

Kajian Aspek Teoritik dan Aplikatif dari Adsorben organo-bentonit Terhadap Residu Pestisida dalam Air Minum dan Implikasinya dalam Perkuliahan Kimia Material

Anna Permanasari
Jurusan Pendidikan Kimia UPI
anna_permanasari2003@yahoo.com / anna_permanasari@upi.edu

ABSTRAK

Perkuliahan Kapita Selekta Kimia Material ditujukan bagi mahasiswa semester 7/8 di Jurusan Pendidikan Kimia UPI. Materi perkuliahan dirancang berbasis hasil-hasil penelitian baik penelitian internal maupun eksternal. Telah dikembangkan penelitian berbasis material bentonit dengan tinjauan dari aspek teoritik dan aplikatif. Salahsatu hasil penelitian yang diaplikasikan dalam perkuliahan adalah pengembangan adsorben berbasis material bentonit. Organobentonit pada beberapa tahun terakhir ini telah dikembangkan untuk mengadsorpsi polutan organik dalam air. Telah berhasil dimodifikasi material bentonit dengan tiga jenis kation organik yang berbeda yaitu alanin, fenilalanin, dan triptofan. Hasil uji adsorpsi menunjukkan bahwa amino-bentonit memiliki kinerja yang lebih baik dalam mengadsorpsi diazinon dan karbaril dibandingkan dengan Ca-bentonit. Data mekanisme adsorpsi (melalui chemisorpsi) berkesesuaian dengan data kinetika dan energi adsorpsinya. Implementasi hasil penelitian dalam perkuliahan menunjukkan tingkat kepuasan mahasiswa terhadap bahan/materi perkuliahan terkait hasil penelitian ini.

Kata kunci : adsorpsi, bentonit, alanin, fenilalanin, triptofan, histidin, karbaril, Diazinon, kimia material

Latar Belakang

Masalah produksi pertanian selalu menuntut adanya peningkatan produksi. Hal ini dilakukan untuk mengimbangi adanya peningkatan jumlah penduduk. Indonesia sebagai negara agraris memerlukan peningkatan teknologi terutama yang berkaitan dengan produksi pertanian.

Petani telah menggunakan pestisida dan herbisida dalam jumlah yang cukup besar. Pestisida secara harfiah berarti pembunuh hama yang bertujuan meracuni hama, tetapi kurang atau tidak meracuni tanaman atau hewan (Tarumingkeng,1992).

Pestisida juga dapat memberikan dampak negatif, terutama pestisida sintetik antara lain keracunan dan kematian pada manusia, ternak dan hewan piaraan, satwa liar, ikan dan biota air lainnya, biota tanah, dan tanaman. Selain itu

juga dapat menimbulkan pencemaran lingkungan hidup, residu pestisida yang berdampak negatif pada konsumen, dan terhambatnya perdagangan hasil pertanian.

Akibat dari penggunaan pestisida tercatat bahwa di Amerika Serikat lebih dari 14 juta orang meminum air yang telah terkontaminasi dengan pestisida sebagaimana yang diperkirakan oleh *Environmental Protection Agency* (EPA) bahwa 10% dari sumur yang ada mengandung pestisida. Sementara di Indonesia telah tercatat bahwa sekitar 1-5 juta kasus keracunan pestisida terjadi pada pekerja yang bekerja di sektor pertanian

Mengingat dampaknya yang begitu mengerikan para ahli lingkungan senantiasa mencari solusi untuk mengatasi masalah pencemaran air oleh senyawa organik terutama pestisida. Salah satu cara yang dinilai efektif adalah melalui metode adsorpsi menggunakan adsorben berbasis mineral bentonit untuk berbagai macam keperluan.

Bentonit termasuk mineral yang terdiri dari senyawa aluminium/atau magnesium silikat berkristal halus dengan kandungan kapur, alkali dan besi yang bervariasi serta sejumlah besar air terhidrasi. Berdasarkan analisis mineral, bentonit mengandung monmorillonit > 75% dan sisanya antara lain kaolinit, illit, feldspar, gipsum, abu vulkanik, kalsium karbonat, kuarsa dan mineral lainnya. Kandungan monmorillonit yang besar dalam bentonit, menyebabkan bentonit sering juga disebut sebagai mineral monmorillonit.

Dalam penelitian ini dilakukan sintesis adsorben amino-bentonit (suatu organobentonit), yaitu bentonit yang dimodifikasi dengan menggunakan asam amino serta pengujian kinerjanya dalam menyerap pestisida yang terkandung di dalam air minum. Asam amino yang digunakan dalam penelitian ini adalah alanin, fenilalanin, dan triptofan. Penggunaan asam amino sebagai kation organik dalam sintesis adsorben ini dinilai sangat tepat karena asam amino tidak akan menimbulkan masalah baru terutama yang berkaitan dengan lingkungan dan kesehatan manusia. Diharapkan melalui penelitian akan diperoleh alternatif bahan

pengadsorpsi dalam pengolahan air terutama air yang aman dikonsumsi oleh manusia.

METODE

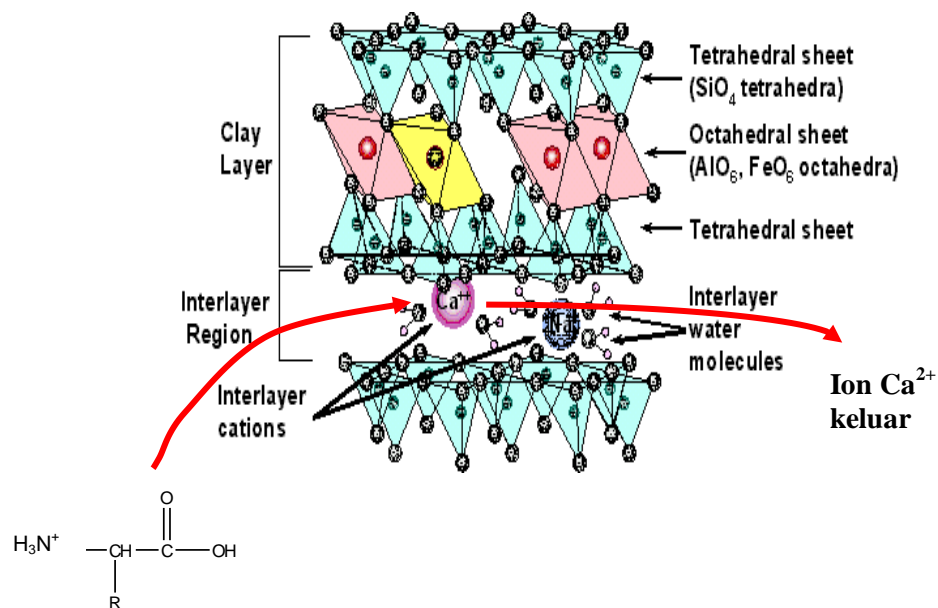
Secara umum penelitian ini dibagi ke dalam empat tahapan penelitian yang meliputi tahap preparasi, tahap optimasi, tahap sintesis, dan tahap uji adsorpsi terhadap pestisida. Bentonit yang akan digunakan direndam dalam aquades selama \pm 24 jam, kemudian dijenuhkan dengan cara direndam dalam larutan $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 M dimana tiap 6 jam sekali diaduk. Selanjutnya bentonit disentrifugasi pada kecepatan 750 rpm selama 20 menit. Padatan bentonit dicuci dengan aquades hingga bebas klorida, kemudian dikeringkan pada suhu sekitar 100°C . Tahap optimasi amino-bentonit meliputi beberapa variable antara lain : optimasi pH, optimasi waktu kontak, optimasi konsentrasi asam amino, dan optimasi kecepatan pengadukan. Sejumlah tertentu amino-bentonit diekuilibrasikan dalam larutan diazinon pada konsentrasi dan kondisi tertentu sesuai variabel yang diteliti. Setelah perlakuan, supernatan yang dihasilkan dianalisis menggunakan spektrofotometer UV dengan teknik triplo pada panjang gelombang maksimum dari masing-masing asam amino. Sintesis amino-bentonit dilakukan dengan mengikuti prosedur di atas pada kondisi optimum yang diperoleh pada tahap optimasi tersebut. Mekanisme adsorpsi dilakukan dengan menggunakan adsorben histidin-bentonit terhadap diazinon sebagai adsorbat, menggunakan metode desorpsi. Uji adsorpsi dilakukan terhadap larutan pestisida dengan konsentrasi 10 ppm untuk karbaril dan 12 ppm untuk diazinon. Campuran diaduk, disentrifugasi dan supernatannya diukur serapannya menggunakan spektrofotometer UV-VIS mini pada λ maksimum dari karbaril dan diazinon. Hal yang sama dilakukan terhadap Ca-bentonit sebagai perbandingan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Bentonit mengandung muatan negatif, yang memungkinkan terjadinya reaksi pertukaran kation. Muatan ini berasal karena adanya substitusi isomorfik (Tan, 1995).

Sebagian dari silikon dalam lapisan tetrahedral dapat diganti oleh ion yang berukuran sama, yang biasanya adalah Al^{3+} . Dengan cara yang sama, sebagian dari aluminium dalam lembar oktahedral dapat diganti oleh Mg^{2+} , tanpa mengganggu struktur kristal. Proses pergantian semacam ini disebut substitusi isomorfik.

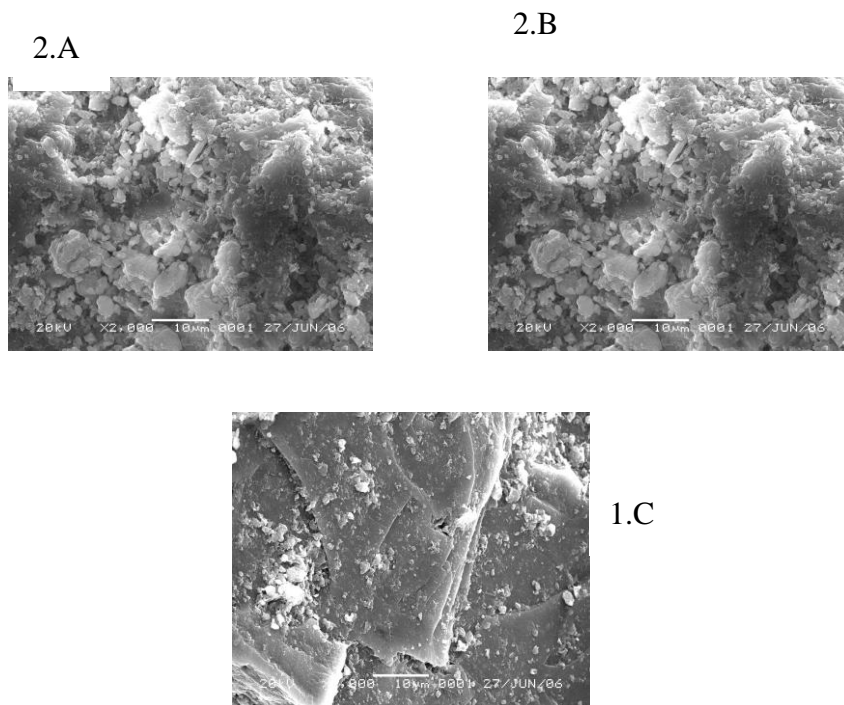
Adanya muatan negatif pada permukaan bentonit tersebut, kemungkinan menyebabkan kation-kation pada daerah *interlayer* tertarik oleh partikel *clay* secara elektrostatis. Kation-kation ini kemungkinan dapat dipertukarkan dengan kation-kation yang berasal dari asam amino, sehingga dapat dimanfaatkan sebagai adsorben untuk beberapa senyawa.



Gambar 1. Mekanisme pertukaran kation

Sintesis amino-bentonit dilakukan pada kondisi pH 4 dengan perbandingan komposisi amino terhadap bentonit dalam satuan berat adalah 1:20, waktu kontak dan kecepatan pengadukan berturut-turut yaitu 4 jam dan 180 rpm. Berikut adalah

karakter amino-bentonit setelah modifikasi yang diamati dengan teknik SEM. Sebenarnya, perubahan karakter permukaan bentonit dengan amino-bentonit seperti terlihat pada gambar 2A dan 2B. 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 2.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.



Gambar 2. Foto SEM Permukaan a: Ca-bentonit, b: amino-bentonit c: amino-diazinon-bentonit.

c

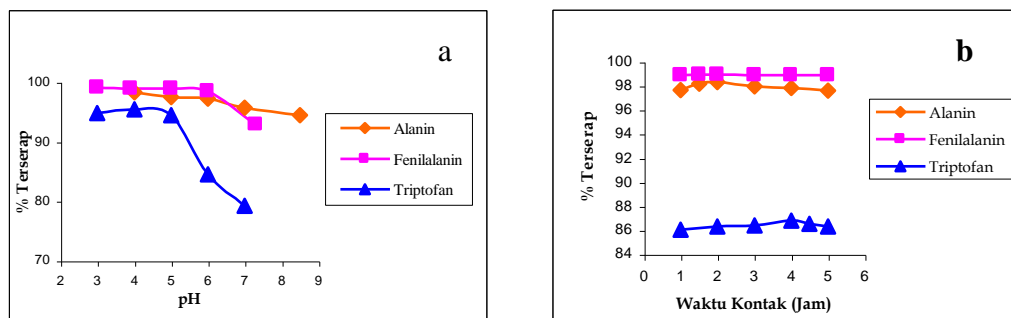
Lapisan yang menutup permukaan bentonit nampak padat, tidak tersebar, yang dapat diasumsikan bahwa lapisan melekat dengan kuat pada situs permukaan.

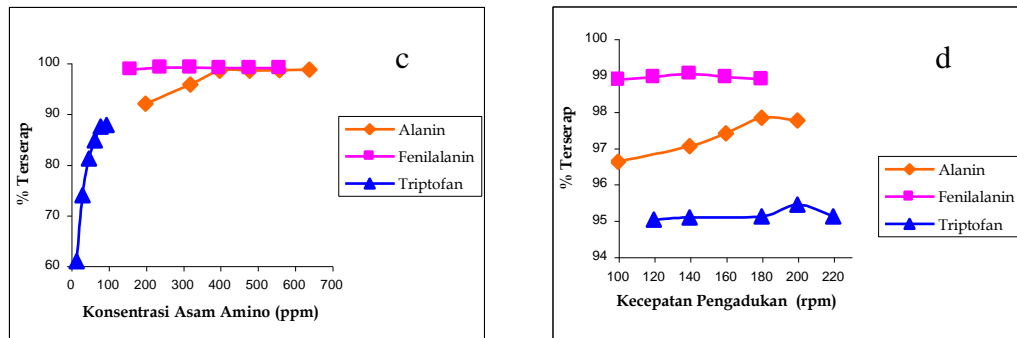
Selanjutnya dari hasil pengukuran FTIR diharapkan ada perubahan dalam peak yang muncul dan terjadi pergeseran kedudukan peak yang menandakan adanya interaksi. Puncak-puncak karakteristik histidin muncul pada daerah bilangan gelombang 3100-3700 cm^{-1} yang menunjukkan adanya uluran O-H dan pada daerah 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).

Optimasi Sintesis Amino-bentonit

Tahap optimasi dilakukan untuk mengetahui kondisi optimum yang selanjutnya digunakan pada tahap sintesis. Hasil dari tahap optimasi untuk masing-masing asam amino ditunjukkan pada Gambar 3.





Gambar 3. Kurva Optimasi. (a) Optimasi pH; (b) Optimasi Waktu Kontak; (c) Optimasi Konsentrasi Asam Amino; dan (d) Optimasi Kecepatan Pengadukan

Berdasarkan Gambar 3 di atas diperoleh kondisi optimum untuk mensintesis adsorben amino-bentonit yang ditunjukkan pada tabel 3.

Tabel 3. Hasil optimasi sintesis amino-bentonit

Parameter	Amino-Bentonit			
	Alanin-	Fenilalanin-	Triptofan-	Histidin
Bentonit :	100 : 1	125 : 2	750 : 1	700:1
Waktu kontak	2	1,5	4	3
PH	4	4	4	4
Kecepatan Pengadukan	180	140	200	180

Berdasarkan data pada tabel 3 di atas, terdapat beberapa perbedaan pada tahap optimasi perbandingan jumlah bentonit dengan asam amino, waktu kontak, dan kecepatan pengadukan. Perbandingan jumlah bentonit terhadap asam amino untuk alanin, fenilalanin, triptofan, dan histidin berturut-turut adalah 100:1, 125:2, 750:1, dan 700:1. Sedangkan waktu kontak untuk alanin, fenilalanin, dan triptofan masing-masing adalah 2; 1,5; 4; dan 3 jam. Sementara itu kecepatan pengadukan untuk alanin, fenilalanin, triptofan, dan histidin berturut-turut adalah 180, 140, 200, dan 180 rpm. Perbedaan tersebut dikarenakan adanya perbedaan struktur dan juga karakteristik diantara ketiga jenis asam amino yang digunakan. Pada kondisi di bawah waktu kontak dan kecepatan pengadukan optimumnya kemungkinan interaksi antara asam amino dengan bentonit sangat lemah. Diduga ikatan yang

terjadi antara bentonit dengan asam amino adalah ikatan yang lemah, sehingga dengan terlalu lamanya waktu kontak disertai dengan pengadukan maka kemungkinan terjadinya proses desorpsi akan semakin besar.

Pada optimasi pH, keempat jenis asam amino memiliki nilai pH optimum yang sama yaitu berada pada pH 4. Pada kondisi ini ketiga asam amino berada pada spesi kationik, sehingga diharapkan dapat menggantikan posisi ion Ca^{2+} yang berada baik pada bagian interlayer maupun bagian permukaan bentonit melalui reaksi pertukaran kation. Proses adsorpsi sangat dipengaruhi oleh pH. Pada pH di bawah pI-nya asam amino akan bermuatan positif sebaliknya jika pH di atas pI-nya asam amino akan bermuatan negatif.

Mekanisme Adsorpsi Histidin-bentonit terhadap Diazinon

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 4. 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.

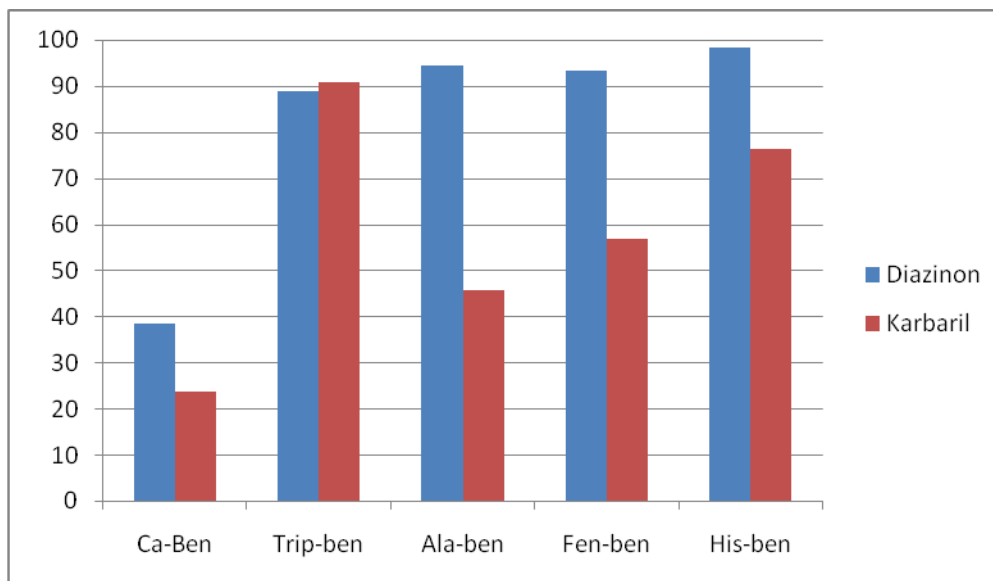
Proses desorpsi dengan menggunakan larutan Na-sitrat menunjukkan sekitar 3,83% dari banyaknya diazinon yang terserap oleh histidin-bentonit. Hasil penelitian ini memberikan indikasi bahwa adsorpsi diazinon pada adsorben histidin-bentonit terjadi diantaranya melalui pembentukan kompleks. Diduga Pembentukan 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. Hasil kajian ini membuktikan prediksi bahwa interaksi spesi amino dengan bentonit terjadi melalui interaksi pertukaran kation.

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.

Uji Kinerja Amino-bentonit terhadap Pestisida Diazinon dan Karbaril

Sementara itu hasil uji adsorpsi amino-bentonit terhadap pestisida diazinon dan karbaril ditunjukkan pada Gambar 4 berikut ini :



Gambar 4. Kinerja adsorben amino-bentonit terhadap pestisida diazinon dan karbaril (% teradsorpsi pestisida pada adsorben)

Dari gambar di atas dapat dilihat bahwa amino-bentonit memiliki kinerja yang lebih baik dibandingkan Ca-bentonit. Hal ini dapat ditunjukkan dengan persentase teradsorpsi yang lebih besar pada amino-bentonit dibandingkan Ca-bentonit.

Adanya perbedaan kemampuan serapan amino-bentonit dan Ca-bentonit menunjukkan bahwa modifikasi bentonit oleh asam amino lebih efektif daripada bentonit yang tidak dimodifikasi. Perbedaan ini disebabkan karena permukaan Ca-bentonit masih bersifat hidrofilik sehingga kurang disukai senyawa yang memiliki sifat hidrofobik. Selain itu juga karena adanya molekul-molekul air menyebabkan terjadinya persaingan antara molekul-molekul karbaril dan diazinon dengan molekul air tersebut untuk masuk ke dalam sisi aktif dari permukaan bentonit sehingga karbaril dan diazinon lebih sukar diserap oleh Ca-bentonit.

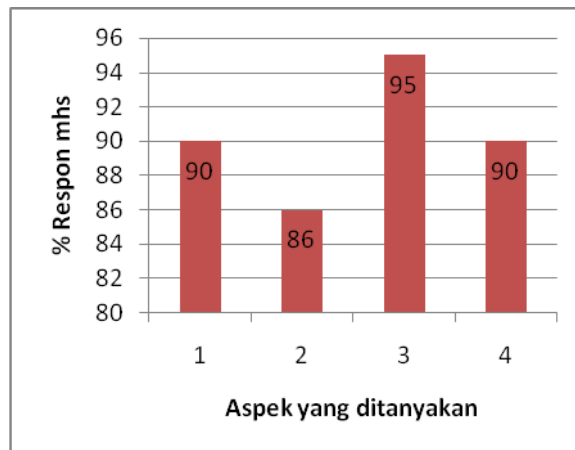
Secara umum keempat jenis amino-bentonit tersebut menunjukkan kinerja yang baik terhadap diazinon, sementara itu uji adsorpsi dari keempat amino-bentonit tersebut terhadap karbaril menunjukkan fenomena yang berbeda. Triptofan-bentonit memberikan persentase teradsorpsi yang jauh lebih

besar dibandingkan dengan alanin-bentonit dan fenilalanin-bentonit. Perbedaan tersebut dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya gaya van der Waals dan ikatan hidrogen.

IMPLIKASI HASIL PENELITIAN DALAM PERKULIAHAN KIMIA MATERIAL

Mata kuliah Kapita Selekta Kimia Material di Jurusan Pendidikan Kimia UPI diselenggarakan sebagai mata kuliah pilihan pada bidang kajian kimia material yang bertujuan untuk memberikan wawasan kepada mahasiswa tentang berbagai inovasi/hasil penelitian yang berkaitan dengan pengembangan material dan pemanfaatannya di industri. Oleh karena itu, materi mata kuliah ini bersifat dinamis dan selalu merespon perkembangan yang ada. Beberapa materi perkuliahan yang telah dikembangkan diantaranya berupa hasil penelitian tentang inovasi membran selektif ion berbasis monmorilonit, filler organo-bentonit, dan adsorben Ca-monmorilonit untuk pengolahan minyak bekas.

Hasil penelitian tentang adsorben amino-bentonit telah pula diimplementasikan secara terbatas dalam perkuliahan, dengan fokus tinjauan aspek teoritik (saling keterkaitan antara mekanisme, kinetika, energi dan kapasitas adsorpsi). Setelah perkuliahan dilakukan penyebaran angket kepada mahasiswa yang bertujuan untuk mengetahui sejauhmana materi yang diberikan bermanfaat bagi pengembangan ilmu serta wawasan mahasiswa.



Gambar 5. Respon mahasiswa terhadap pelaksanaan perkuliahan berbasis hasil Penelitian

Ket. 1. Perkuliahan meningkatkan daya tarik perkuliahan ;2. Perkuliahan meningkatkan wawasan tentang inovasi penelitian; 3. Materi kuliah meningkatkan pemahaman terhadap materi sebelumnya; 4. Perkuliahan meningkatkan motivasi penelitian

Secara umum mahasiswa mengungkapkan pentingnya diseminasi hasil penelitian terkini dalam perkuliahan, diantaranya untuk meningkatkan wawasan dan pemahaman tentang mata kuliah terdahulu (kimia fisik dan anorganik), meningkatkan motivasi meneliti serta meningkatkan daya tarik perkuliahan.

KESIMPULAN

Adsorben amino-bentonit terbukti mempunyai kemampuan adsorpsi yang lebih baik dibandingkan dengan adsorben Ca-bentonit. Hasil penelitian lebih lanjut membuktikan bahwa adsorpsi terjadi melalui mekanisme ikatan hydrogen, yang dibuktikan selain dari data proses desorpsi, juga dari data energy adsorpsinya. Secara umum ditemukan pula bahwa kapasitas adsorpsi amino-bentonit terhadap pestisida yang diteliti tinggi. Data ini didukung oleh tingginya laju/kinetika adsorpsi. Implementasi hasil penelitian dalam perkuliahan menunjukkan tingkat kepuasan mahasiswa yang tinggi. Umumnya mahasiswa menyatakan bahwa materi kuliah sangat mendukung pemahaman dan wawasan terhadap hasil-hasil penelitian bidang material terkini, memperkuat pemahaman materi sebelumnya yang relevan, serta meningkatkan motivasi meneliti.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdelrasool, F. M. (1992). *Kinetics of Adsorption*. UMI Dissertation Services.
- Anonim. (tanpa tahun). Penggunaan Pesitida yang Baik dan Benar dengan Residu Minimum. [Online]. Tersedia: http://www.deptan.go.id/ditlinhorti/makalah/risidu_minimum.html [17 Agustus 2005]
- Anonim. (1993). Carbaryl. Extoxnet [Online]. Tersedia: <http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/carbaryl-dicrotophos/carbaryl-ext.html> [5 Agustus 2005]
- Anonim. (tanpa tahun). What is Bentonite. [Online]. Tersedia: <http://www.ima-eu.org/en/whatisbentonite.htm> [5 Agustus 2005]
- 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-Guzmán, Marta., *et al.* (2004). “Adsorption of the Herbicide Simazine by Montmorillonite Modified with Natural Organic Cations”. *Environmental science technology*. 2004, 38, 180-186.
- Dentel, Steven.(1996). *Use of Organoclay Adsorbent Materials for Groundwater Treatment Application*. University of Delawer.
- 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.
- 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