

ABSTRACT

Kinetics, mechanism and capacity of pesticides adsorption
Onto histidine-bentonite Adsorbent.

Anna Permanasari, Zackiyah, Wiwi Siswaningsih

Organo-bentonite materials (especially amino-bentonite) now are one of the save adsorbent that can be used for organic constituents adsorption in drinking water (Rohayani, 2005, Sheng et al., 2001; Li et al., 2004). By the previous work, histidine-bentonite has showed very good performance as pesticides adsorbent. For further application, the kinetics, mechanism, and capacity of pesticides adsorption was studied. The kinetics of adsorption was studied through the determination of rate and equilibrium constants, the mechanism was learned by the desorption process, and the capacity of adsorption learned by Langmuir and Freundlich approaches. The result showed that the mechanism of adsorption was dominated by hydrogen bonding (chemisorptions). This is deal with the adsorption energy that was found as much as 21,854 kJ/mol. The chemisorptions phenomena has good impact to the great capacity of adsorption that has found to be 6,660 mg/g (Langmuir approach) and 1,487 mg/g (Freundlich approach), larger than adsorption by raw bentonite.

Keywords: Bentonite, adsorption, organo-bentonite, pesticides, histidine.

Background

Bentonite shows good capacity as an adsorbent for inorganic materials but not for organics because lack of hydrophobic character (Valeria Kovatcheva-Ninova et al., 2002; Rohayani, 2005). The better capacity for organics adsorption was reached by modification of bentonite into organo/amino-bentonites (Sheng et al., 2001; Li et al., 2004; Young Yo, 2002;). Chun (2003) has studied Sorptive Characteristics of organic materials by Tetraalkylammonium-Exchanged Smectite Clay. Johnston (2002) has learned the spectroscopic study of Dinitrophenol Herbicide Sorption organo-smectite. Rusmiasih (2006) has also found the good adsorption of phenols and diazinon by alanin-bentonite and tryptophan-bentonite adsorbents.

It was proved that Histidine-bentonite showed the excellent performance (more than other amino-bentonite) in adsorbing diazinon pesticides polutants from drinking water (Rohayani, 2005; Permanasari et al, 2005). As much as 20 g histidine-bentonite can adsorp 98% of diazinon in drinking water (20 ppm concentration totally). For broader application, the kinetics, capacity, and mechanism of adsorption of diazinon pesticides was studied.

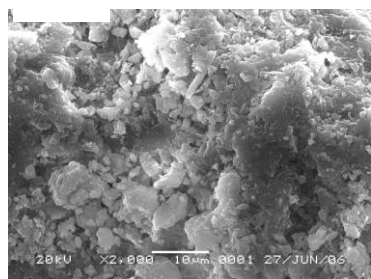
METHODS

The mechanism of adsorption was studied on using synthetic samples of drinking water to which a quantity of diazinon was added. The continues desorption methods was used, began with water, citrate complexing agent, NaCl solution, and NaOH solution. Diazinon

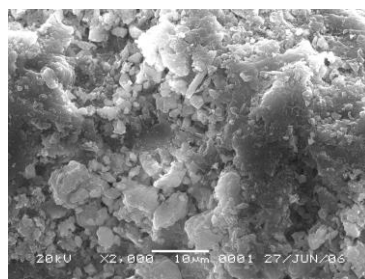
PEMBAHASAN

Sintesis Hsitidin-bentonit dilakukan pada kondisi pH 4 (histidin terdapat dalam bentuk kationnya) dengan perbandingan komposisi histidin terhadap bentonit dalam satuan berat adalah 1:20, waktu kontak dan kecepatan pengadukan berturut-turut yaitu 4 jam dan 180 rpm. Berikut adalah karakter histidin bentonit setelah modifikasi yang diamati dengan teknik SEM. Sebenarnya, perubahan karakter permukaan bentonit dengan histidin-bentonit seperti terlihat pada gambar 1A dan 1B. tidak jelas terlihat pada hasil SEM tersebut. Sedikit perubahan ditemukan adalah berkurangnya warna putih pada permukaan yang merupakan karakter Ca-bentonit mengindikasikan adanya perubahan tersebut. Indikasi lainnya adalah bahwa histidin berinteraksi dengan bentonit pada daerah interlayer, kemungkinan melalui pertukaran ion dengan ion kalsium, seperti terlihat pada gambar 2. Perubahan yang mencolok teramati dari Gambar 1.C yang menunjukkan bahwa permukaan bentonit ditutup oleh materi yang diduga merupakan lapisan diazinon. Diprediksikan lebih lanjut bahwa diazinon yang teradsorpsi membentuk satu lapisan molekul yang tebal (monolayer) dan menutup situs permukaan bentonit.

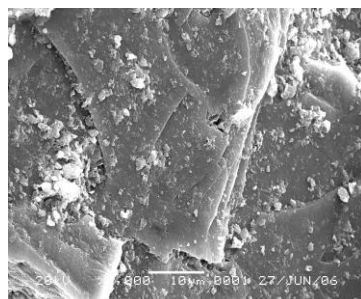
1.A



1.B



1.C

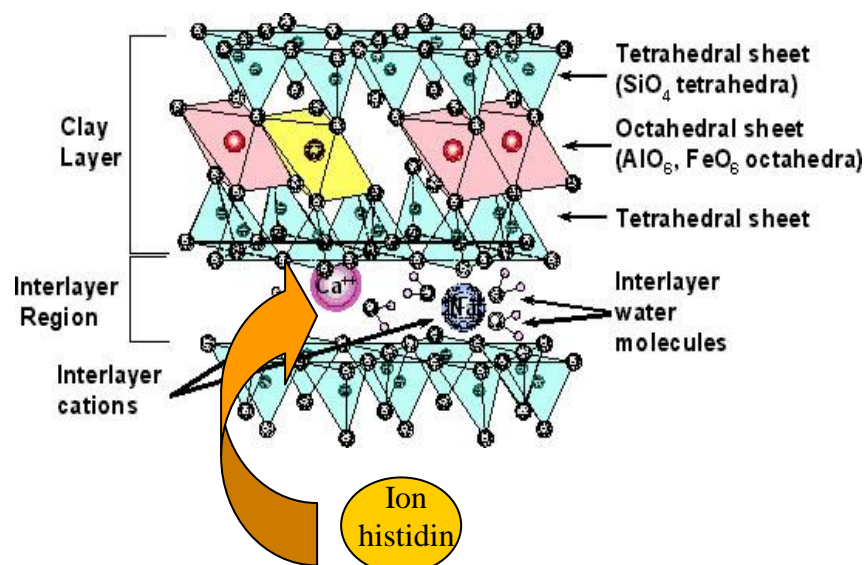


Gambar 1. Foto SEM Permukaan a: Ca-bentonit, b: histidin-bentonit
c: histidin-diazinon-bentonit.

Lapisan yang menutup permukaan bentonit nampak padat, tidak tersebar, yang dapat diasumsikan bahwa lapisan melekat dengan kuat pada situs permukaan.

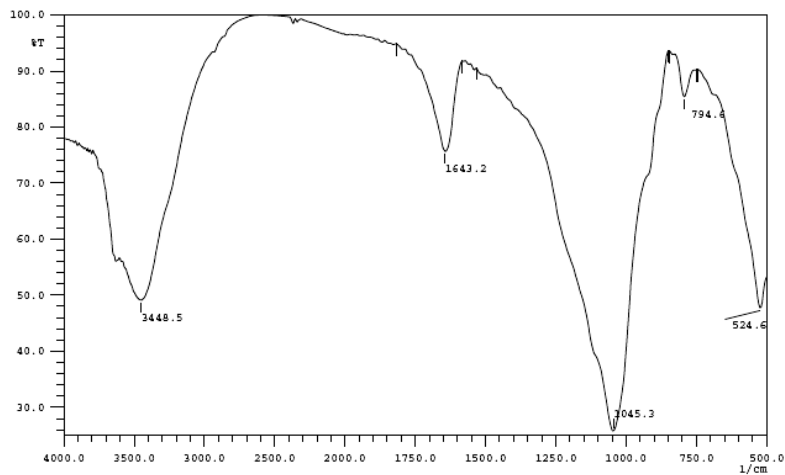
Selanjutnya dari hasil pengukuran FTIR diharapkan ada perubahan dalam peak yang muncul dan terjadi pergeseran kedudukan peak yang menandakan adanya interaksi. Puncak-puncak karakteristik histidin muncul pada daerah bilangan gelombang 3100-3700 cm^{-1} yang menunjukkan adanya uluran O-H dan pada daerah 1600-1700 cm^{-1} karena adanya vibrasi tekuk H-O-H dari molekul H_2O yang terikat melalui ikatan hidrogen pada bentonit (gambar 3). Vibrasi Si-O teridentifikasi pada bilangan gelombang 1045,3 cm^{-1} . Pita serapan dengan intensitas kecil pada bilangan gelombang 794,6 cm^{-1} dapat diakibatkan adanya vibrasi Mg-Al-OH, sedangkan pita serapan pada 524,6 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk Si-O-Al .

Adanya pergeseran bilangan gelombang dari 1643,2 cm^{-1} menjadi 1635,5 cm^{-1} menunjukkan terjadinya penurunan energi vibrasi (Gambar 4).

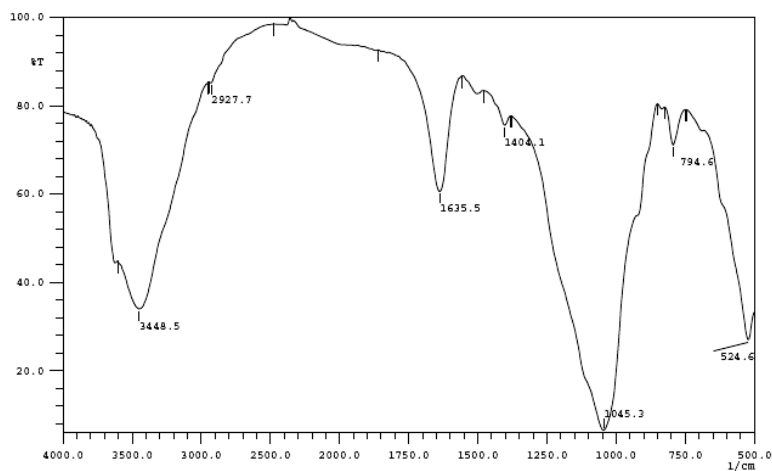


Gambar 2. Kedudukan ion Ca^{2+} dapat digantikan oleh ion histidin melalui interaksi pertukaran ion.

Penurunan energi mengindikasikan berkurangnya kuantitas atau melemahnya vibrasi tekuk H-O-H pada bentonit yang kemungkinan disebabkan oleh akibat adanya interaksi antara bentonit dengan histidin. Munculnya pita serapan baru pada 1404,1 cm^{-1} menunjukkan adanya lentur C-H pada CH_3 - atau CH_2 - yang berasal dari struktur histidin,



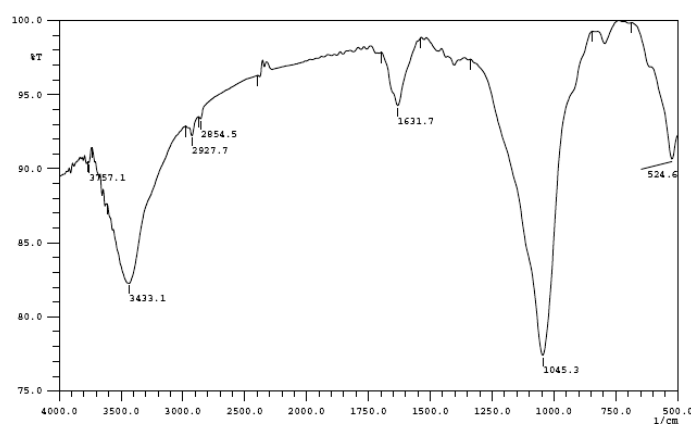
Gambar 3. Spektra FTIR dari Ca-Bentonit



Gambar 4.4 Spektra Infra Merah Histidin-Bentonit

Spektra IR histidin-bentonit yang sudah diinteraksikan dengan diazinon, diperlihatkan pada Gambar 4.5. Serapan IR vibrasi ulur O-H bergeser dari 3448,5 cm^{-1} ke 3433,1 cm^{-1} dengan intensitas yang lebih kecil. Pergeseran pita serapan dapat diakibatkan oleh adanya interaksi antara histidin-bentonit dengan diazinon. Masuknya

diazinon ke dalam bentonit menyebabkan molekul-molekul H₂O terlepas sehingga intensitas vibrasi ulur O-H berkurang. Fenomena yang sama juga terjadi pada pita serapan 1631,7 cm⁻¹ yang merupakan pergeseran vibrasi tekuk H-O-H dari 1635,5 cm⁻¹. Intensitas pita yang teramati juga lebih kecil dari sebelumnya. Molekul-molekul H₂O terlepas dari bentonit karena masuknya diazinon ke dalam histidin-bentonit melalui ikatan hidrogen. Munculnya pita serapan baru pada bilangan gelombang 2854,5 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetris dan simetris C-H dari gugus –CH₃ dari diazinon.



Gambar 4.5 Spektra Infra Merah Histidin-Diazinon-Bentonit

Hasil kajian adsorpsi menunjukkan bahwa rata-rata diazinon yang teradsorpsi oleh histidin-bentonit melalui pengocokan 4 jam dengan kecepatan 160 rpm adalah 10,699 ppm dari 12 ppm diazinon yang diinteraksikan atau sekitar 88,91%. Selanjutnya kajian mekanisme adsorpsi dilakukan dengan proses desorpsi bertahap dalam medium air, larutan kompleks sitrat, larutan garam NaCl dan larutan NaOH. Jumlah diazinon yang terdesorpsi dilakukan secara tidak langsung melalui pengukuran UV dari filtrat. Hasil pengukuran dari setiap tahapan desorpsi ditunjukkan oleh tabel 1.

Tabel 1 Kontribusi Mekanisme Interaksi Diazinon pada Adsorben Histidin-Bentonit

No.	Mekanisme Interaksi	Konsentrasi Diazinon yang terdesorpsi (mg/L)	% Kontribusi
1	Pemerangkapan	0	0%
2	Pembentukan kompleks (pereaksi: Na-sitrat)	0,41	3,83%
3	Pertukaran ion (pereaksi: NaCl)	1,485	13,88%

4	Ikatan Hidrogen (pereaksi: NaOH)	6,12	57,20%
5	Mekanisme lain	2,684	25,09%
Jumlah		10,699	100%

Hasil desorpsi dengan air menunjukkan tidak ada diazinon yang terdesorpsi. Hal ini mengindikasikan bahwa adsorpsi diazinon oleh adsorben histidin-bentonit tidak terjadi melalui adsorpsi fisik.

Proses desorpsi dengan menggunakan larutan Na-sitrat menunjukkan sekitar 3,83% dari banyaknya diazinon yang terserap oleh histidin-bentonit. Hasil penelitian ini memberikan indikasi bahwa adsorpsi diazinon pada adsorben histidin-bentonit terjadi diantaranya melalui pembentukan kompleks. Diduga Pembentukan kompleks terjadi antara ion-ion logam Al atau Ca yang belum terusir pada permukaan oleh histidin. Hasil temuan ini didukung oleh foto SEM pada gambar 1C. Yang menunjukkan adanya perubahan karakter permukaan menjadi lebih smooth.

Proses desorpsi kembali dengan menggunakan larutan NaCl menunjukkan porsi interaksi pertukaran ion sebesar 13.88% . Diduga pertukaran terjadi juga dengan ion-ion Ca pada permukaan atau interlayer. Adanya histidin yang memiliki site hidrofobik memperkuat reaksi pertukaran ini karena diazinon juga memiliki site hidrofobik.

Dari proses desorpsi dengan larutan NaOH ditunjukkan bahwa mekanisme yang dominan dalam adsorpsi diazinon oleh histidin-bentonit adalah melalui interaksi ikatan hidrogen dengan porsi 57.2% . Diduga interaksi terjadi antara diazinon dengan histidin , atau dengan molekul air yang terperangkap dalam struktur histidin-bentonit.

KESIMPULAN

Adsorpsi diazinon pada adsorben histidin-bentonit tidak melibatkan mekanisme adsorpsi fisika melainkan melalui mekanisme adsorpsi kimia yang didominasi oleh ikatan hidrogen. Data energi adsorpsi sebesar 21,854 kJ/mol yang diperoleh melalui penelitian yang dilakukan Patimah (2006) mendukung kesimpulan ini. Adamson (dalam Khoerunnissa, 2004) mengungkapkan batas minimal energi adsorpsi kimia adalah 20.92 kJ/mol.

PUSTAKA

- Benefield, Larry., Judkins, Joseph., Weand, Barron.(1982). *Process Chemistry For Water and Wastewater Treatment*. Prentice Hall. 202-208
- Chun., Yuan., Sheng, Guangyou., Boyd, Stephen. (2003). “Sorptive Characteristics of Tetraalkylammonium-Exchanged Smectite Clay”. *The Clay Mineral Society*. Vol.51, No.4. 415-420.
- Cruz-Guzman, Marta., Celis, Rafael, Hermosin. (2003). “Adsorption of the Herbicide Simazine by Monmorillonite Modified With Natural Organic Cation”. *Environmental Science & Technology*. Vol 38, No. 1. 180-181
- Dentel, Steven.(1996). *Use of Organoclay Adsorbent Materials for Groundwater Treatment Application*. University of Delaware.
- Johnston, C.T., Sheng, G., Teppen, B.J., Boyd, S.A.(2002). “Spectroscopic Study of Dinitrophenol Herbicide Sorption Smectite”. *Environmental Science Technology*. Vol 36. No. 23. 5067-5074
- Permanasari Dkk.(2005), Sintesis dan Uji Kinerja amino-bentonit terhadap pestisida organofosfat, Prosiding Seminar Nasional Kimia UPI_HKI Jabar.
- Rusmiasih, DKK (2006), Pembuatan Serta Studi Adsorpsi Senyawa Alanin-Bentonit Dan Triptofan-Bentonit Terhadap Pestisida Dalam Air Minum, Penelitian PKMP
- Young Yu, Jae., Young Shin, Mi., Hwan Noh, Jin., Ju Seo, Jung. (2004). “Adsorption of Phenol and Cholophenols on Hexadecyltrimethylammonium-Monmorillonite and Tetramethylammonium-Monmorillonite From Aqueous Solutions”. *Geoscience Journal : The Association of Korean Geoscience Societies*. Vol.8, No. 2. 191-198