorillonite clays. *Computers and Chemical Engineering*, 143. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2020.107063>
- Qureshi, U. A., Gubbuk, I. H., Ersoz, M., Solangi, A. R., Taqvi, S. I. H., & Memon, S. Q. (2016). Preparation of polyaniline montmorillonite clay composites for the removal of diethyl hexyl phthalate from aqueous solutions. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 51(2), 214–228. <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1088029>
- Rowdhwal, S. S. S., & Chen, J. (2018). Toxic Effects of Di-2-ethylhexyl Phthalate: An Overview. *BioMed Research International*, 2018(Figure 1). <https://doi.org/10.1155/2018/1750368>
- Sung, H. H., Kao, W. Y., & Su, Y. J. (2003). Effects and toxicity of phthalate esters to hemocytes of giant freshwater prawn, *Macrobrachium rosenbergii*. *Aquatic Toxicology*, 64(1), 25–37. [https://doi.org/10.1016/S0166-445X\(03\)00011-0](https://doi.org/10.1016/S0166-445X(03)00011-0)
- Underwood, T., Erastova, V., & Greenwell, H. C. (2016). Wetting Effects and Molecular Adsorption at Hydrated Kaolinite Clay Mineral Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(21), 11433–11449.

- <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00187>
- Van Der Spoel, D., Lindahl, E., Hess, B., Groenhof, G., Mark, A. E., & Berendsen, H. J. C. (2005). GROMACS: Fast, flexible, and free. *Journal of Computational Chemistry*, 26(16), 1701–1718. <https://doi.org/10.1002/jcc.20291>
- Wei, X., Shi, Y., Fei, Y., Chen, J., Lv, B., Chen, Y., ... Zhu, L. (2016). Removal of trace phthalate esters from water by thin-film composite nanofiltration hollow fiber membranes. *Chemical Engineering Journal*, 292, 382–388. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.037>
- Wester, R.C., Melendres, J., Sedik, L., Maibach, H., Riviere, J. E. (1998). *Percutaneous absorption of salicylic acid, theophylline, 2, 4-dimethylamine, diethyl hexyl phthalic acid, and q-aminobenzoic acid in the isolated perfused porcine skin flap compared to man in vivo. Toxicology and Applied Pharmacology*.
- Willemsen, J. A. R., Myneni, S. C. B., & Bourg, I. C. (2019). Molecular Dynamics Simulations of the Adsorption of Phthalate Esters on Smectite Clay Surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(22), 13624–13636. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01864>
- Zhu, R., Chen, W., Shapley, T. V., Molinari, M., Ge, F., & Parker, S. C. (2011). Sorptive characteristics of organomontmorillonite toward organic compounds: A combined LFERs and molecular dynamics simulation study. *Environmental Science and Technology*, 45(15), 6504–6510. <https://doi.org/10.1021/es200211r>