

BAB II

KAJIAN PUSTAKA

2.1 Bentonit

Bentonit adalah istilah yang digunakan dalam dunia perdagangan untuk sejenis lempung yang mengandung mineral monmorilonit lebih dari 85% dan fragmen sisanya terdiri dari campuran mineral kwarsa kristobanit, feldspar, kalsit, gipsum, kaolit, ilit dan sebagainya. Nama bentonit diambil dari nama formasi tempat lempung ini mula-mula ditemukan, yaitu formasi benton yang terdapat di daerah Ford Benton Wyoming, Amerika Serikat (Knight, 1809).

Penamaan istilah bentonit diusulkan sebagai pengganti dari istilah nama lain sebelumnya yaitu “Soapy Clay” atau “Taylorit” yang dipopulerkan oleh Taylorite (1888). Sedangkan nama monmorilonit itu sendiri berasal dari Perancis pada tahun 1847 untuk penamaan sejenis lempung yang terdapat di Monmorilon Prancis yang dipublikasikan pada tahun 1853 – 1856 (www.dim.esdm.go.id).

Jenis lempung ini menunjukkan sifat koloid yang kuat dan memiliki sifat mengembang ketika bersentuhan dengan air (Kirk Othmer, 1964). Istilah bentonit secara umum digunakan untuk sejenis lempung yang bersifat plastis, koloidal dan *swelling*.

Menurut Yusup (1992), bentonit dapat terbentuk dari proses vulkanis, hasil pelapukan, hidrotermal, transformasi dan sedimentasi.

2.1.1 Karakteristik Bentonit

Dalam keadaan kering bentonit mempunyai sifat:

Warna : variatif dari krem sampai kekuningan

Berat jenis : 2,4 – 2,8 g/L

Indeks bias : 1,54 – 1,557

Titik lebur : 1330 – 1430°C

Sumber : www.mindat.org

Bentonit termasuk mineral yang memiliki gugus alumina silika. Perbandingan komposisi SiO_2 dengan Al_2O_3 dalam bentonit cukup tinggi, seperti terlihat pada tabel 2.1 yang menunjukkan komposisi bentonit.

Tabel 2.1 Komposisi Kimia Bentonit

Senyawa	Kadar (%)
SiO_2	65 -75
Al_2O_3	10 – 18
Fe_2O_3	0,5 – 1,00
CaO	1,00 – 2,50
MgO	0,50 – 1,50
K_2O	0,50 – 1,26
Na_2O	0,50 – 1,20

H ₂ O	7,50 – 12,00
------------------	--------------

Perbedaan jenis kation di interlayer (lapisan antara) mempengaruhi sifat-sifat *swelling* (mengembang) bentonit. Berdasarkan kemampuan mengembangnya, secara umum bentonit dibagi menjadi dua tipe, yaitu Na Bentonit dan Ca Bentonit.

- Ca Bentonit

Bentonit jenis ini disebut juga Mg,Ca-Bentonit. Jenis ini mengandung kalsium (Ca₂O) dan magnesium (MgO) lebih banyak dibandingkan natriumnya, mempunyai sifat sedikit menyerap air sehingga apabila didispersikan dalam air akan cepat mengendap (tidak membentuk suspensi), pH nya berkisar 4,0 – 7,0 (bersifat asam). Daya tukar ion cukup besar dan bersifat menyerap. Dalam keadaan kering bersifat cepat merekah (*rapid slaking*), berwarna abu-abu, biru, kuning, merah dan coklat.

Bentonit jenis ini sangat baik digunakan sebagai lempung pemucat warna pada minyak kelapa. Pada keadaan awal lempung jenis ini memiliki daya serap warna yang rendah. Daya serap dapat ditingkatkan dengan diaktifasi menggunakan asam mineral.

- Na Bentonit

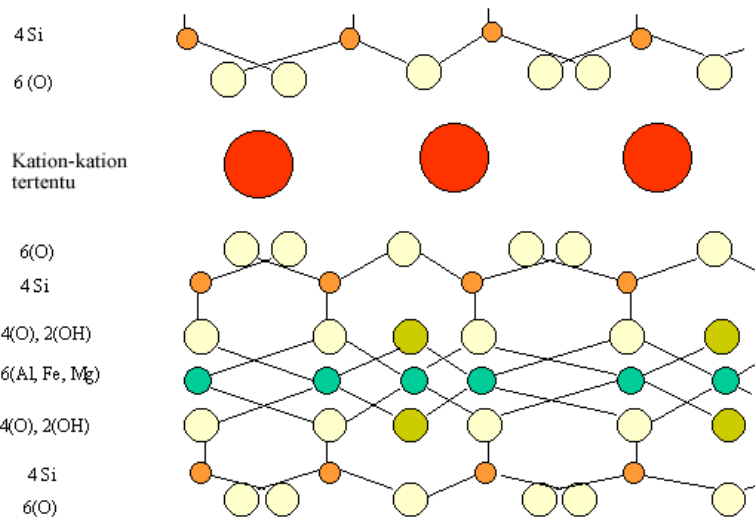
Bentonit jenis ini disebut juga bentonit tipe Wyoming, mengandung ion Na⁺ relatif lebih banyak jika dibandingkan dengan ion Ca²⁺ dan Mg²⁺. Secara kasat mata mempunyai sifat mengembang apabila dicelupkan ke dalam air hingga 8 kali lipat dari volume semula, sehingga dalam suspensinya akan menambah

kekentalan, pH suspensi berkisar 8,5 – 9,8 (bersifat basa). Tipe ini dalam keadaan kering berwarna putih sampai krem, dan mengkilap dalam keadaan basah dan terkena matahari.

Kandungan Na_2O dalam Natrium bentonit umumnya lebih besar dari 2%. Karena sifat-sifat tersebut maka mineral ini sering dipergunakan untuk lumpur pemboran, penyumbat kebocoran bendungan pada teknik sipil, bahan pencampur pembuatan cat, bahan baku farmasi, dan perekat pasir cetak pada industri pengecoran logam.

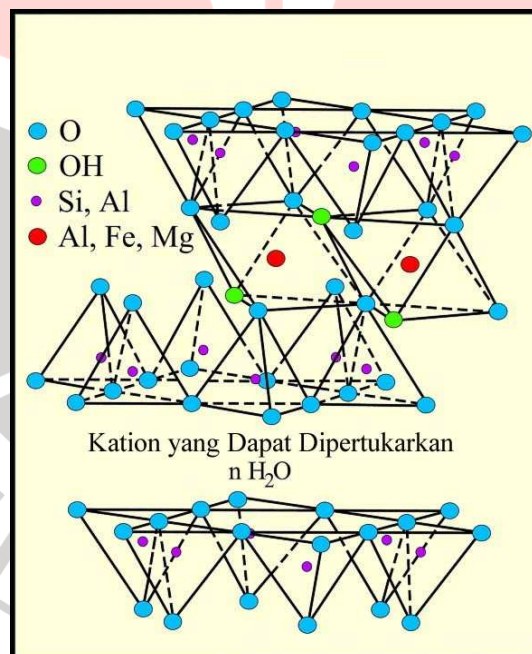
2.1.2 Struktur Bentonit

Penyusun utama bentonit adalah monmorilonit. Rumus utama monmorilonit sering dinyatakan sebagai $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Monmorilonit merupakan mineral lempung berkonfigurasi 2:1 ditinjau dari jumlah lapisan tetrahedral dan oktahedral. Struktur monmorilonit tersusun dari dua lembar silika tetrahedral yang dipisahkan oleh lembar alumina oktahedral. Struktur kristal monmorilonit ditunjukkan pada Gambar 2.1 dan Gambar 2.2.



Gambar 2.1 Sketsa diagramatik Struktur Monmorilonit 2-D

Sumber: <http://www.soils.wisc.edu/courses/SS325/montmorill.gif>



Gambar 2.2 Sketsa Diagramatik Struktur Monmorilonit 3-D

Muatan negatif pada permukaan lempung dihasilkan dari substitusi isomorfik Si^{4+} oleh Al^{3+} pada lembar tetrahedral dan substitusi Al^{3+} oleh Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Li^{+} dan kation lainnya pada lembar oktahedral. Pergantian tersebut

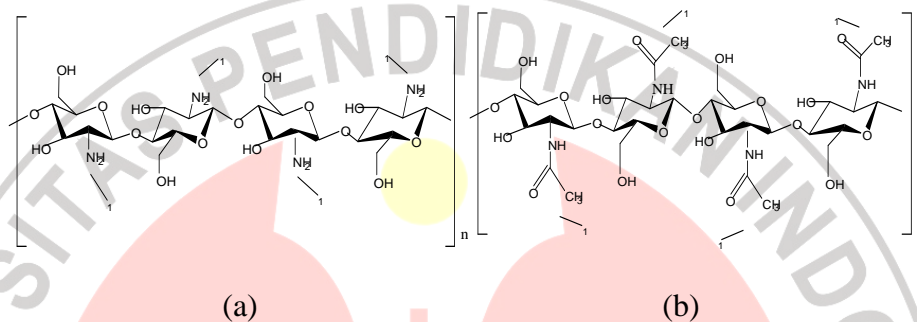
menyebabkan pesetaraan muatan pada permukaan bentonit. Bagian ini dikatakan sebagai situs aktif bentonit yang dapat menyerap kation organik maupun ion logam.

Muatan negatif pada permukaan bentonit diimbangi oleh muatan positif dari kation-kation yang dipertukarkan seperti Na^+ , Ca^{2+} , K^+ pada bagian interlayer bentonit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adanya kation organik menyebabkan kinerja bentonit meningkat terutama sebagai adsorben senyawa-senyawa organik (Rohayani, 2005; Wulandari, 2005; Groisman et.al., 2002). Kation histidin telah berhasil disubstitusikan ke dalam struktur bentonit, mengubah kinerja bentonit dalam mengadsorpsi polutan pestisida dari air untuk kepentingan minum. Kajian mekanisme adsorpsi histidin-bentonit telah dilakukan sebelumnya, dimana ikatan hidrogen mendominasi mekanisme adsorpsi tersebut (Nuth Fasa, 2006).

2.2 Kitosan

Kitosan merupakan senyawa turunan kitin yaitu senyawa penyusun rangka luar hewan berkaki banyak seperti kepiting, ketam, udang, dan serangga. Kitosan termasuk kelompok senyawa polisakarida. Senyawa-senyawa lain yang termasuk kelompok polisakarida dan sudah tidak asing bagi kita adalah zat pati (tepung) dan selulosa (komponen serat dari dinding sel tumbuhan). Polisakarida-polisakarida ini berbeda dalam hal jenis monosakarida penyusunnya dan cara monosakarida-monosakarida tersebut berikatan membentuk polisakarida.

Struktur kimia kitosan hampir mirip dengan struktur kimia kitin. Perbedaannya terlihat pada rantai C-2. Pada senyawa kitosan gugus rantai C-2 hanya mengikat NH_2 yang ditunjukkan oleh angka satu (1) sementara pada kitin rantai C-2 masih terdapat NH_2 masih mengikat asetil. Adapun struktur kimia kitosan secara umum terlihat pada gambar berikut:



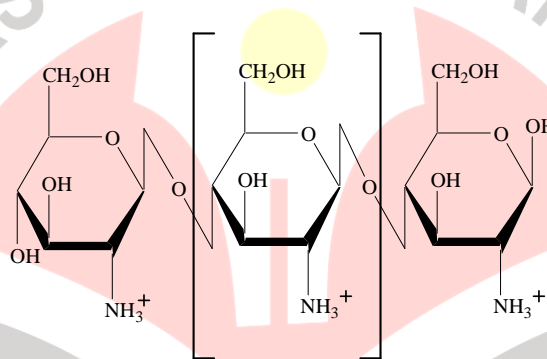
Gambar 2.3 Struktur (a) Kitosan, (b) Kitin (Mrunal R. Thatte, 2004)

Proses utama pembuatan kitin meliputi penghilangan protein dan kandungan mineral melalui proses kimiawi yang disebut deproteinasi dan demineralisasi yang masing-masing menggunakan larutan basa dan asam. Selanjutnya kitosan diperoleh melalui proses deasetilasi dengan cara memanaskan kitin dalam larutan basa. Dimana pada proses deasetilasi ini gugus-gugus asetil pada senyawa kitin hilang dengan penambahan larutan basa, sehingga pada senyawa kitosan tidak terdapat lagi gugus asetil.

Menurut Widodo *et al.*, (2005) perbedaan antara kitin dan kitosan terletak pada kadar nitrogennya. Kitin memiliki kadar nitrogen kurang dari 7% sebaliknya kitosan memiliki kadar nitrogen lebih dari 7%. Sedangkan menurut Revol dan Marchessault dalam Khan *et al.*, (2002) kitin dan kitosan juga dapat dibedakan menurut derajat deasetilasinya. Jika polimer tersebut memiliki derajat deasetilasi lebih dari 75% maka polimer tersebut merupakan kitosan dan sebaliknya jika

polimer tersebut memiliki derajat deasetilasi kurang dari 75% maka polimer tersebut merupakan kitin.

Kitosan merupakan polimer yang mudah terdegradasi di lingkungan, sehingga tidak akan terjadi penimbunan residu kitosan ketika dibuang ke lingkungan. Kitosan memiliki gugus amina yang dapat terionisasi pada larutan asam, sehingga gugus amina pada rantai kitosan menjadi bermuatan positif yang dapat dilihat pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4. Kitosan dalam larutan asam

Adanya gugus amina ini menjadikan kitosan bermuatan parsial positif. Hal ini menyebabkan kitosan dapat larut dalam larutan asam sampai netral. Selain itu, muatan positif tersebut menyebabkan kitosan dapat menarik molekul-molekul yang bermuatan parsial negatif seperti minyak, lemak, dan protein. Sifat inilah yang kemudian menjadikan kitosan banyak dimanfaatkan.

2.2.1 Sifat-sifat fisik kitosan

Kitosan memiliki sifat-sifat yang bervariasi. Kitosan akan berwarna kuning pucat dalam bentuk larutannya dan memiliki bau yang tajam. Kitosan merupakan polimer rantai lurus yang memiliki berat molekul yang besar. Kitosan

memiliki kelarutan yang lebih bervariasi dibandingkan kitin. Kitosan dapat larut dalam air bersuasana asam dengan pH di bawah 6,5. Kelarutan kitosan sangat dipengaruhi oleh derajat deasetilasi, berat molekul, jenis pelarut dan temperatur (Li dan Kegley, 2005). Semakin tinggi derajat deasetilasi yang dimiliki sebuah polimer kitosan maka semakin tinggi pula kelarutannya. Derajat deasetilasi dapat dihitung melalui persamaan 2.1.

$$DD = 100 - \left(\frac{A_{Amida}}{A_{OH}} \right) \times \frac{100}{1,33} \dots\dots\dots(2.1)$$

Dengan A_{Amida} adalah puncak serapan gugus amida dan A_{OH} merupakan puncak serapan gugus OH. 1,33 merupakan faktor koreksi dari A_{Amida} / A_{OH} untuk kitosan dengan N-terasetilasi penuh.

Kitosan memiliki konstanta disosiasi asam (pKa) yang dipengaruhi oleh derajat deasetilasi yang mana peningkatan derajat deasetilasi akan meningkatkan pKa dan kelarutan (Domard, 1998 dalam Li dan Kegley, 2005).

Kelarutan kitosan menurun seiring dengan meningkatnya berat molekul polimer. Kitosan memiliki kelarutan yang berbeda-beda terhadap jenis pelarut asam yang berbeda-beda. Kitosan dapat larut dalam HCL, HClO₄, HNO₃, HBr, dan pelarut organik. Kitosan tidak larut dalam asam sulfat karena ion sulfat membentuk kompleks yang tidak larut dengan kitosan (Domard, 1998 dalam Li dan Kegley, 2005). Selain itu, viskositas larutan kitosan merupakan fungsi dari konsentrasi. Viskositas larutan kitosan meningkat secara eksponensial seiring dengan naiknya konsentrasi larutan (Onsoyen and Skaugrud 1990 dalam Li dan Kegley, 2005).

2.3 Organo-Bentonit

Jika dibandingkan dengan mineral clay lainnya bentonit memiliki kapasitas pertukaran ion yang tinggi, sehingga seringkali digunakan sebagai adsorben. Penggunaan mineral bentonit sebagai adsorben bagi limbah dan air yang terkontaminasi mulai ramai dibicarakan sejak tahun 1949. Pada tahun 1985 Wolfe telah melakukan penelitian tentang interaksi amina alifatik dengan montmorillonit untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi montmorillonit terhadap polutan-polutan organik. Montmorillonit yang telah dimodifikasi dengan amina alifatik inilah yang sekarang lebih dikenal dengan nama *organoclay*.

Organo-bentonit (suatu *organoclay*) merupakan hasil pemodifikasian atau pengaktifasian mineral bentonit dengan menggunakan kation-kation organik dengan tujuan untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi bentonit.

Dengan adanya air, kation-kation anorganik pada lapisan interlayer bentonit seperti Na^+ dan Ca^{2+} , akan terhidrasi kuat. Gugus Si-O serta kehadiran hidrat tersebut memberikan sifat hidrofilik pada permukaan mineral bentonit. Proses substitusi kation anorganik dengan kation organik akan mengurangi hidrasi pada permukaan bentonit dan juga mengubah sifat permukaan bentonit dari hidrofilik menjadi hidrofobik. Pada umumnya kation-kation organik yang sering digunakan merupakan suatu amina kuarterner yang mengandung ion nitrogen, seperti HDTMA (*Hexadecyltrimethylammonium*), TMA (*Trimethylammonium*), TMPA (*Trimethylphenylammonium*), dan ada pula kation dari polimer organik seperti contohnya kation dari kitosan.

Material bentonit memiliki muatan negatif pada struktur kerangkanya akibat substitusi isomorfik pada lapisan oktahedral dan tetrahedral. Substitusi ini diimbangi dengan pertukaran kation seperti Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , dan Mg^{2+} . Organo-bentonit diperoleh dengan cara mempertukarkan kation anorganik (seperti Na^+ , Ca^{2+} dan H^+) pada daerah *interlayer* dan *outlayer* mineral bentonit dengan kation organik. Modifikasi bentonit dengan senyawa organik dilakukan untuk meningkatkan kinerjanya, terutama untuk keperluan adsorpsi senyawa organik dalam air minum (Akçay *et al.*, 1999). Selain dari pertukaran ion, organo berinteraksi pula melalui ikatan hidrogen dengan bentonit.

2.3.1 Kitosan-Bentonit

Kitosan-bentonit adalah salah satu jenis organo-bentonit. Pada umumnya, organo bentonit merupakan hasil modifikasi bentonit menggunakan kation organik. Kation organik yang digunakan harus memiliki bagian bermuatan positif dan bagian yang bersifat hidrofobik. Kation organik tersebut akan menggantikan posisi kation anorganik pada daerah *interlayer* bentonit sehingga meningkatkan afinitas bentonit terhadap senyawa organik.

Berdasarkan penelitian Dimas (2009), Kitosan-bentonit memiliki kinerja yang baik sebagai adsorben untuk pestisida diazinon dengan nilai persen adsorpsi rata-rata sebesar 79,04%. Adapun kondisi optimum dalam sintesis kitosan-bentonit dengan 30 menit waktu kontak kitosan terhadap bentonit, kecepatan pengadukan 160 rpm, dan perbandingan komposisi kitosan terhadap bentonit 1:180.

Berdasarkan kondisi medium dan struktur kitosannya sendiri, kitosan dapat berinteraksi dengan bentonit melalui berbagai cara, yaitu melalui pemerangkapan, melalui pembentukan kompleks, melalui pertukaran ion, dan pembentukan ikatan hidrogen.

Pada kondisi pH di bawah 4, kation anorganik pada bentonit, yaitu Ca^{2+} dapat digantikan oleh kitosan. Spesi kationik dari kitosan dapat digunakan untuk menggantikan posisi Ca^{2+} pada daerah *interlayer* bentonit melalui reaksi pertukaran kation. Hasil yang diperoleh berupa kitosan-bentonit yang memiliki karakter hidrofobik dan dapat digunakan sebagai adsorben untuk senyawa organik seperti diazinon.

Kemungkinan mekanisme lainnya adalah melalui pembentukan ikatan kompleks dan ikatan hidrogen. Ikatan kompleks dapat terjadi, Hal ini dimungkinkan karena kitosan dapat menjadi ligan, karena memiliki pasangan elektron bebas (PEB) dari gugus amina. Sedangkan terjadinya pembentukan ikatan hidrogen, karena adanya gugus $-\text{NH}_2$ yang dapat membentuk ikatan dengan $-\text{OH}$ dari bentonit

2.4 Mekanisme Adsorpsi

Interaksi kitosan dengan bentonit dapat di asumsikan sebagai interaksi antara adsorben dengan adsorbat melalui proses adsorpsi. Oleh karena itu, kajian teoritik yang melandasinya di kaji melalui tinjauan mekanisme adsorpsi.

Adsorpsi adalah pengikatan ion-ion atau molekul-molekul dari satu fasa ke permukaan fasa lain. Material yang terikat/terserap disebut adsorbat, sedangkan

padatan yang menyerap disebut adsorben. Berdasarkan interaksi antara adsorbat dengan adsorben, adsorpsi dibedakan menjadi tiga jenis yaitu adsorpsi fisika (*physisorption*), adsorpsi kimia (*chemisorption*), dan adsorpsi pertukaran (*exchange*) (Sawyer et.al., 1994).

Adsorpsi fisika adalah proses interaksi antara adsorben dengan adsorbat yang diakibatkan oleh gaya tarik yang lemah antar molekul atau gaya van der Waals. Gaya ini merupakan hasil interaksi dipol-dipol jarak pendek, peranannya hanya penting pada jarak yang dekat (Tan, 1991). Pada adsorpsi fisika, adsorpsi bersifat reversibel dan molekul tidak melekat secara pasti pada beberapa situs tertentu dari permukaan adsorben melainkan menyebar secara acak pada semua situs permukaan adsorben. Selanjutnya, material yang terserap membentuk lapisan dan menutup permukaan adsorben. Molekul-molekul yang teradsorpsi dapat didesorpsi dengan cara menurunkan tekanan gas atau konsentrasi zat pada medium pelarut. Adsorpsi fisika memiliki energi adsorpsi sekitar 10 kJ/mol lebih rendah dari besar energi adsorpsi kimia (Khoerunnisa, 2005).

Berikut ini adalah ciri-ciri dari adsorpsi fisika:

- (a) merupakan fenomena yang umum terjadi di semua sistem padat/cair, meskipun demikian interaksi spesifik tertentu antara beberapa molekul bisa terjadi sebagai akibat dari adanya materi dengan geometri atau keadaan elektronik tertentu dari adsorben dan/atau adsorbat;
- (b) tidak dipengaruhi oleh keadaan elektronik dari adsorben dan adsorbat;

- (c) spesi yang terserap akan identik seperti sebelum diserap (masih di fasa cairan), karenanya sifat kimia cairan tidak dipengaruhi oleh adsorpsi dan subsekuen desorpsi;
- (d) Besarnya energi interaksi antara molekul adsorbat dan adsorben biasanya sama dengan energi kondensasi adsorptif, tapi pada beberapa kasus energi interaksi bisa lebih besar.

Adsorpsi kimia terjadi jika interaksi adsorben dan adsorbat melibatkan pembentukan senyawa kimia dengan gaya ikat yang lebih kuat. Biasanya, material yang teradsorpsi melapisi permukaan adsorben dalam bentuk satu lapisan molekul yang tebal dan tidak dapat bergerak bebas dari satu situs permukaan ke situs permukaan lain. Ketika permukaan ditutup oleh lapisan monomolekular, kapasitas adsorben akan berkurang. Pada saat itu adsorpsi secara kimia jarang sekali bersifat reversibel. Adsorben biasanya harus dipanaskan terlebih dahulu untuk memisahkan material yang teradsorpsi (Sawyer et.al., 1994).

Berikut ini adalah ciri-ciri adsorpsi kimia:

- (a) terjadi perubahan keadaan elektronik dan dapat dideteksi oleh spektroskopi UV, IR, atau *microwave*, dan konduktivitas elektrik;
- (b) sifat dasar adsorptif dapat berubah karena disosiasi atau reaksi pada permukaan;
- (c) proses adsorpsi bisa terjadi secara eksoterm atau endoterm;
- (d) proses adsorpsi biasanya melibatkan energi aktivasi. Jika energi aktivasi besar maka kesetimbangan tercapai dengan sangat lambat atau bisa jadi tidak tercapai sama sekali;

(e) molekul-molekul yang teradsorpsi terikat pada permukaan melalui ikatan valensi dan hanya mengisi situs-situs tertentu pada permukaan dan membentuk suatu lapisan (adsorpsi monolayer).

Menurut Oscik (dalam Khoerunnissa, 2005) adsorpsi kimia melibatkan ikatan koordinasi sebagai hasil pemakaian bersama elektron oleh adsorben dan adsorbat. Salah satu interaksi kimia antara senyawa organik dan organo-bentonit adalah pembentukan ikatan hidrogen. Terdapat dua jenis ikatan hidrogen, yaitu ikatan hidrogen intramolekul dan antarmolekul. Dalam proses adsorpsi, ikatan hidrogen yang berperan penting adalah ikatan hidrogen antarmolekul.

Pada adsorpsi kimia terjadi pembentukan dan pemutusan ikatan, sehingga energi adsorpsinya berada pada kisaran yang sama dengan reaksi kimia. Menurut Adamson (dalam Khoerunnissa, 2005) batas minimal energi adsorpsi kimia adalah 20,92 kJ/mol, sedangkan menurut Oscik (dalam Khoerunnissa, 2005) perkiraan harga energi adsorpsi kimia berkisar antara 80-650 kJ/mol, dan menurut Lyman (dalam Khoerunnissa, 2005) besar energi adsorpsi kimia adalah sebesar 42-420 kJ/mol.

Adsorpsi pertukaran terjadi jika proses adsorpsi melibatkan adanya gaya tarik elektrik antara adsorbat dan adsorben (Sawyer et.al., 1994). Ion-ion terserap pada permukaan adsorben sebagai hasil dari gaya tarik elektrostatis dengan situs permukaan yang memiliki muatan berlawanan. Biasanya, semakin besar muatan ion maka semakin kuat gaya tarik yang terjadi antara ion tersebut dengan situs permukaan yang memiliki muatan berlawanan. Misalnya ion trivalen akan memiliki gaya tarik lebih besar dibandingkan ion monovalen. Ukuran ion pun

mempengaruhi besarnya gaya tarik, ion yang lebih kecil akan lebih mudah tertarik pada situs yang memiliki muatan berlawanan.

Proses adsorpsi berlangsung melalui tiga tahap. Langkah pertama, molekul/ion akan bergerak dari fasa cairnya/gas melewati lapisan pembatas dalam larutan mencapai bagian luar adsorben (eksterior). Selanjutnya molekul/ion akan mengalami difusi melewati pori-pori adsorben. Terakhir, molekul/ion akan terikat pada adsorben (Sawyer et.al., 1994).

