

Studi Komputasi *Density Functional Theory* dalam Kajian Pengaruh Exchange Cation pada Proses Penyerapan Logam Berat oleh Montmorillonite

Triati Dewi Kencana Wungu^{1,a)} dan Suprijadi^{2,b)}

¹Kelompok Keilmuan Fisika Nuklir dan Biofisika, Program Studi Fisika,
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesa No. 10 Bandung 40132

²Kelompok Keilmuan Fisika Teoretik Energi Tinggi dan Instrumentasi, Program Studi Fisika,
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesa No. 10 Bandung, Indonesia, 40132

^{a)} triati@fi.itb.ac.id (corresponding author)

^{b)} supri@fi.itb.ac.id

Abstrak

Pengaruh exchange cation, dalam hal ini adalah kalsium (Ca), pada proses penyerapan logam berat (Cd dan Pb) oleh material lempung berbasis montmorillonite telah dilakukan dengan menggunakan metode "density functional theory (DFT)". Hasil penelitian menunjukkan bahwa hadirnya Ca mempersulit interaksi antara adatom dengan permukaan montmorillonite karena kedua atom bermuatan positif. Jika dibandingkan dengan sistem Pb/Ca-montmorillonite yang memiliki sifat konduktivitas yang tinggi maka, sistem Cd/montmorillonite memiliki sifat sebaliknya yaitu sebagai isolator.

Kata-kata kunci: Density Functional Theory, Montmorillonite

PENDAHULUAN

Seiring dengan meningkatnya kebutuhan industri, produksi logam berat seperti kadmium (Cd) semakin meningkat. Seperti kita ketahui bahwa kadar Cd yang melebihi ambang batas di lingkungan dapat berakibat buruk pada kesehatan manusia maupun biota laut [1]. Mekanisme masuknya Cd baik itu pada tubuh manusia maupun biota laut bisa melalui proses rantai makanan. Tubuh manusia tidak membutuhkan Cd oleh sebab itu keberadaan Cd dalam tubuh manusia akan menghambat kerja enzim yang berakibat pada terhambatnya proses metabolisme dalam tubuh [2]. Oleh sebab itu dibutuhkan filter untuk menghambat masuknya Cd pada tubuh manusia maupun biota laut.

Montmorillonite termasuk kedalam mineral lempung yang terbentuk akibat pelapukan abu vulkanik. Montmorillonite memiliki sifat antara lain volumenya mampu berekspansi ketika berinteraksi dengan air sehingga montmorillonite dapat difungsikan sebagai lumpur pengebor (untuk menjaga lubang bor terbuka), dan untuk menambal kebocoran pada tanah, bebatuan, dan bendungan. Sifat kedua adalah kemampuannya dalam menyerap molekul karena luas permukaannya yang besar sehingga montmorillonite dapat dimanfaatkan sebagai adsorben molekul yang memiliki polaritas [3,4]. Sifat lainnya adalah memiliki kemampuan dalam melakukan pertukaran ion (*ion exchange*) sehingga montmorillonite dapat dimanfaatkan untuk elektrolit pada baterai [4,5,6] dan juga sebagai obat untuk penderita osteoporosis [7]. Karena sifat-sifatnya itulah, montmorillonite dapat diprediksi untuk digunakan sebagai adsorben bagi logam berat seperti Cd yang menjadi racun dalam tubuh manusia. Berdasarkan hal tersebut maka pada penelitian ini akan diamati

bagaimana mekanisme proses penyerapan Cd oleh montmorillonite secara komputasi dengan menggunakan metode *density functional theory* (DFT).

METODE KOMPUTASI

Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah komputasi berbasis *density functional theory* (DFT). DFT merupakan metode komputasi berbasis kuantum untuk penentuan struktur elektronik suatu bahan pada keadaan dasar (*ground state*) melalui fungsional kerapatan elektron (*electron density*). Karena DFT hanya bekerja pada keadaan energi *ground state* maka temperatur yang bekerja dalam perhitungan ini adalah 0K. Meskipun dilakukan pada temperatur 0K, penentuan struktur elektronik baik secara komputasi (dengan DFT) ataupun eksperimen cenderung memberikan hasil yang hampir sama. Dengan kata lain akurasi perhitungan dengan DFT cukup tinggi sehingga sejak tahun 1990-an metode ini semakin populer digunakan di dunia fisika zat padat selain karena keakurasiannya yang tinggi, biaya komputasional relatif rendah dibandingkan dengan metode tradisional berbasis fungsi gelombang banyak elektron seperti misalnya Hartree-Fock Theory dan turunnya.

Adapun perangkat lunak yang dipakai adalah VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package) [8,9]. Untuk menyelesaikan perhitungan pada sistem yang tidak homogeny, pada kasus ini, maka model interaksi elektron – elektron untuk *exchange* dan *correlation* menggunakan aproksimasi GGA (*Generalized Gradient Approximation*) Perdew Burke-Ernzerhof [10]. Metode untuk pemodelan inti elektron yang digunakan adalah *Projector Augmented Wave* (PAW) dengan energi *cut-off* sebesar 520 eV sedangkan untuk perhitungan K-point menggunakan metode *Monkhorst-Pack* [11]. Adapun *mesh* berukuran $5 \times 5 \times 1$ digunakan untuk optimasi geometri, dan $6 \times 6 \times 6$ untuk perhitungan *density of states* (DOS).

Energi adsorpsi logam pada montmorillonite dan pada Ca-montmorillonite menggunakan persamaan berikut:

$$\begin{aligned} E(ads) &= E(logam/MMT) - [E(logam) + E(MMT)] \\ E(ads) &= E(logam/Ca-MMT) - [E(logam) + E(Ca-MMT)] \end{aligned} \quad (1)$$

dengan $E(logam/MMT)$ adalah energi total sistem logam/MMT, $E(logam)$ adalah energi total atom logam yang terisolasi, $E(MMT)$ adalah energi total montmorillonite, $E(logam/Ca-MMT)$ adalah energi total logam/Ca-montmorillonite, dan $E(Ca-MMT)$ adalah energi total Ca-montmorillonite.

HASIL DAN PEMBAHASAN

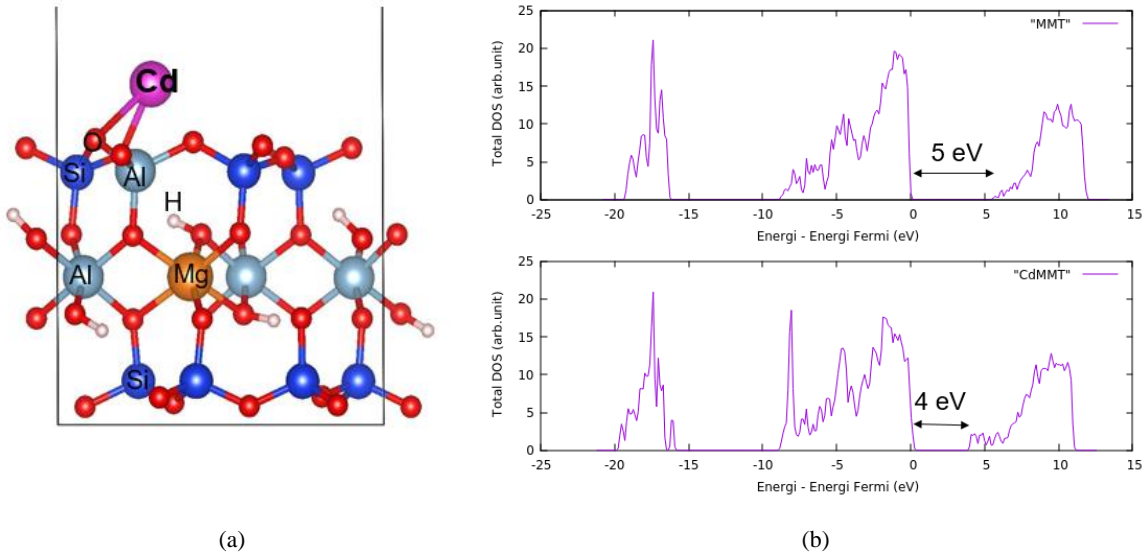
Gambar 1 adalah hasil simulasi DFT dari sistem Cd-montmorillonite (Cd/MMT). Dapat dilihat dari Gambar 1a bahwa Cd berinteraksi dengan atom oksigen di permukaan montmorillonite karena afinitas oksigen lebih negatif dibandingkan dengan Ca sehingga O dapat menarik Ca dengan mudah dibandingkan dengan Al ataupun Si. Energi adsorpsi Cd pada montmorillonite sebesar 36,1 eV dimana nilai positif pada energi adsorpsi tersebut menandakan bahwa reaksi yang terjadi tidaklah spontan, dengan kata lain dibutuhkan energi aktivasi yang besar supaya Cd berinteraksi dengan montmorillonite. Faktor luar seperti temperature dapat dijadikan solusi untuk menurunkan energi aktivasi tersebut.

Dari Gambar 1b dapat dilihat bahwa sebelum Cd diberikan pada struktur montmorillonite, *energy gap* (celah energi) pada total *density of state* (gambar bagian atas) sebesar 5 eV sedangkan jika Cd diberikan pada permukaan montmorillonite maka *energy gap*-nya menjadi berkurang 1 eV sehingga menjadi 4 eV. Meskipun terjadi perubahan *energy gap* pada sistem Cd/MMT namun sistem ini tetap memberikan hasil elektronik berupa isolator. Adapun kurva *density of states* menunjukkan jumlah keadaan yang berbeda pada tingkat-tingkat energi tertentu dimana elektron diperbolehkan untuk mengisinya.

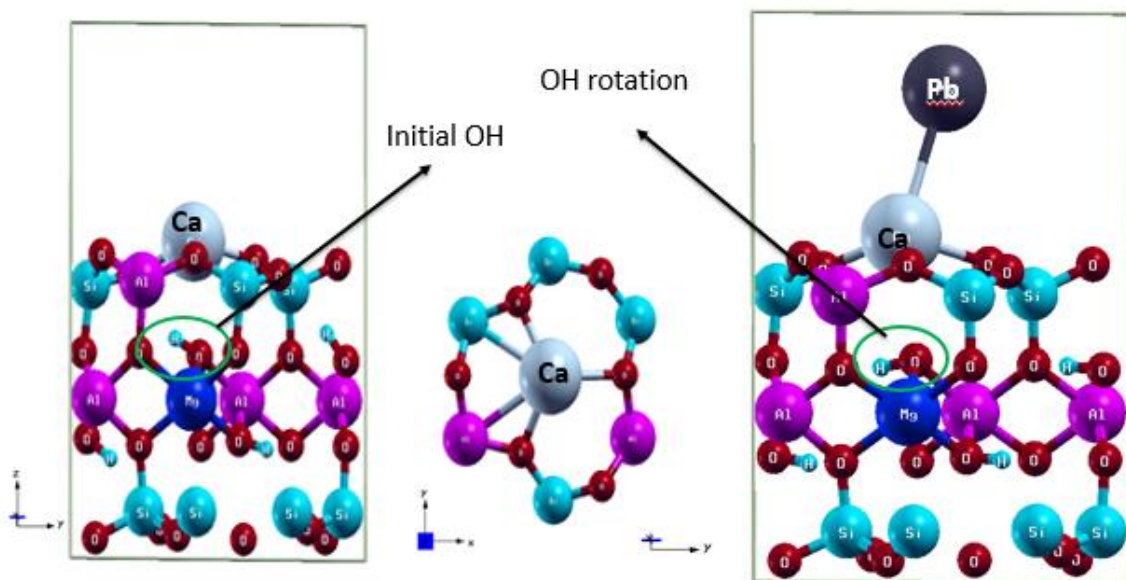
Pada Gambar 2, perhitungan DFT dari sistem Pb/Ca-montmorillonite diambil dari referensi no. 7. Dari sistem tersebut, *exchange cation* berupa atom Ca ditempatkan pada bagian kosong di permukaan montmorillonite. Setelah itu, atom Pb diberikan di atas permukaan Ca-montmorillonite (Ca-MMT). Berdasarkan total *density of states* yang tertuang di Gambar 3, dapat dilihat bahwa *energy gap* untuk montmorillonite (MMT) dan Ca-MMT berturut-turut sebesar 5,693 eV dan 4,185 eV. Ternyata *energy gap* dari Ca-MMT dan Cd-MMT hampir memiliki nilai yang sama yakni sekitar 4eV. Hal ini karena Cd dan Ca merupakan atom divalent (bermuatan +2e) yang menetralkan struktur montmorillonite yang bermuatan -2e. Penambahan atom Pb di atas permukaan Ca-MMT menyebabkan sistem Pb/Ca-MMT mengalami perubahan sifat elektronik dari isolator menjadi konduktif karena kurva *density of states* (Gambar 3 bagian bawah) melewati Fermi level di titik (0,0).

Dari kedua sistem, yakni Cd/MMT dan Pb/Ca-MMT, kita tidak dapat membandingkan pengaruh *cation exchange* karena kedua logam berbeda. Meski demikian, kita dapat menarik kesimpulan bahwa interaksi Cd pada MMT akan sangat sulit terjadi karena energi aktivasinya yang sangat besar sehingga dibutuhkan faktor luar yang dapat menyebabkan Cd teradsorpsi pada MMT. Tidak hanya itu, kandungan mineral pada MMT di alam pada umumnya adalah logam alkali, silikat, dan Aluminium hidroksida. Dengan demikian sistem Ca-MMT lebih mudah terjadi.

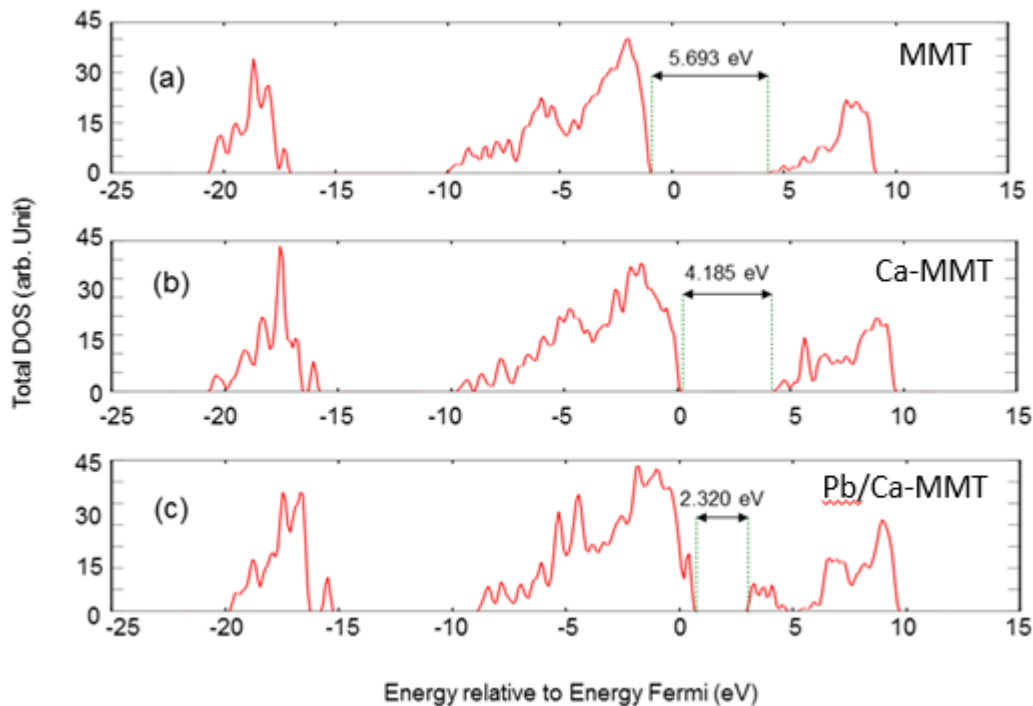
Adapun fungsi dari *exchange cation* (Ca) adalah sebagai penyeimbang atau penstabil struktur montmorillonite itu sendiri. Oleh karena itu, apabila montmorillonite akan dimanfaatkan sebagai bahan aktif pada sensor atau sebagai bahan untuk obat-obatan maka Ca dapat ditambahkan pada montmorillonite.



Gambar 1. (a) Satu unit sel dari struktur molekul Cd-montmorillonite setelah optimasi; (b) Total *density of states* dari montmorillonite (gambar atas) dan Cd-montmorillonite (gambar bawah).



Gambar 2. Satu unit sel dari struktur Pb/Ca-montmorillonite [7].



Gambar 3. Total *density of states* dari montmorillonite (bagian atas), calcium-montmorillonite (bagian tengah), dan Pb/Calcium-montmorillonite (bagian bawah) [7].

KESIMPULAN

Hasil perhitungan Cd/MMT menggunakan menggunakan *density functional theory* (DFT) menunjukkan bahwa energy adsorpsi Cd pada MMT sebesar 36,1 eV dan dari kurva total *density of states* bahwa sistem tersebut bersifat isolator. Sistem Cd/MMT memiliki energi gap yang serupa dengan sistem Ca/MMT yaitu sekitar 4 eV hal ini karena kedua sistem memiliki muatan yang netral. Adapun fungsi dari cation exchange (Ca) adalah sebagai penetral muatan dari sistem MMT.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Kementerian Riset dan Teknologi Direktorat Perguruan Tinggi atas dukungan finansialnya melalui skema Riset Pusat Unggulan Perguruan Tinggi 2017 dan juga kepada Institut Teknologi Bandung melalui skema Riset Inovasi KK 2017. Penulis juga berterimakasih kepada Sdri. Meqorry Yusfi atas diskusinya yang bermanfaat. Semua perhitungan komputasi dilakukan menggunakan QC cluster di laboratorium komputasi lanjut, Program Studi Fisika, Institut Teknologi Bandung.

REFERENSI

1. Ismarti, Ramses, Suheryanto, dan F. Amelia, *Heavy metals (Cu, Pb, and Cd) in water and angle fish (chelmon rostractus) from Batam coastal Indonesia*, *Omni-Akuatika* **13**(1), (2017) 78-74.
2. T. Purbonegoro, *Pengaruh logam berat cadmium (Cd) terhadap metabolisme dan fotosintesis di laut*, *Oseana*, vol. XXXIII, No.1, (2008) 25-31.
3. T. D. K. Wungu dan Suprijadi, *First Principles Calculations Study of Lithium-Montmorillonite for Humidity Sensor Application*, *KnE Engineering*, vol. 2016,6 pages. DOI 10.18502/keg.v1i1.490
4. T. D. K. Wungu, M. K. Agusta, A. G. Saputro, H. K. Dipojono, dan H.Kasai, *First Principles Calculation on the Adsorption of Water on Lithium-Montmorillonite (Li-MMT)*, *Journal of Physics: Condensed Matter* **24** (2012) 475506.
5. T. D. K. Wungu, F. Rusydi, H. K. Dipojono, dan H. Kasai, *A Density Functional Theory Study on the Origin of Lithium-Montmorillonite's Conductivity at Low Water Content: A first investigation*, *Solid State Communications*, **152** (2012) 1862.

6. T. D. K. Wungu, S. M. Aspera, M. D. Yadao, H. K. Dipojono, H. Nakanishi, dan H. Kasai, *Absorption of Lithium in Montmorillonite: A Density Functional Theory (DFT) Study*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, **11** (2011) 2793.
7. T. D. K. Wungu, M. R. Al Fauzan, Widayani, dan Suprijadi, *A Density Functional Theory Study of a Calcium- Montmorillonite: A First Investigation for Medicine Application*, Journal of Physics: Conference Series **739**(1), (2016) 012133.
8. G. Kresse dan J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals*, Physical Review B **48**, (1993) 13115.
9. G. Kresse dan J. Furthmuller, *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*, Physical Review B **54** (1996) 11169.
10. P. Perdew, K. Burke, dan M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3865.
11. H. J. Monkhorst dan J. D. Pack Phys. Rev. B **13** (1976) 5188.