

KAJIAN KINETIKA INTERAKSI KITOSAN-BENTONIT DAN ADSORPSI DIAZINON TERHADAP KITOSAN-BENTONIT

Nessha Siti Nurlamba, Zackiyah, dan Wiwi Siswaningsih.

Program Studi Kimia, Jurusan Pendidikan Kimia, Universitas Pendidikan Indonesia

e-mail: nessha_sn05@yahoo.co.id

ABSTRAK

Kitosan-bentonit merupakan adsorben yang baik untuk menghilangkan pestisida diazinon dalam air minum. Penelitian ini mengkaji kinetika adsorpsi kitosan terhadap bentonit dan diazinon dalam air minum terhadap adsorben kitosan-bentonit. Kinetika adsorpsi kitosan terhadap bentonit dan diazinon terhadap kitosan-bentonit ditentukan melalui variasi waktu kontak. Parameter kinetika adsorpsi yang ditentukan yaitu konstanta laju adsorpsi dan konstanta kesetimbangan adsorpsi. Data kinetika adsorpsi diazinon pada adsorben kitosan-bentonit dibandingkan terhadap data kinetika adsorpsi diazinon pada adsorben Ca-bentonit untuk mengetahui kinerja adsorpsi diazinon terhadap kitosan-bentonit. Hasil penelitian menunjukkan konstanta laju adsorpsi dan konstanta kesetimbangan untuk adsorpsi kitosan terhadap bentonit masing-masing sebesar $3,1 \times 10^{-3}$ menit⁻¹ dan $9,667 \times 10^3$ L/mol, sedangkan energi adsorpsi kitosan terhadap bentonit adalah 22,812 kJ. Konstanta laju adsorpsi dan konstanta kesetimbangan untuk adsorpsi diazinon terhadap kitosan-bentonit adalah $28,0 \times 10^{-3}$ menit⁻¹ dan 10^6 L/mol, sedangkan konstanta laju dan konstanta kesetimbangan untuk adsorben Ca-bentonit adalah $2,1 \times 10^{-3}$ menit⁻¹ dan $1,794 \times 10^4$ L/mol. Hasil penelitian ini membuktikan bahwa kitosan teradsorpsi oleh Ca-bentonit melalui ikatan kimia. Kinerja adsorben kitosan-bentonit dalam mengadsorpsi pestisida diazinon lebih baik dibandingkan kinerja adsorben Ca-bentonit.

Kata kunci : *Adsorpsi, kinetika, pestisida, kitosan-bentonit, diazinon.*

PENDAHULUAN

Air yang kita minum harus bersih sesuai standar, baik secara fisik, kimia maupun biologis. Syarat fisik air bersih, yaitu air harus bersih dan tidak keruh, tidak berwarna, tidak berasa, tidak berbau, suhu antara 10^o-25^oC, sedangkan syarat kimiawi, yaitu tidak mengandung bahan kimiawi yang mengandung racun tidak mengandung zat-zat kimiawi yang berlebihan, cukup yodium, pH air antara 6,5-9,2 dan syarat bakteriologi, yaitu tidak mengandung kuman-kuman penyakit seperti disentri, tipus, kolera, dan bakteri patogen penyebab penyakit. Untuk itu perlu dilakukan upaya memonitor dan meminimalkan kandungan polutan organik dalam air dengan cara yang mudah dan ekonomis

Salah satu polutan yang banyak terdapat dalam air dan berbahaya bagi kesehatan adalah sisa pestisida, baik dari pertanian maupun perkebunan. Peningkatan kadar polutan pestisida di dalam air salah satunya disebabkan oleh adanya upaya untuk meningkatkan produksi pangan. Meningkatnya jumlah penduduk dunia juga berdampak pada meningkatnya kebutuhan pangan. Pemerintah Indonesia sendiri melakukan berbagai upaya di bidang pertanian untuk memenuhi kebutuhan pangan nasional.

Salah satu upaya untuk meningkatkan produksi pangan nasional adalah program intensifikasi pangan melalui program nasional BIMAS, dengan pestisida sebagai paket teknologi yang wajib digunakan petani peserta. (Girsang, 2009)

Peningkatan pembangunan pertanian di Indonesia, menyebabkan kebutuhan akan pestisida bertambah banyak, baik jumlah maupun jenisnya. Pestisida digunakan untuk memberantas hama/gulma, agar produksi pertanian meningkat. Sebenarnya sejak dahulu, para petani Indonesia telah menggunakan predator alami dan pestisida alami sebagai pembasmi hama, namun seiring meningkatnya teknologi dan ilmu pengetahuan, penggunaan pestisida sintetik semakin meningkat. Pestisida sintetik terbuat dari bahan-bahan organik sintetis seperti senyawa organoklor, organofosfat dan karbamat. Departemen Kesehatan (1998), menyatakan bahwa persentase penggunaan pestisida di Indonesia adalah sebagai berikut: insektisida 55,42 %, herbisida 12,25 %, fungisida 12,05%, repelen 3,61%, bahan pengawet kayu 3,61%, zat pengatur pertumbuhan 3,21%, rodentisida 2,81%, bahan perata/ perekat 2,41%, akarisida 1,4%, moluskisida 0,4%, nematisida 0,44%, ajuvan serta lain-lain berjumlah 1,41%. Meningkatnya penggunaan pestisida sintetik ini menimbulkan dampak buruk terhadap lingkungan terutama

terhadap perairan. Beberapa dampak negatif yang ditimbulkan akibat penggunaan pestisida sintetik diantaranya peningkatan resistensi organisme pengganggu tumbuhan (OPT), terganggunya keseimbangan biodiversitas, termasuk musuh alami (predator) dan organisme penting lainnya, terganggunya kesehatan manusia dan hewan serta tercemarnya produk tanaman, udara, tanah dan air.

Berbagai dampak negatif yang ditimbulkan oleh penggunaan pestisida dapat ditanggulangi dengan berbagai cara, salah satunya dengan menggunakan material adsorben. Cara ini banyak dipilih, karena lebih efektif untuk meminimalkan jumlah polutan organik dalam air dengan cara pengolahan yang lebih sederhana. Beberapa material adsorben yang dapat digunakan dalam adsorpsi adalah zeolit, arang aktif, abu sekam, dan bentonit. Berdasarkan penelitian-penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa arang aktif (Afiatun dkk, 2004), zeolit (Saputra, 2006) dan abu sekam (Kiswati dkk, 2006) dapat digunakan sebagai adsorben dalam proses adsorpsi logam-logam berat tertentu pada pengolahan limbah industri. Sedangkan organobentonit dapat digunakan sebagai adsorben dalam proses adsorpsi pestisida dalam air (Guzmán *et al.*, 2005).

Sintesis organobentonit telah dilakukan oleh Cruz-Guzman *et al.*, (2004) yaitu memodifikasi bentonit dengan tiga jenis kation organik yaitu *L-carnitine*, *L-cystine dimethyl ester* dan *thiamine*. Setelah diuji kapasitasnya terhadap herbisida simazine, ternyata hasilnya menunjukkan organobentonit dapat mengadsorpsi simazine. Selain itu, Rohayani (2005) telah mensintesis organobentonit yang berasal dari modifikasi bentonit dengan asam amino histidin dan menguji kapasitasnya. Hasil penelitian menunjukkan adsorben histidin-bentonit dapat mengadsorpsi diazinon lebih baik daripada Ca-bentonit. Sintesis organo-bentonit menggunakan asam amino sebagai modifikator memiliki kelemahan karena asam amino tidak stabil pada perubahan suhu, bersifat sangat rentan terhadap bakteri dan memiliki pH isolistrik 7,59 sehingga dimungkinkan dapat larut dalam air dan terlepas dari adsorben.

Aldiantono (2009), telah memodifikasi bentonit dengan kitosan, suatu polimer alam yang diisolasi dari cangkang udang dan menguji kinerja adsorpsinya terhadap pestisida diazinon. Hasil penelitiannya menunjukkan kitosan-bentonit dapat mengadsorpsi diazinon sebesar

79,04%. Sintesis kitosan-bentonit dan adsorpsi diazinon oleh kitosan-bentonit masih dalam tahap penelitian awal dan perlu dilanjutkan ke berbagai aspek salah satunya dari tinjauan kinetika adsorpsi. Hasil yang diperoleh dari kajian kinetika adsorpsi kitosan terhadap bentonit dan adsorpsi diazinon terhadap adsorben kitosan bentonit ini diharapkan dapat memberikan kontribusi terhadap aplikasi penggunaan kitosan-bentonit sebagai adsorben untuk mengurangi pestisida dalam air minum.

METODE PENELITIAN

Alat

Peralatan utama yang digunakan meliputi Spektrofotometer UV Mini Shimadzu 1240 dan FTIR Shimadzu 8400, *Centrifuge* tipe H-103 N Kokusan, *multishaker* MMS 3000, XRD PANalytical X'Pert, oven, pH meter Uchida KT-1A, neraca analitis, desikator dan alat-alat gelas kimia standar.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu bentonit yang berasal dari Karangnunggal (Tasikmalaya), kitosan, asam asetat (CH_3COOH) p.a., insektisida diazinon (nama dagang sidazinon 60 EC) dan aquades.

Prosedur Kerja

1. Pembuatan Ca-Bentonit

Sebanyak 500 gram bentonit yang berukuran 200 mesh direndam dalam 2 L akuades selama 24 jam, lalu bentonit disaring dengan penyaring vakum menggunakan kertas saring Whatman No.1. Padatan yang diperoleh dimasukkan ke dalam 700 mL larutan CaCl_2 1 M selama 72 jam dan diaduk selama 6 jam sekali. Hasil penjujukan kemudian disaring dengan penyaring vakum menggunakan kertas saring Whatman No.1. Padatan yang diperoleh dicuci dengan akuades sampai bebas Cl^- kemudian disaring dengan menggunakan penyaring vakum seperti sebelumnya. Padatan lalu dikeringkan di dalam oven pada suhu 100°C dan padatan kering yang diperoleh merupakan Ca-bentonit. Karakterisasi Ca-bentonit dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer FTIR dan SEM.

2. Sintesis Kitosan-Bentonit

Sebanyak 1 gram kitosan dilarutkan dalam 1L asam asetat 2% kemudian dicampurkan dengan bentonit sebanyak 180 gram. Campuran dikocok selama 2 jam, kemudian disaring dengan penyaring vakum dan dicuci dengan aquades sampai netral (diuji dengan kertas pH). Kitosan-bentonit yang diperoleh dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR, XRD dan SEM

3. Tahap Uji Kinetika

3.1 Uji Kinetika adsorpsi Kitosan oleh Bentonit

Sebanyak 25 mL larutan kitosan 1000 ppm (1 gram kitosan dilarutkan dalam asam asetat 2%) dicampurkan dengan 4,5 gram bentonit . Campuran dikocok pada rentang waktu yang bervariasi (0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 dan 40 menit) dengan kecepatan pengadukan 160 rpm. Kemudian disentrifuge dengan kecepatan 3000 rpm dan supernatannya diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV Mini Shimadzu 1240.

3.2 Uji Kinetika Adsorpsi Diazinon Oleh Kitosan-Bentonit

Sebanyak 0,5 gram kitosan-bentonit dicampurkan dengan 10 mL larutan diazinon 20 ppm. Campuran dikocok pada rentang waktu yang bervariasi (0, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 180 dan 240 menit) dengan kecepatan pengadukan 160 rpm. Kemudian disentrifuge dengan kecepatan 3000 rpm dan supernatannya diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV Mini Shimadzu 1240. Langkah yang sama juga dilakukan untuk adsorpsi diazinon oleh Ca-bentonit sebagai pembandingan.

4. Karakterisasi

Tahap karakterisasi Ca-bentonit, kitosan dan kitosan-bentonit digunakan spektrofotometer infra merah (FTIR), difraksi sinar X (XRD) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Spektrofotometer FTIR digunakan untuk menentukan gugus-gugus fungsi yang terdapat dalam kitosan dan bentonit, selain itu dapat pula digunakan untuk mengetahui perubahan yang terjadi pada bentonit akibat modifikasi dengan kalsium dan kitosan menjadi Ca-bentonit dan kitosan-bentonit. Difraksi sinar X (XRD) digunakan untuk menentukan keberadaan mineral monmorilonit dalam Ca-bentonit dan kitosan-bentonit yang digunakan. Selain itu juga dari difraksi sinar X dapat diketahui

perubahan-perubahan yang terjadi akibat Ca-bentonit yang dimodifikasi menjadi kitosan-bentonit. Apabila jarak antar bidang pada Ca-bentonit berbeda dengan jarak antar bidang pada kitosan-bentonit maka dimungkinkan kitosan terdapat di bagian *interlayer* bentonit. SEM digunakan untuk mengetahui keberadaan kitosan di *outlayer* bentonit dengan cara melihat morfologi permukaan bentonit sebelum dan sesudah dikontakkan dengan kitosan.

5. Tahap Analisis

Tahap analisis dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV untuk mengetahui jumlah kitosan yang teradsorpsi oleh bentonit dan jumlah diazinon yang teradsorpsi pada kitosan-bentonit. Data yang diperoleh berupa absorbansi larutan kitosan setelah dikontakan dengan bentonit dan larutan diazinon setelah dikontakkan dengan adsorben kitosan-bentonit. Absorbansi larutan kitosan dan larutan diazinon yang didapatkan dari pengukuran disubstitusikan ke dalam kurva kalibrasi kitosan dan kurva kalibrasi diazinon untuk mengetahui konsentrasi kitosan yang teradsorpsi bentonit dan konsentrasi diazinon yang teradsorpsi oleh kitosan-bentonit. Untuk mengetahui konsentrasi kitosan dan diazinon yang teradsorpsi digunakan persamaan

$$C_a = C_0 - C_s$$

Dimana C_a merupakan konsentrasi kitosan yang teradsorpsi bentonit atau konsentrasi diazinon yang teradsorpsi oleh kitosan-bentonit, C_0 merupakan konsentrasi awal diazinon atau kitosan, dan C_s adalah sisa konsentrasi diazinon atau kitosan yang tidak teradsorpsi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

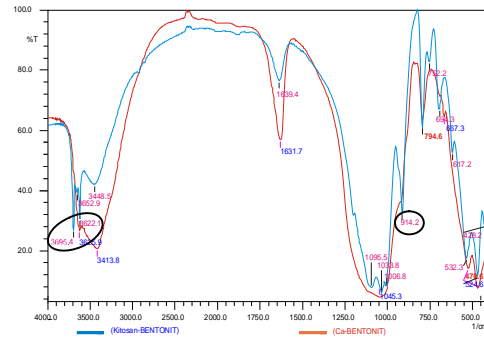
Modifikasi Ca-Bentonit dengan senyawa organik seperti kitosan dilakukan untuk mengubah karakter permukaan Ca-bentonit yang bersifat hidrofilik menjadi hidrofobik. Dalam hal ini, diazinon sebagai adsorbat yang bersifat relatif hidrofobik diharapkan lebih mudah teradsorpsi pada permukaan kitosan-bentonit yang juga bersifat hidrofobik dibandingkan dengan Ca-bentonit yang bersifat hidrofilik. Permukaan kitosan-bentonit yang bersifat hidrofobik menghasilkan afinitas yang kuat terhadap senyawa diazinon yang juga bersifat hidrofobik.

1. Sintesis dan Karakterisasi Kitosan-Bentonit

Bentonit dan kitosan, keduanya merupakan adsorben yang baik, namun keduanya memiliki kelemahan. Bentonit memiliki daya adsorpsi yang rendah terhadap polutan organik. Meskipun kitosan memiliki daya adsorpsi yang baik terhadap logam dan zat organik, ternyata kitosan sulit digunakan sebagai adsorben karena mempunyai daya mengembang dan daya apung yang tinggi (Dultz, 2006). Untuk memperbaiki sifat ini maka kitosan diadsorpsikan ke dalam bentonit.

Kitosan-bentonit disintesis dengan cara mencampurkan kitosan dan bentonit dengan perbandingan 1:180 (Aldiantono, 2009) dengan kecepatan *shaker* 160 rpm selama 30 menit dan dalam suasana asam (pH 3). Kitosan mudah diadsorpsi oleh bentonit dalam waktu yang relatif singkat. Kitosan merupakan polimer yang dapat bermuatan positif dengan adanya gugus amina. Ketika sintesis kitosan berada dalam bentuk kation karena kondisi larutan berada pada suasana asam (pH 3). Oleh karena itu, pada pH asam, kemungkinan kitosan dapat dengan mudah menggantikan Ca^{2+} pada permukaan bentonit melalui reaksi pertukaran kation.

Setelah pencampuran selesai, kitosan-bentonit dicuci dengan menggunakan akuades sampai netral agar aman untuk digunakan sebagai adsorben pada air minum. Kitosan bentonit lalu dikeringkan, untuk kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan spektrofotometer FTIR, difraksi sinar-X (XRD) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Gambar 1 memperlihatkan perbandingan spektra FTIR Ca-bentonit dengan spektra kitosan – bentonit.



Gambar 1 Spektra FTIR Ca-Bentonit dan Kitosan-Bentonit

Berdasarkan Gambar 1 terlihat bahwa spektra FTIR Ca-bentonit dan kitosan-bentonit tidak terdapat perbedaan yang signifikan. Perbedaan terdapat pada pergeseran bilangan gelombang pada beberapa puncak, yaitu pada $667,3 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $694,3 \text{ cm}^{-1}$, $1631,7 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $1639,4 \text{ cm}^{-1}$, $3413,8 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $3448,5 \text{ cm}^{-1}$ dan $3625,9 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $3622,1 \text{ cm}^{-1}$. Ikatan yang lebih kuat yang terjadi antara bentonit dengan kitosan menyebabkan meningkatnya tingkat energi. Perubahan tingkat energi inilah yang menyebabkan pergeseran bilangan gelombang.

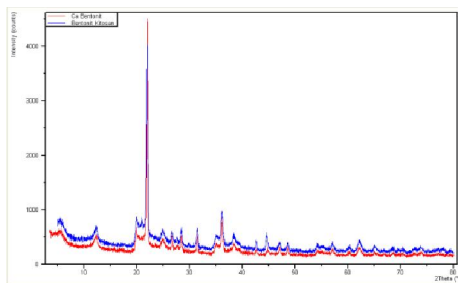
Selain pergeseran bilangan gelombang pada beberapa puncak, terdapat pula puncak-puncak baru pada spektra FTIR kitosan bentonit yaitu, puncak pada bilangan gelombang $914,2 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur C-C pada sakarida. Puncak pada bilangan gelombang $3622,1 \text{ cm}^{-1}$ dan $3695,4 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur N-H. Kedua gugus tersebut berasal dari struktur kitosan, artinya secara kualitatif kitosan kemungkinan berinteraksi dengan bentonit.

Pada spektra kitosan-bentonit tidak terdapat puncak pada bilangan gelombang $1045,3 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi ulur Si-O pada lapisan tetrahedral (pada spektra Ca-bentonit). Puncak ini hilang diduga akibat tertutupnya lapisan Si-O oleh spesi kitosan hal ini dibuktikan dengan munculnya puncak pada bilangan gelombang $1033,8 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi ulur C-O-C pada cincin glukosamin. Perbedaan bilangan gelombang Ca-bentonit dan kitosan-bentonit disajikan dalam Tabel 1

Tabel 1 Bilangan Gelombang Ca-bentonit dan Kitosan-Bentonit

Ca-bentonit (cm ⁻¹)	Kitosan-bentonit (cm ⁻¹)	Pencatapan pita
470,6	470,6	Vibrasi tekuk Si-O
524,6	524,6	Vibrasi tekuk dari Si-O-Al atau Si-O-Mg
657,3	694,3	Vibrasi ulur dari Si-O
794,6	794,6	Vibrasi tekuk Mg-Al-OH
-	914,7	Vibrasi ulur C-C pada sakarida
1045,3	-	Vibrasi ulur Si-O
-	1033,8	Vibrasi ulur C-O-C pada cincin glukosamin
1631,7	1635,4	Vibrasi tekuk II-O-II pada air
3413,8	3448,5	Vibrasi ulur H-O-H pada air
3625,9	3622,1	Vibrasi ulur O-H pada (Mg-Al)-OH

Karakterisasi kedua yang dilakukan adalah karakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD). Data XRD digunakan untuk menentukan keberadaan mineral monmorilonit dalam Ca-bentonit dan kitosan-bentonit. Berdasarkan data ini pula interaksi antara kitosan dengan bentonit dapat dibuktikan. Perubahan harga 2 dan jarak antar bidang (d) yang terjadi akibat Ca-bentonit dimodifikasi menjadi kitosan-bentonit dapat memperkirakan apakah interaksi kitosan dengan bentonit terjadi di *interlayer* atau di *outlayer* bentonit. Apabila jarak antar bidang pada Ca-bentonit berbeda dengan jarak antar bidang pada kitosan-bentonit maka dimungkinkan kitosan terdapat di bagian *interlayer* bentonit. Spektra XRD untuk Ca-bentonit dan kitosan-bentonit ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2 Spektra XRD (a) Ca-Bentonit dan (b) Kitosan-Bentonit

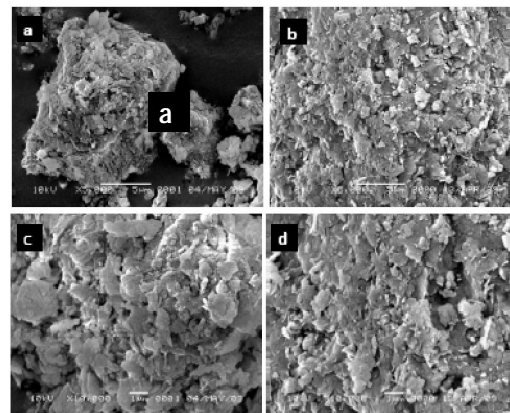
Pada spektra XRD Ca-bentonit pita serapan yang khas dari senyawa monmorilonit yaitu pada 2 sebesar 5,31; 19,88; dan 28,45 (Petrovic-Filipovic *et al.*, 2002) dengan jarak bidangnya (d) berturut-turut 15,74 , 4,46 , dan 3,13 . Bila dibandingkan dengan spektra XRD untuk Ca-bentonit, pada spektra XRD kitosan-bentonit hampir tidak terjadi perubahan harga 2 pada puncak-puncak khas untuk monmorilonit yaitu dari 5,31 menjadi 5,77; dari

19,88 menjadi 19,98; dan dari 28,45 menjadi 28,96. Jarak antar bidang (d) terjadi penurunan yaitu dari 15,74 menjadi 15,30; dari 4,46 menjadi 4,43 dan dari 3,13 menjadi 3,08. Berdasarkan data tersebut maka kemungkinan interaksi yang terjadi antara Ca-bentonit dengan kitosan terjadi di *outlayer* atau di permukaan. Perubahan nilai 2 dan jarak antar bidang (d) dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2 Harga 2 dan jarak antar bidang (d) Ca-bentonit dan Kitosan-Bentonit

Ca-Bentonit		Kitosan-Bentonit	
2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
5,31	15,74	5,77	15,30
19,88	4,46	19,98	4,43
28,45	3,13	28,96	3,08

Karakterisasi kitosan-bentonit yang dilakukan selanjutnya adalah karakterisasi dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Dari hasil pengukuran SEM dapat diketahui perubahan yang terjadi pada permukaan Ca-bentonit dan kitosan-bentonit. Gambar 3 menunjukkan foto SEM untuk Ca-bentonit dan kitosan-bentonit.



Gambar 3 Foto SEM Permukaan (a,c) Ca-Bentonit dan (b,d) Kitosan-Bentonit

Pada gambar 4.6 terlihat bahwa permukaan kitosan-bentonit lebih halus dibandingkan dengan permukaan Ca-bentonit. Hal ini dikarenakan masuknya kation kitosan yang memiliki molekul yang lebih besar dibandingkan dengan kation Ca. Meningkatnya porositas pada kitosan-bentonit dapat meningkatkan kapasitas adsorpsinya. Perubahan porositas ini diperkirakan berasal dari spesi kitosan yang terikat pada *outlayer* atau

permukaan sehingga spesi kitosan menutupi permukaan bentonit. Hasil karakterisasi menggunakan XRD dan SEM menunjukkan bahwa kitosan-bentonit diperoleh melalui interaksi spesi kitosan dengan Ca-bentonit pada daerah *outlayer* monmorilonit.

2. Kinetika Adsorpsi Kitosan terhadap Ca-Bentonit

Parameter umum yang digunakan dalam mempelajari kinetika adsorpsi adalah konstanta laju adsorpsi (k) yang bersifat spesifik untuk setiap reaksi dan memiliki dimensi tertentu untuk setiap orde reaksi. Pada penelitian ini konstanta laju ditentukan dengan menggunakan model kinetika Langmuir-Hinshelwood yang telah dimodifikasi oleh Santosa (dalam Khoerunnisa, 2005) yang merupakan model adsorpsi orde 1 yang mencapai kesetimbangan. Model ini mengasumsikan bahwa pada saat t=0 parameter konstanta kesetimbangan reaksi (K) belum terbentuk karena pada saat t=0 proses adsorpsi belum berlangsung. Persamaan kinetika yang diusulkan Santosa adalah sebagai berikut :

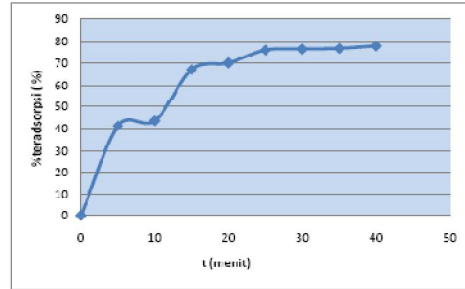
$$\frac{\ln(C_0 / C_a)}{C_a} = \frac{kt}{C_a} + K$$

Data adsorpsi yang mengikuti model kinetika Santosa akan menghasilkan kurva ln (C₀/C_a)/C_a terhadap t/C_a yang berbentuk garis lurus. Harga intersep dan *slope* kurva linier tersebut digunakan untuk menghitung konstanta K dan k.

Pengaruh waktu kontak terhadap kitosan yang teradsorpsi pada adsorben Ca-bentonit disajikan pada Tabel 3 dan Gambar 4.

Tabel 3. Persentase kitosan teradsorpsi oleh adsorben Ca-bentonit pada variasi waktu kontak.

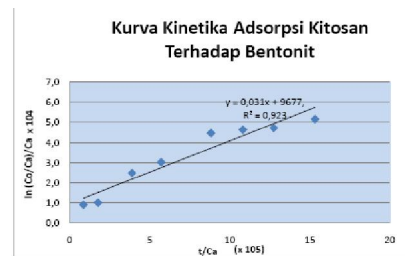
Waktu kontak (menit)	Kitosan teradsorpsi (%)
0	0
5	41,14
10	43,46
15	67,12
20	70,17
25	75,85
30	76,34
35	76,60
40	77,74



Gambar 4. Pengaruh waktu kontak terhadap kitosan teradsorpsi oleh Ca-bentonit

Berdasarkan Gambar 4. terlihat bahwa pada menit-menit awal adsorpsi kitosan oleh bentonit menunjukan kenaikan jumlah kitosan yang teradsorpsi secara signifikan. Hal ini diduga karena jumlah situs aktif yang tersedia pada permukaan Ca-bentonit masih banyak yang belum terisi atau kondisinya belum jenuh sehingga memudahkan kitosan untuk berinteraksi dengan Ca-bentonit. Setelah adsorpsi kitosan oleh bentonit berlangsung selama 25 menit, jumlah kitosan yang teradsorpsi terlihat relatif tetap terhadap bertambahnya waktu kontak. Hal ini disebabkan dengan bertambahnya waktu kontak yang lebih lama, situs aktif pada Ca-bentonit sudah terisi penuh oleh kitosan (jenuh). Kondisi ini dianggap telah mencapai kesetimbangan untuk adsorpsi kitosan oleh bentonit.

Gambar 5 memperlihatkan kurva kinetika adsorpsi kitosan oleh Ca-bentonit untuk mendapatkan nilai K dan k berdasarkan model persamaan kinetika Langmuir-Hinshelwood yang telah dimodifikasi oleh Santosa.



Gambar 5 Kurva kinetika adsorpsi kitosan terhadap bentonit

Tabel 4 Parameter kinetika untuk adsorpsi kitosan terhadap Ca-bentonit.

Parameter Kinetika		
k (menit ⁻¹)	K (mol/ L) ⁻¹	E (kJ/mol)
3,1 x 10 ⁻²	9,667 x 10 ²	22,812

Berdasarkan data pada Tabel 4 terlihat bahwa harga tetapan laju adsorpsi (k) untuk kitosan terhadap bentonit bernilai besar. Semakin besar harga tetapan laju, maka lebih cepat pula adsorpsinya. Berdasarkan harga tetapan laju ini maka adsorpsi kitosan terhadap bentonit berlangsung cepat. Berdasarkan perhitungan, energi adsorpsi kitosan oleh bentonit sebesar 22,812 kJ/mol. Menurut Adamson (dalam Khoerunisa, 2005), batas minimal energi adsorpsi kimia adalah 20,92 kJ/mol, sehingga kitosan teradsorpsi dalam bentonit secara adsorpsi kimia. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Permana (2009) yang menjelaskan bahwa mekanisme yang terjadi ketika kitosan berinteraksi dengan bentonit didominasi oleh interaksi ikatan hidrogen (91,37%), pertukaran ion (5,18%), dan 3,45% kontribusi interaksi kitosan dengan bentonit diduga terjadi melalui mekanisme lainnya seperti interaksi ion-dipol, dipol-dipol, atau dipol-dipol terinduksi. Adsorpsi kimia antara kitosan dengan bentonit diperkirakan terdapat di daerah *outlayer*, seperti terlihat pada hasil SEM (gambar 4.6), dimana permukaan kitosan-bentonit terlihat lebih halus dibandingkan dengan Ca-bentonit. Ikatan hidrogen diperkirakan terjadi antara gugus -OH dan -NH₂ pada kitosan dengan O pada bentonit.

3. Kinetika Adsorpsi Diazinon terhadap Kitosan-Bentonit

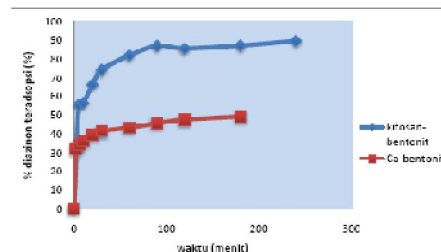
Kinerja kitosan-bentonit sebagai adsorben pestisida diazinon diketahui dari banyaknya diazinon yang teradsorpsi pada adsorben kitosan-bentonit. Analisis dilakukan dengan mengukur perubahan absorbansi larutan diazinon setelah dikontakkan dengan adsorben kitosan-bentonit pada berbagai variasi waktu yang kemudian disubstitusikan ke dalam kurva kalibrasi diazinon. Untuk mengetahui kinerja adsorben kitosan-bentonit maka hasilnya dibandingkan dengan adsorpsi diazinon menggunakan adsorben Ca-bentonit.

Kinetika adsorpsi diazinon oleh adsorben Ca-bentonit dan kitosan-bentonit ditentukan melalui pengaruh variasi waktu kontak larutan diazinon dengan kedua adsorben terhadap jumlah diazinon yang teradsorpsi. Waktu kontak

diazinon dengan adsorben Ca-bentonit dan kitosan bentonit divariasikan pada berbagai selang waktu yaitu 0; 5; 10; 20; 30; 60; 90; 120; 180; dan 240 menit. Waktu kontak yang diperlukan untuk mencapai kesetimbangan adsorpsi dijadikan sebagai penentu kecepatan laju reaksi. Kesetimbangan telah tercapai jika dengan semakin lama waktu kontak, jumlah diazinon yang teradsorpsi pada adsorben tidak bertambah secara signifikan. Pengaruh waktu kontak terhadap diazinon teradsorpsi pada adsorben Ca-bentonit dan kitosan-bentonit disajikan pada Tabel 5 dan Gambar 6.

Tabel 5. Persentase diazinon teradsorpsi oleh adsorben Ca-bentonit dan kitosan-bentonit pada variasi waktu kontak.

Ca-bentonit		Kitosan-Bentonit	
Waktu (t) menit	Diazinon Teradsorpsi (%)	Waktu (t) menit	Diazinon Teradsorpsi (%)
0	0	0	0
6	34,21	5	55,47
10	36,61	10	56,45
20	39,65	20	66,58
30	41,59	30	74,45
60	43,40	60	82,04
90	45,66	90	87,01
120	47,57	120	85,66
180	49,25	180	87,22
240	49,46	240	89,61



Gambar 6 Pengaruh waktu kontak terhadap diazinon teradsorpsi pada adsorben Ca-bentonit dan kitosan-bentonit

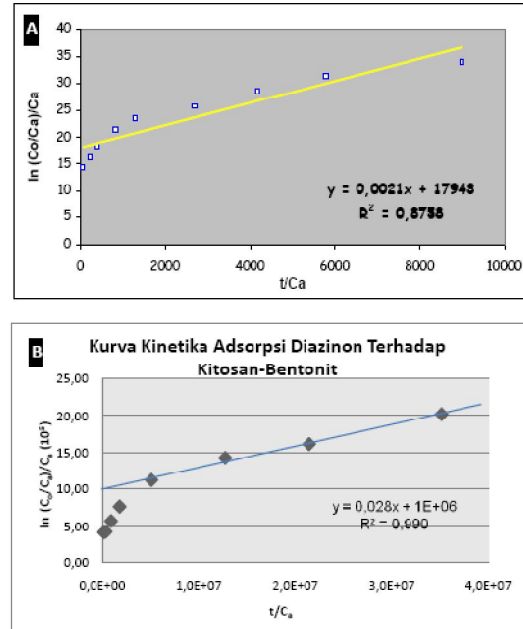
Berdasarkan Gambar 6 terlihat bahwa adsorpsi diazinon oleh adsorben kitosan-bentonit pada menit-menit awal menunjukkan kenaikan jumlah diazinon yang teradsorpsi secara signifikan. Hal ini diduga karena jumlah situs aktif yang tersedia pada permukaan adsorben kitosan-bentonit masih banyak yang belum terisi atau kondisinya belum jenuh sehingga memudahkan diazinon untuk berinteraksi dengan adsorben kitosan-bentonit. Setelah adsorpsi diazinon pada adsorben kitosan-bentonit berlangsung selama 90 menit, jumlah diazinon yang teradsorpsi terlihat relatif tetap terhadap bertambahnya waktu kontak. Hal ini

disebabkan dengan bertambahnya waktu kontak yang lebih lama, situs aktif adsorben kitosan-bentonit sudah terisi penuh oleh diazinon. Kondisi ini dianggap telah mencapai kesetimbangan untuk adsorpsi diazinon oleh adsorben kitosan-bentonit. Kitosan-bentonit dapat mengadsorpsi diazinon sampai 89,61% lebih banyak dibandingkan dengan Ca-bentonit yang hanya mengadsorpsi diazinon sampai 49,46%. Hal ini juga membuktikan bahwa modifikasi Ca-bentonit oleh kitosan terbukti menambah afinitas bentonit terhadap diazinon.

Seperti halnya penentuan kinetika adsorpsi kitosan oleh bentonit, parameter yang digunakan dalam penentuan kinetika adsorpsi diazinon oleh kitosan-bentonit adalah K (konstanta kesetimbangan), k (konstanta laju). Sedangkan persamaan yang digunakan adalah menggunakan model kinetika Langmuir-Hinshelwood yang telah dimodifikasi oleh Santosa (dalam Khoerunnisa, 2005). Persamaan kinetika yang diusulkan Santosa adalah sebagai berikut :

$$\frac{\ln(C_0/C_a)}{C_a} = \frac{kt}{C_a} + K$$

Data adsorpsi yang mengikuti model kinetika Santosa akan menghasilkan kurva $\ln(C_0/C_a)/C_a$ terhadap t/C_a yang berbentuk garis lurus. Harga intersep dan *slope* kurva linier tersebut digunakan untuk menghitung konstanta K dan k.



Gambar 7 Kurva kinetika adsorpsi diazinon pada adsorben Ca-bentonit (a) dan kitosan-bentonit (b)

Harga konstanta laju adsorpsi (k) dan konstanta kesetimbangan adsorpsi (K) untuk adsorpsi diazinon dalam air minum sintesis pada adsorben Ca-bentonit dan kitosan-bentonit berdasarkan kurva kinetika pada Gambar 7 di atas disajikan pada Tabel 6.

Tabel 6 Parameter kinetika untuk adsorpsi diazinon dalam air minum sintesis pada adsorben Ca-bentonit dan kitosan-bentonit.

Adsorben	Parameter Kinetika	
	k (menit ⁻¹)	K (mol/ L) ⁻¹
Ca – bentonit	2,1 x 10 ⁻³	1,794 x 10 ⁴
Histidin – bentonit	20,7 x 10 ⁻³	26,998 x 10 ³
kitosan – bentonit	28,0 x 10 ⁻³	100 x 10 ³

Berdasarkan data pada Tabel 6 terlihat bahwa harga tetapan laju adsorpsi (k) untuk adsorpsi diazinon pada kitosan-bentonit relatif lebih besar dibandingkan dengan harga tetapan laju adsorpsi diazinon pada Ca-bentonit. Semakin besar harga tetapan laju, maka lebih cepat pula adsorpsinya. Berdasarkan harga tetapan laju ini maka adsorpsi diazinon pada adsorben kitosan-bentonit berlangsung lebih cepat daripada adsorpsi diazinon pada histidin-bentonit dan Ca-bentonit tanpa modifikasi. Hal

ini diduga karena masuknya kation kitosan yang mempunyai ukuran lebih besar (dibanding dengan histidin) pada interlayer bentonit menyebabkan meningkatnya porositas permukaan sehingga memudahkan diazinon untuk teradsorpsi.

Laju adsorpsi diazinon pada adsorben kitosan-bentonit lebih dari sepuluh kali lebih cepat dibandingkan dengan laju adsorpsi diazinon pada adsorben Ca-bentonit. Hal ini diduga karena adanya perbedaan karakter permukaan pada adsorben kitosan-bentonit dan Ca-bentonit. Adanya kation anorganik Ca^{2+} pada daerah interlayer Ca-bentonit menyebabkan karakter permukaan bentonit bersifat relatif hidrofilik. Molekul-molekul diazinon bersifat hidrofobik sehingga lebih sulit diadsorpsi oleh Ca-bentonit karena terhalang oleh molekul-molekul air pada daerah interlayer bentonit. Kitosan-bentonit memiliki sifat relatif hidrofobik sehingga akan lebih mudah mengadsorpsi diazinon yang juga bersifat hidrofobik daripada Ca-bentonit yang relatif bersifat hidrofilik. Dalam hal ini adsorben kitosan-bentonit memiliki afinitas yang kuat terhadap diazinon sehingga akan lebih cepat dan lebih banyak mengadsorpsi diazinon dalam air minum sintesis.

Harga konstanta kesetimbangan (K) untuk adsorpsi diazinon pada adsorben kitosan-bentonit jauh lebih besar jika dibandingkan dengan harga konstanta kesetimbangan untuk adsorben Ca-bentonit. Hal ini dapat dikarenakan oleh adanya perbedaan gugus fungsional yang terdapat pada adsorben Ca-bentonit dan kitosan-bentonit. Pada adsorben kitosan-bentonit terdapat atom H dari gugus OH pada kitosan yang dapat mengadakan ikatan hidrogen dengan atom N dari cincin pirimidin pada molekul diazinon. Ikatan hidrogen juga dapat terjadi antara gugus -OH pada Mg-Al-OH di lapisan aluminosilikat dengan atom-atom negatif pada diazinon dimana pada adsorben kitosan-bentonit ikatan tersebut lebih mudah terbentuk daripada adsorben Ca-bentonit, seperti halnya yang terjadi pada adsorben histidin-bentonit (Suherti, 2006). Hal ini menunjukkan bahwa adsorben kitosan-bentonit mempunyai kemampuan yang besar untuk membentuk ikatan dengan molekul diazinon, sedangkan pada adsorben Ca-bentonit, diazinon cukup sulit berinteraksi dan membentuk ikatan dengan situs-situs aktif yang terdapat pada Ca-bentonit.

Data kinetika adsorpsi diazinon pada adsorben kitosan-bentonit yang meliputi parameter konstanta laju adsorpsi (k) dan konstanta kesetimbangan adsorpsi (K) ini dapat digunakan untuk menentukan kondisi saat dilakukan adsorpsi agar adsorpsi dapat berlangsung efisien pada rentang waktu yang tidak terlalu lama. Data kapasitas adsorpsi diazinon pada adsorben kitosan-bentonit diperlukan untuk mendukung data kinetika adsorpsi yang telah diperoleh. (Suherti, 2006)

Salah satu kondisi yang dapat ditentukan berdasarkan data kinetika dan kapasitas adsorpsi yaitu jumlah adsorben kitosan-bentonit yang digunakan untuk mengadsorpsi sejumlah tertentu pestisida diazinon. Sejumlah tertentu diazinon dapat diadsorpsi oleh adsorben kitosan-bentonit dalam waktu yang diinginkan dengan menentukan dan menghitung jumlah adsorben kitosan-bentonit yang akan digunakan berdasarkan data kinetika dan kapasitas adsorpsi tersebut.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian, analisis dan pembahasan yang telah dilakukan, dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Parameter kinetika adsorpsi untuk adsorpsi kitosan terhadap bentonit, yaitu konstanta laju adsorpsi dan konstanta kesetimbangan adsorpsi masing-masing sebesar $3,1 \times 10^{-3}$ menit⁻¹ dan $9,667 \times 10^3$ L/mol., sedangkan untuk adsorpsi untuk adsorpsi diazinon terhadap adsorben kitosan-bentonit $28,0 \times 10^{-3}$ menit⁻¹ dan 10^6 L/mol.
2. Energi adsorpsi kitosan terhadap bentonit adalah sebesar 22,812 kJ/mol.
3. Berdasarkan kajian kinetika adsorpsi diketahui bahwa adsorben kitosan-bentonit mempunyai kinerja yang lebih baik dalam mengadsorpsi diazinon dibandingkan dengan adsorben histidin-bentonit dan Ca-bentonit tanpa modifikasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Akcay dan Yurdakoc. (1999). Nonyl-and Dodecylamines Intercalated Bentonite and Illite from Turkey. *Turk J Chem.*, 23, 105-113.

- Alemdar, A., Öztekin, N., B. Erim, F., I. Ece, Ö., & Güngör, N. (2005). "Effects of Polyethyleneimine Adsorption on Rheology of Bentonite Suspensions". *Bull. Mater. Sci. No. 28. p. 287-291*
- Anonim. (Tanpa Tahun). *The Mineral Monmorillonite?*. [Online]. Tersedia: <http://www.galleries.com/minerals/silicate/clays.htm#mont>. [20 Juli 2009].
- Anonim. (Tanpa Tahun). *Monmorillonite?*. [Online]. Tersedia: <http://en.wikipedia.org/wiki/Montmorillonite>. [20 Juli 2009].
- Benefield, Larry D., Judkins, Joseph F., Jr., & Weand, Barron L. (1982). *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Englewood Cliffs: Prentice Hall, Inc.
- 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
- Dimas Aldiantono. (2009). *Sintesis Adsorben Kitosan-Bentonit dan Uji Kinerjanya Terhadap Diazinon dalam Air Minum*. Skripsi Program Kimia FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia, Bandung: Tidak Diterbitkan.
- Do, Duong D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. London: Imperial College Press.
- Dultz, Stefan & Jong-Hyok An. (2006). "Adsorption of Tannic Acid on Kitosan-Montmorillonite as a Function of pH and Surface Charge Properties", *Applied Clay Science 36 (2007) 256-264 Elsevier*.
- Erti Suherti. (2006). *Kajian Kinetika Adsorpsi Diazinon dalam Air Minum Pada Adsorben Histidin-Bentonit*. Skripsi Program Kimia FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia, Bandung: Tidak Diterbitkan.
- Fitri Khoerunnisa. (2005). *Kajian Adsorpsi dan Desorpsi $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ dalam Limbah Fotografi pada dan dari Adsorben Kitin dan Asam Humat Terimobilisasi pada Kitin*. Tesis Program Studi Ilmu Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta: Tidak Diterbitkan.
- Fushiwaki, Yuichi, & Kohei Urano. (2001). "Adsorption of Pesticides and Their Biodegraded Products on Clay Minerals and Soils". *Journal of Health Science 47(4) (2001) 429-432*.
- Ngah, Wan W.S., A. Kamari, & S. Fatinathan. (2006) "Adsorption of Chromium From Aqueous Solution Using Chitosan Beads" *Adsorption 12:249-257 Springer Science*.
- Hongping, He., Frost L. R., & Zhu Jianxi. (2004). "Infrared Study of HDTMA⁺ Intercalated Montmorillonite", *Molecular and Biomolecular Spectroscopy Volume 60 Elsevier*.
- Iyan S Ferdiana. (2007). *Unjuk Kinerja Adsorben Kitosan Pada Degradasi Amoniak*. Skripsi Program Kimia FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia, Bandung: Tidak Diterbitkan.
- Katti, Kalpana & Katti, Dinesh. (tanpa tahun). *Effect Of Clay-Water Interactions On Swelling In Montmorillonite Clay*. [online]. Tersedia: <http://www.ce.washington.edu>. [31 Juli 2008].
- Khan, T.A., et al. (2001). *Reporting Degree of Deacetylation Values of Chitosan: Influence of Analytical Methods*. Malaysia. *J Rharm Pharmaceut Sci*, 5(3):205-212, 2002. [Online]. Tersedia : <http://www.ualberta.ca/~csps>. [15 Desember 2006].
- Kunrat, T.S. (1994). *Prospek Usaha Pertambangan Bentonit*. *Tekmira* : Tidak Diterbitkan.
- Levine, Ira N. (1995). *Physical Chemistry*. New York : McGraw-Hill, Inc.
- Lopez, F.A., et al. (2007). *Kinetic Study on The Thermal Behaviour of Chitosan*. Departamento de Metalurgia Primaria y Reciclado. Centro Nacional de

- Investigaciones Metalúrgicas (CENIM). CSIC, Spain [online]. Tersedia <http://www.cenim.csic.es> [10 Desember 2009].
- Onar, N., & M. Sariisik. (tanpa tahun). *Using and Properties Biofibers Based on Chitin and Chitosan on Medical Applications*.
- Othmer, Kirk. (1964). *Encyclopedia of Chemical Technology Second edition Volume 3*. USA: John Wiley and Sons.
- Rani Rohayani. (2005). *Sintesis Adsorben Histidin-Bentonit dan Uji Adsorpsinya terhadap Pestisida dalam Air Minum*. Skripsi Program Kimia FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia, Bandung: Tidak Diterbitkan.
- Robby P. Permana. (2009). *Studi Pola Interaksi Kitosan dengan Bentonit sebagai Adsorben Termodifikasi bagi Pestisida Diazinon*. Skripsi Program Kimia FPMIPA Universitas Pendidikan Indonesia, Bandung: Tidak Diterbitkan.
- Rukaesih Achmad. (2004). *Kimia Lingkungan*. Yogyakarta : Penerbit ANDI.
- Rusmiasih. (2005). *Bentonite*. Bandung: PD. Agribisnis dan Pertambangan.
- Shan Ho, Yuh. (2004). "Citation Review of Lagergen Kinetic Rate Equation on Adsorption Reactions" *Scientometrics Vol. 59, No. 1 (2004) 171-177 Akadémiai Kiadó*.
- Wieczorek, Michal, Teofil Jesionowski, & Andrzej Krysztalkiewicz. (2003). "Influence of Organic Polymer Modification on Physicochemical Properties of Bentonites" *Physicochemical Problems of Mineral Processing 37 131-140*.