

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Modifikasi Ca-bentonit menjadi kitosan-bentonit harus dilakukan pada kondisi optimum agar dihasilkan organo-bentonit yang memiliki kinerja maksimal. Parameter dalam optimalisasi sintesis kitosan-bentonit adalah perbandingan massa kitosan dan bentonit, waktu kontak, dan kecepatan pengadukan selama ekuilibrasi kitosan dengan bentonit. Karena proses modifikasi melibatkan reaksi pertukaran kation maka spesi kitosan harus dalam keadaan kationik. Oleh karena itu, faktor penunjang adalah suasana yang menentukan keadaan spesi kitosan dalam larutan, apakah itu anionik atau kationik.

Modifikasi Ca-bentonit oleh kitosan dilakukan dalam suasana asam, dalam penelitian ini dilakukan pada pH 4. Pada kondisi asam kitosan memiliki kelarutan yang sangat baik, sehingga memudahkan terjadinya kontak antara kitosan dengan bentonit. Jumlah perbandingan komposisi kitosan terhadap bentonit yang optimum dalam satuan berat adalah 1:180. Parameter lainnya yang berpengaruh dalam sintesis kitosan-bentonit adalah waktu kontak dan kecepatan pengadukan berturut-turut yaitu 30 menit dan 160 rpm (Dimas, 2009).

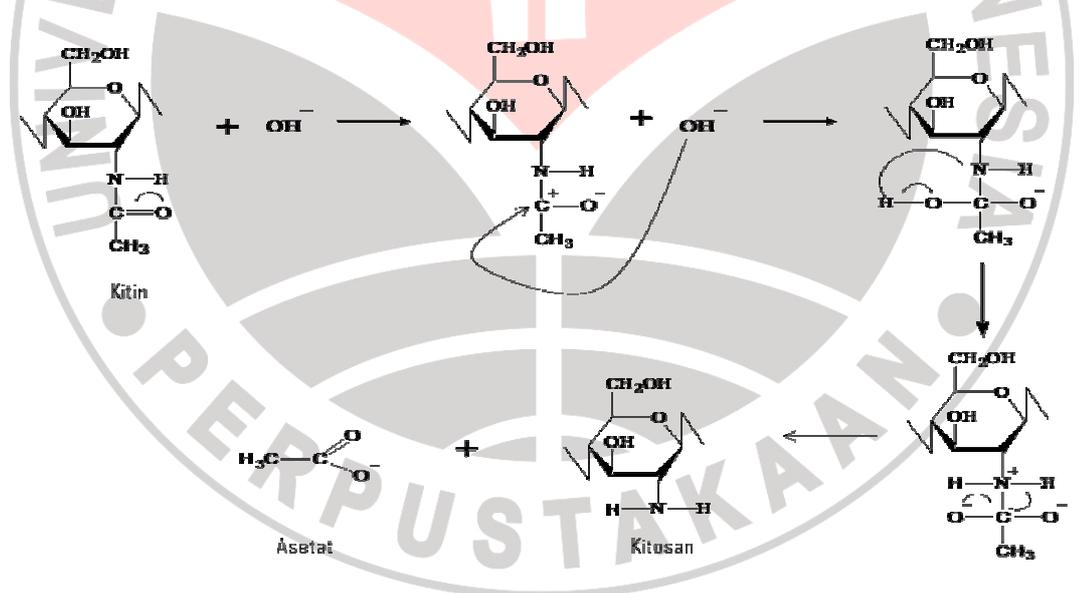


Gambar 4.1 Kitosan-bentonit

Kitosan-bentonit (gambar 4.1) yang telah disintesis kemudian diteliti mekanisme interaksi yang terjadi dengan metode desorpsi. Hasil penelitian dan temuan dalam penelitian ini diuraikan sebagai berikut:

4.1 Pembuatan dan Karakterisasi Kitosan

Proses deasetilasi kitin bertujuan untuk mengubah gugus amida pada rantai polimer kitin menjadi gugus amina pada rantai polimer kitosan. Pelepasan gugus amida pada rantai polimer kitin menyebabkan jumlah gugus amida itu sendiri berkurang dan meningkatkan jumlah gugus amina pada rantai polimer kitosan. Adapun mekanisme yang terjadi pada proses deasetilasi kitin dengan menggunakan larutan basa sebagai berikut:



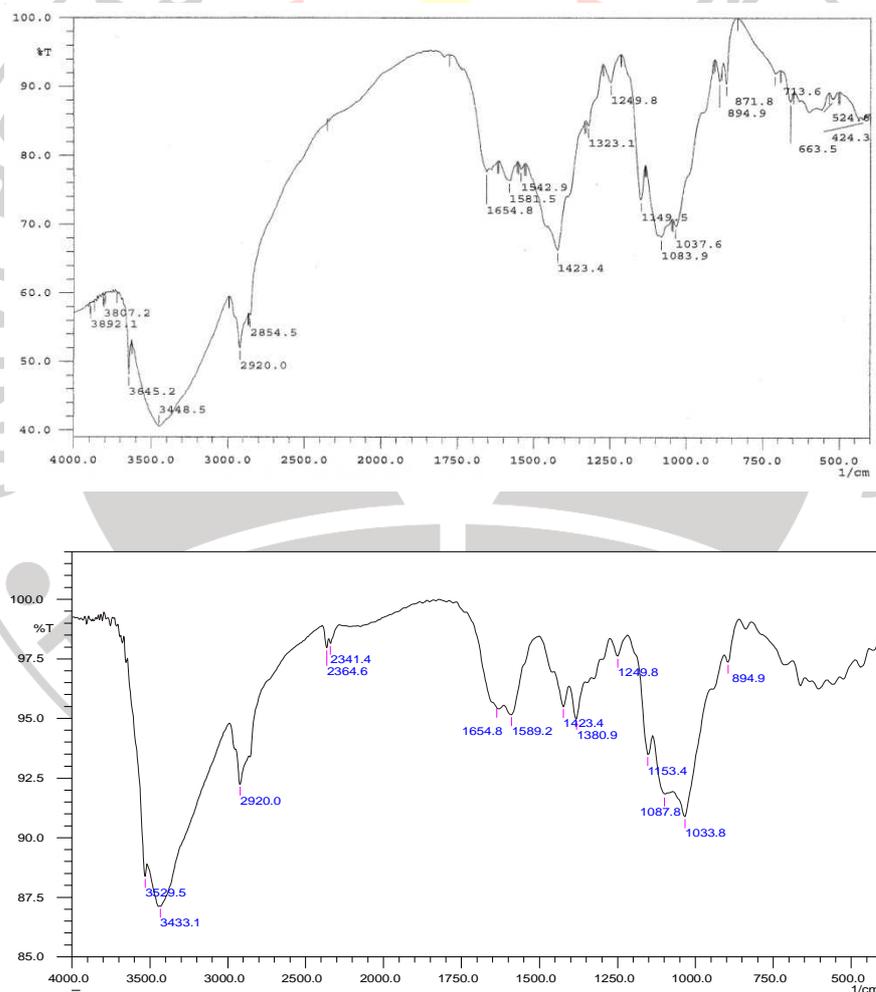
Sumber : Andrian, 2007

Gambar 4.2 Mekanisme Reaksi Deasetilasi Kitin dengan Basa

Selain melalui perbandingan spektra, kitin dan kitosan dapat dibedakan melalui derajat deasetilasi. Hasil perhitungan (selengkapnya pada lampiran 6) menunjukkan bahwa kitosan hasil preparasi memiliki derajat deasetilasi 87,04 %

Menurut Khan *et al.*, (2002) suatu material dikatakan kitosan jika memiliki derajat deasetilasi minimal 75%.

Pembuktian bahwa kitin telah menjadi kitosan dapat dilihat dari gugus fungsinya yaitu dengan menggunakan spektrofotometer FTIR, dimana spektrofotometer FTIR dapat mengidentifikasi gugus fungsi. Dari tahap ini diketahui adanya perubahan puncak serapan beberapa gugus fungsi seperti disajikan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3 Spektra FTIR Kitin (A) dan Kitosan (B)

Gambar 4.3 menunjukkan bahwa terdapat perubahan puncak serapan yang cukup signifikan setelah kitin dipreparasi menjadi kitosan. Puncak serapan yang membedakan antara kitin dan kitosan salah satunya adalah intensitas puncak pada bilangan gelombang $1654,8 \text{ cm}^{-1}$ yang terdapat pada spektra kitin dan spektra kitosan. Bilangan gelombang ini menunjukkan keberadaan gugus C=O cincin amida (Lopez *et al.*, 2007). Hal ini menunjukkan banyaknya gugus asetil (COOCH_3) yang putus dari cincin amida. Artinya, proses deasetilasi kitin menjadi kitosan berlangsung cukup efektif.

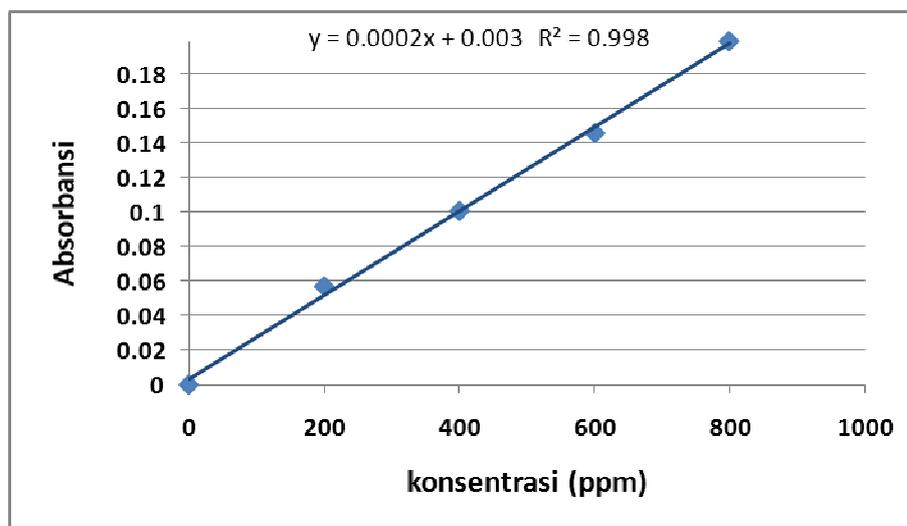
Spektra-IR pada Gambar 4.3.B memperlihatkan puncak-puncak serapan yang dimiliki kitosan. Puncak serapan pada bilangan gelombang $3433,1 \text{ cm}^{-1}$ memperlihatkan adanya vibrasi ulur O-H dan N-H (Kolhe dan Kannan, 2002; Bhumkar dan Phokarkar, 2006). Puncak serapan pada bilangan gelombang 2920 cm^{-1} memperlihatkan vibrasi ulur C-H dari $-\text{CH}_2-$ yang diperkuat dengan munculnya puncak serapan pada bilangan gelombang $1423,4 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi tekuk C-H dari $-\text{CH}_2-$. Puncak serapan pada bilangan gelombang $1589,2 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi tekuk N-H dari gugus NH_2 . Puncak pada bilangan gelombang $1153,4$ menunjukkan adanya vibrasi ulur $-\text{C}-\text{O}$. Puncak serapan pada bilangan gelombang $1033,8 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur C-O-C pada cincin glukosamin. Puncak serapan pada bilangan gelombang $1087,8 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur $-\text{C}-\text{OH}$. Adapun puncak serapan pada bilangan gelombang $894,9 \text{ cm}^{-1}$ memperlihatkan adanya vibrasi ulur C-C sakarida (Sastrohamidjojo, 1992).

4.2 Pembuatan dan Karakterisasi Kitosan-Bentonit

Modifikasi bentonit dengan modifikator kitosan dilakukan dengan kondisi optimum yaitu massa perbandingan kitosan-bentonit 1:180 ; waktu kontak 30 menit ; dan laju pengadukan 160 rpm (Dimas, 2009). Tujuan dilakukan pada kondisi optimum agar dihasilkan organo-bentonit yang memiliki kinerja maksimal.

Analisis terhadap bentonit sebelum dan sesudah modifikasi dengan kitosan dilakukan dengan menggunakan teknik FTIR, XRD, dan SEM. Spektra FTIR, XRD, dan SEM permukaan bentonit yang diperoleh dianalisis untuk memperoleh data perubahan yang terjadi sebelum dan sesudah adsorpsi kitosan. Data tersebut digunakan sebagai data penunjang dalam mengkaji proses mekanisme interaksi kitosan dengan bentonit.

Penentuan mekanisme interaksi kitosan dengan bentonit dilakukan melalui desorpsi. Kitosan yang teradsorpsi pada bentonit melalui pengocokan 30 menit dengan kecepatan 160 rpm adalah $2,78 \cdot 10^{-3}$ g dari $2,78 \cdot 10^{-3}$ g kitosan yang diinteraksikan atau 100% kitosan yang teradsorpsi . Hal ini dibuktikan melalui pengujian terhadap supernatant menggunakan spektrofotometer UV. Analisis terhadap hasil uji tersebut menunjukkan tidak terdapatnya kitosan yang menyerap sinar UV, terlihat pada kurva kalibrasi kitosan yang ditunjukkan oleh gambar 4.4 dan data absorbansi yang ditunjukkan oleh tabel 4.1



Gambar 4.4 kurva kalibrasi kitosan

Tabel 4.1 Data konsentrasi dan absorbansi sampel supernatant

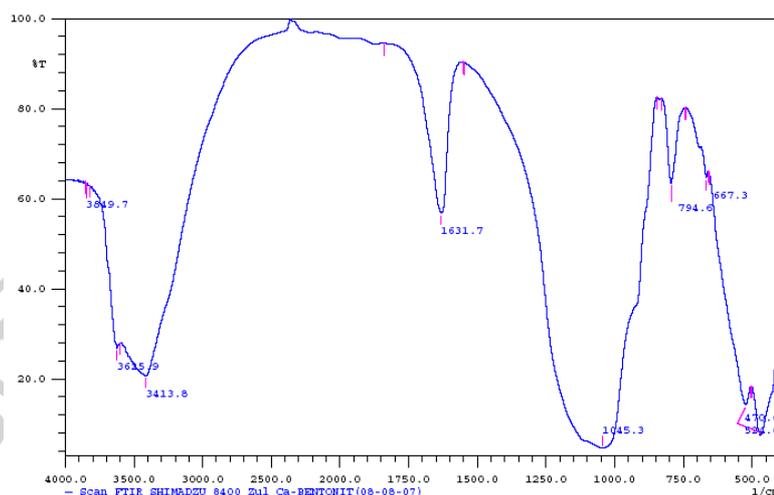
Sampel No.	konsentrasi	ABS
1	0	0
2	0	0

Berdasarkan tabel 4.1 absorbansi nol pada sampel 1 dan 2 mengindikasikan bahwa tidak terdapatnya kitosan di dalam sampel supernatant. Hal ini membuktikan bahwa kitosan teradsorpsi semuanya atau 100% teradsorpsi.

4.2.1 Karakterisasi Kitosan-Bentonit berdasarkan spektra FTIR

Spektrofotometer FTIR (*Fourier Transform-Infra Red*) merupakan instrumen yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang ada dan untuk memperoleh kemungkinan yang terjadi interaksi antara gugus fungsi pada kitosan dan bentonit. Setiap gugus fungsi pada mineral bentonit menyerap sinar

infra merah pada bilangan gelombang tertentu dan bersifat khas. Spektra infra merah Ca-bentonit ditunjukkan pada gambar 4.5



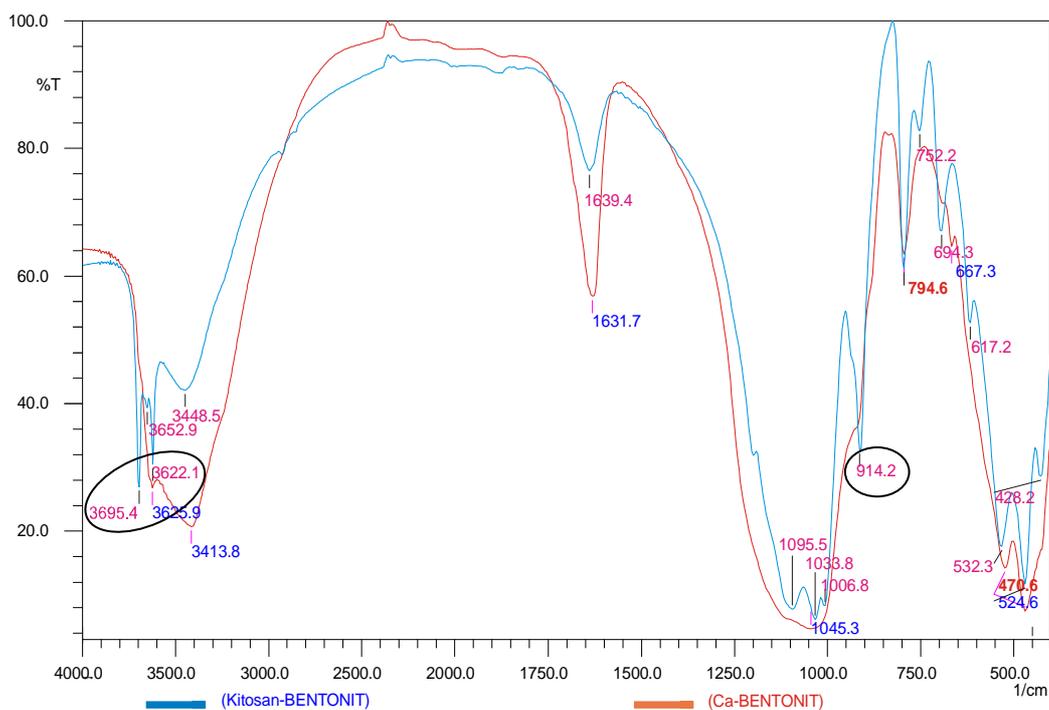
Gambar 4.5 Spektra FTIR Ca-Bentonit

Daerah frekuensi serapan inframerah mineral lempung terdiri dari dua daerah yaitu pada daerah gugus fungsional antara $4000\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ yang diakibatkan oleh getaran ulur dari air yang teradsorpsi dan/atau gugus OH oktahedral dan daerah gugus sidik jari antara $1400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ yang disebabkan oleh getaran Al/OH dan/atau Si-O (Setiabudi, Agus dkk ., 2007). Pada spektra FTIR monmorilonit akan memberikan serapan yang khas yaitu pada bilangan gelombang $3100\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan daerah vibrasi ulur O-H dan pada bilangan gelombang $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan daerah vibrasi tekuk H-O-H, karena adanya molekul H_2O yang terikat melalui ikatan hidrogen pada monmorilonit (Hongping *et al* ., 2004).

Puncak pita serapan pada bilangan gelombang 470.6 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk dari Si-O dan serapan pada bilangan gelombang $524,6\text{ cm}^{-1}$

menunjukkan adanya vibrasi tekuk dari Si-O-Al atau Si-O-Mg sedangkan serapan pada bilangan gelombang $667,3 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O pada lapisan tetrahedral. Pita serapan pada bilangan gelombang $794,6 \text{ cm}^{-1}$ diakibatkan dari adanya vibrasi tekuk vibrasi Mg-Al-OH. Hal ini mengindikasikan bahwa bentonit yang digunakan dalam penelitian mengandung Mg dan Al dalam jumlah yang relatif sedikit. Puncak yang memiliki intensitas paling tinggi yaitu puncak pada bilangan gelombang $1045,3 \text{ cm}^{-1}$ merupakan daerah vibrasi ulur gugus Si-O. Dari puncak tersebut dapat diketahui bahwa kandungan Si-O pada Ca-bentonit yang digunakan sangat tinggi. Ikatan H-O-H dari molekul air yang terdapat di dalam daerah interlayer ditunjukkan oleh bilangan gelombang $1631,7 \text{ cm}^{-1}$ dan $3413,8 \text{ cm}^{-1}$. Pita serapan pada bilangan gelombang $1631,7 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi tekuk H-O-H sedangkan serapan pada bilangan gelombang $3413,8 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur H-O-H. Puncak pita serapan pada bilangan gelombang $3625,9 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur dari O-H pada (Mg-Al)-OH.

Spektra FTIR untuk bentonit sebelum dan sesudah adsorpsi kitosan ditunjukkan pada gambar 4.6.



Gambar 4.6 Spektra FTIR Ca-Bentonit dan Kitosan-Bentonit

Hasil spektra ini untuk membuktikan bahwa bentonit telah berhasil dimodifikasi oleh kitosan. Pada dasarnya tidak terjadi perubahan hasil yang signifikan dengan spektra Ca-bentonit, hanya terdapat pergeseran beberapa bilangan gelombang puncak yaitu pada $667,3 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $694,3 \text{ cm}^{-1}$, $1631,7 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $1639,37 \text{ cm}^{-1}$, $3413,8 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $3448,5 \text{ cm}^{-1}$ dan $3625,9 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $3622,1 \text{ cm}^{-1}$. Pergeseran bilangan gelombang menunjukkan terjadinya perubahan tingkat energi. Peningkatan energi mengindikasikan terjadinya ikatan yang lebih kuat antara bentonit dengan suatu spesi, yaitu interaksi antara spesi kitosan dengan bentonit. Diduga ikatan hidrogen antara molekul-molekul H_2O dengan bentonit lebih lemah dibandingkan ikatan hidrogen yang terjadi antara kitosan dengan bentonit.

Puncak yang melebar pada $3413,8 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur gugus hidroksil. Pergeseran bilangan gelombang yang kecil dari $3413,8 \text{ cm}^{-1}$ menjadi $3448,5 \text{ cm}^{-1}$ kemungkinan diperkirakan ikatan hidrogen antara bentonit dengan

gugus -OH pada kitosan. (Wan saime Wan Ngah *et al.*, 2008). Munculnya pita serapan baru pada bilangan gelombang $1095,5 \text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas yang sangat besar. Terjadinya perubahan yang signifikan dikarenakan jumlah kitosan yang diinteraksikan jauh lebih sedikit dibandingkan dengan bentonit, dengan perbandingan komposisi bentonit terhadap kitosan yaitu 180:1.

Terdapat juga puncak baru pada bilangan gelombang $3622,1 \text{ cm}^{-1}$ dan $3695,4 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur N-H. Gugus tersebut berasal dari struktur kitosan, artinya secara kualitatif kitosan kemungkinan berinteraksi dengan bentonit. Panjang gelombang $3622,1 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur pada amina (-NH₂) yang mana cocok dengan panjang gelombang $1095,5 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi ulur C-N. (Wan saime Wan Ngah *et al.*, 2008).

Pada spektra kitosan-bentonit puncak pada bilangan gelombang $1045,3 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi ulur Si-O pada lapisan tetrahedral tertutupi oleh suatu spesi. Diduga spesi yang menutupi lapisan Si-O adalah 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. Selain itu terdapat juga puncak baru pada spektra kitosan-bentonit yaitu pada bilangan gelombang $914,2 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur C-C pada sakarida. Bilangan gelombang puncak-puncak spektra Ca-bentonit dan kitosan-bentonit dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Bilangan Gelombang Ca-bentonit dan Kitosan-Bentonit

Ca-bentonit (cm^{-1})	Kitosan-bentonit (cm^{-1})	Penetapan pita
470,6	470,6	Vibrasi tekuk Si-O
524,6	524,6	Vibrasi tekuk dari Si-O-Al atau Si-O-Mg
667,3	694,3	Vibrasi ulur dari Si-O
794,6	794,6	Vibrasi tekuk Mg-Al-OH
-	914,2	Vibrasi ulur C-C pada sakarida
1045,3	-	Vibrasi ulur Si-O
-	1031,8	Vibrasi ulur C-O-C pada cincin glukosamin
-	1095,5	Vibrasi ulur C-N
1631,7	1639,37	Vibrasi tekuk H-O-H
3413,8	3448,5	Vibrasi ulur H-O-H
3625,9	3622,1	Vibrasi ulur O-H pada (Mg-Al)-OH
-	3695,4	Vibrasi ulur N-H

4.3 Mekanisme Interaksi Kitosan pada Bentonit

Penentuan mekanisme interaksi kitosan dengan bentonit dilakukan melalui desorpsi secara berurutan. Penggunaan agen pendesorpsi yang berbeda-beda dan dilakukan secara berurutan bertujuan agar kitosan yang berinteraksi dengan bentonit dapat terdesorpsi, baik secara fisika seperti melalui pemerangkapan dan secara kimia seperti pembentukan kompleks, melalui pertukaran ion, dan pembentukan ikatan hidrogen. Tujuan dilakukan mekanisme desorpsi untuk mengetahui % kontribusi mekanisme interaksi yang terjadi antara kitosan-bentonit.

4.3.1 Mekanisme Pemerangkapan

Mekanisme interaksi kitosan dengan bentonit melalui pemerangkapan diketahui dengan cara mendesorpsi kitosan dari bentonit menggunakan agen pendesorpsi aquades. Melalui pengadukan aquades yang diinteraksikan dengan

kitosan-bentonit yang diharapkan afinitas kitosan terhadap aquades lebih besar dibandingkan afinitas kitosan terhadap bentonit. Hasil analisa desorpsi kitosan dari bentonit oleh aquades ditunjukkan pada tabel 4.3

Tabel 4.3 Hasil analisa desorpsi kitosan oleh aquades

Sampel	Σ kitosan (dalam kitosan-bentonit) (g)	Σ kitosan terdesorpsi (g)	% kontribusi
1	$2,78.10^{-3}$	0	0
2	$2,78.10^{-3}$	0	0
3	$2,78.10^{-3}$	0	0
Rata-rata	$2,78.10^{-3}$	0	0

Hasil penelitian menunjukkan (tabel 4.3) tidak adanya kitosan yang lepas dengan penambahan aquades atau % kontribusi bernilai nol yang berarti bahwa tidak terjadinya mekanisme interaksi melalui pemerangkapan. Diduga kitosan lebih besar nilai afinitasnya terhadap bentonit dibanding terhadap aquades. Hal ini berhubungan dengan polaritas aquades yang lebih kecil dibandingkan dengan bentonit. Selain itu, disebabkan interaksi molekul air dengan kitosan-bentonit lebih lemah. Kitosan-bentonit yang bersifat hidrofob tidak memungkinkan air untuk masuk ke dalam bentonit dan menggantikan peran kitosan.

4.3.2 Mekanisme Pembentukan kompleks

Mekanisme interaksi kitosan dengan bentonit melalui pembentukan kompleks diketahui dengan cara mendesorpsi kitosan dari bentonit menggunakan agen pendesorpsi larutan Na-sitrat. Melalui pengadukan larutan Na-sitrat yang diinteraksikan dengan kitosan-bentonit yang diharapkan sitrat dapat berikatan

kompleks dengan bentonit. Hasil analisa desorpsi kitosan dari bentonit oleh Na-sitrat ditunjukkan pada tabel 4.4

Tabel 4.4 Hasil analisa desorpsi kitosan oleh larutan Na-sitrat

Sampel	Σ kitosan (dalam kitosan-bentonit) (g)	Σ kitosan terdesorpsi (g)	% kontribusi
1	$2,78.10^{-3}$	0	0
2	$2,78.10^{-3}$	0	0
3	$2,78.10^{-3}$	0	0
Rata-rata	$2,78.10^{-3}$	0	0

Hasil penelitian menunjukkan (tabel 4.4) tidak adanya kitosan yang lepas dengan penambahan Na-sitrat atau % kontribusi bernilai nol yang berarti bahwa tidak terjadinya mekanisme interaksi melalui pembentukan kompleks. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh distribusi muatan negatif pada Ca-bentonit tersebar merata. Disamping itu, alkalinitas dari kitosan tidak cukup besar untuk membentuk kompleks karena kekuatan untuk mendonorkan pasangan elektron bebas yang terlalu kecil. Sehingga kitosan sulit berinteraksi dengan logam Al ataupun Si yang berada dalam interlayer bentonit. Ditambah kitosan merupakan molekul yang cukup besar sehingga sulit untuk masuk ke dalam interlayer.

4.3.3 Mekanisme Pertukaran Ion

Mekanisme interaksi kitosan dengan bentonit melalui pembentukan pertukaran ion diketahui dengan mendesorpsi kitosan dari bentonit menggunakan agen pendesorpsi larutan NaCl. Melalui pengadukan, larutan NaCl diinteraksikan

dengan kitosan-bentonit. Hasil analisa desorpsi kitosan dari bentonit oleh NaCl ditunjukkan pada tabel 4.5

Tabel 4.5 Hasil analisa desorpsi kitosan oleh larutan NaCl

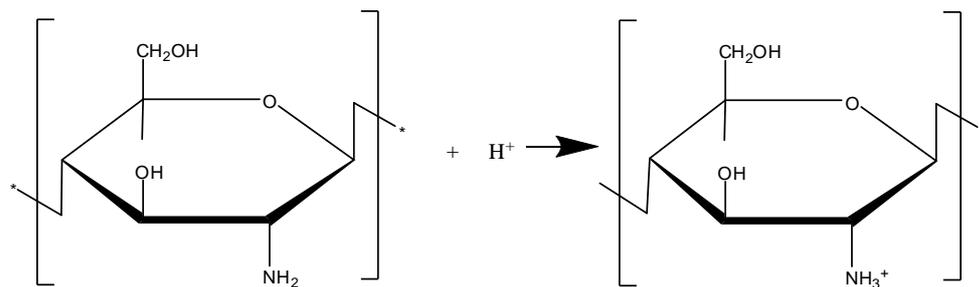
Sampel	Σ kitosan (dalam kitosan-bentonit) (g)	Σ kitosan terdesorpsi (g)	% kontribusi
1	$2,78.10^{-3}$	$14,04.10^{-5}$	5,05
2	$2,78.10^{-3}$	$14,88.10^{-5}$	5,35
3	$2,78.10^{-3}$	$14,15.10^{-5}$	5,09
Rata-rata	$2,78.10^{-3}$	$14,35.10^{-5}$	5,18

Interaksi yang mungkin terjadi antara molekul NaCl dengan kitosan-bentonit adalah pertukaran kation yaitu kation kitosan ditukar oleh Na^+ . NaCl akan terdisosiasi di dalam larutan menjadi Na^+ dan Cl^- .



Ion positif (kation) yang dihasilkan akan menggantikan posisi kitosan yang terdapat dalam bentonit. Pada saat desorpsi, larutan NaCl berinteraksi dengan kitosan-bentonit. Masuknya kation Na^+ menyebabkan adanya kation kitosan yang terlepas (terdesorpsi) dan terdeteksi melalui pengukuran serapan UV.

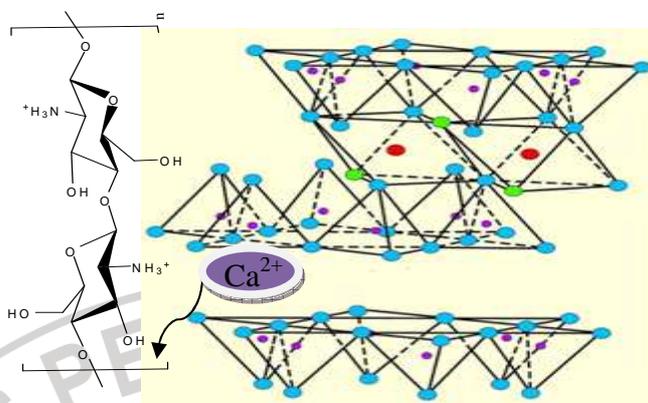
Berdasarkan hasil analisis desorpsi yang telah dilakukan ini, diduga kation kitosan yang tergantikan juga berinteraksi melalui mekanisme pertukaran kation ketika masuk atau berinteraksi dengan bentonit sebelumnya. Skema berikut (gambar 4.7) menggambarkan pembentukan kation kitosan melalui mekanisme protonasi sebelum diinteraksikan dengan bentonit:



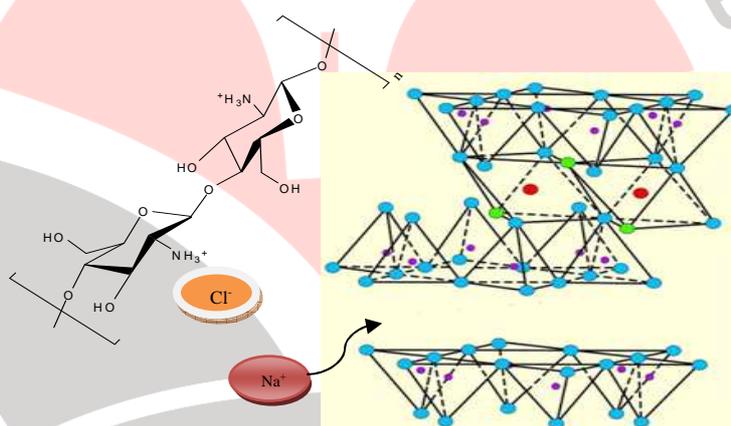
Gambar 4.7 Protonasi Kitosan

Mekanisme pertukaran kation diperkirakan terjadi antara kitosan yang terprotonasi dengan Ca^{2+} yang terdapat di dalam bentonit. Protonasi yang terjadi berasal dari asam asetat yang digunakan untuk melarutkan kitosan.

Jika diasumsikan, banyaknya kitosan yang terdesorpsi oleh NaCl ekuivalen dengan banyaknya kontribusi mekanisme interaksi kitosan dengan bentonit melalui pertukaran ion, maka sebanyak 5,18% interaksi yang terjadi antara kitosan dengan bentonit terjadi melalui pertukaran ion. Kecilnya kontribusi diperkirakan akibat lemahnya *driving force* yang dimiliki oleh kitosan di dalam bentonit. Sehingga tidak semua kation kitosan dapat dipertukarkan dengan kation Ca^{2+} yang terkandung di bentonit. Selain itu, kitosan memiliki molekul yang sangat besar sehingga sulit masuk ke interlayer. Diduga interaksi terjadi pada bagian tepi dari lapisan interlayer bentonit yang berhubungan langsung dengan kitosan. Mekanisme pertukaran ion saat adsorpsi dapat ditunjukkan pada gambar 4.8



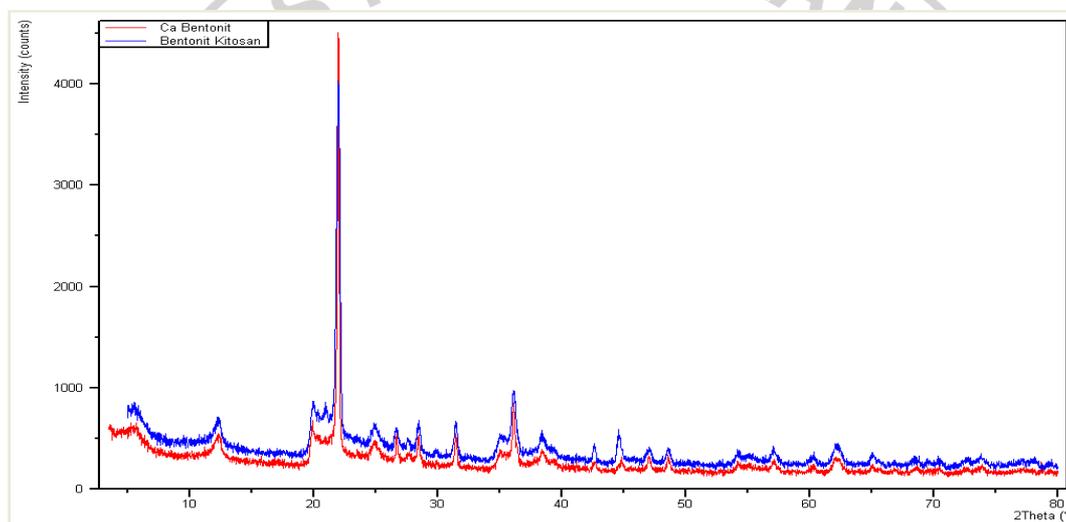
Gambar 4.8 Mekanisme pertukaran ion saat adsorpsi dan mekanisme pertukaran ion pada saat desorpsi ditunjukkan pada gambar 4.9.



Gambar 4.9 mekanisme pertukaran ion saat desorpsi

Hal ini didukung oleh hasil analisis menggunakan instrument XRD (*X Ray Diffraction*). Data XRD digunakan untuk menentukan keberadaan mineral monmorilonit dalam Ca-bentonit dan kitosan-bentonit. Selain itu juga untuk lebih meyakinkan bahwa kitosan telah berinteraksi dengan bentonit. Pada spektra XRD Ca-bentonit, pita serapan yang khas dari senyawa monmorilonit yaitu pada 2θ sebesar 5,31; 19,88; dan 28,45 (Petrovic-Filipovic *et al.*, 2002) dengan jarak bidangnya (d) berturut-turut 15,74 Å, 4,46 Å, dan 3,13 Å. Bila dibandingkan

dengan spektra XRD untuk Ca-bentonit, pada spektra XRD kitosan-bentonit yang ditunjukkan oleh gambar 4.10 hampir tidak terjadi perubahan harga 2θ pada puncak-puncak tersebut, yaitu masing-masing dari 5,31 menjadi 5,77; dari 19,88 menjadi 19,98 ; dan dari 28,45 menjadi 28,96. Jarak antar bidang *basal spacing* (d) pun mengalami penurunan yaitu dari 15,74 Å menjadi 15,30 Å; dari 4,46 Å menjadi 4,43 Å dan dari 3,13 Å menjadi 3,08 Å.



Gambar 4.10 Spektra XRD (a) Ca-Bentonit dan (b) Kitosan-Bentonit

Dengan demikian, diperkirakan interaksi yang terjadi di antara kitosan dengan bentonit terjadi di *outlayer* atau permukaan dari bentonit.

4.3.4 Mekanisme Ikatan Hidrogen

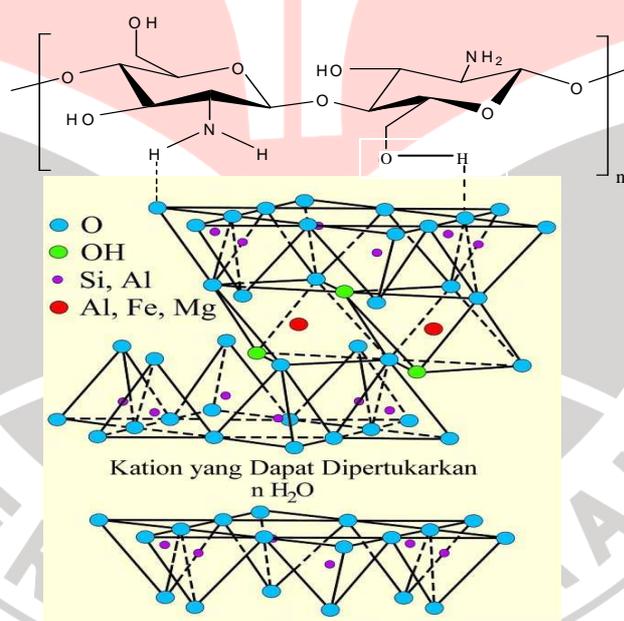
Mekanisme interaksi kitosan dengan bentonit melalui pembentukan ikatan hidrogen diketahui dengan mendesorpsi kitosan dari bentonit menggunakan agen pendesorpsi larutan NaOH. Melalui pangadukan, larutan NaOH diinteraksikan

dengan kitosan-bentonit. Hasil analisa desorpsi kitosan dari bentonit oleh NaOH ditunjukkan pada tabel 4.6

Tabel 4.6 Hasil analisa desorpsi kitosan oleh larutan NaOH

Sampel	Σ kitosan (dalam kitosan-bentonit) (g)	Σ kitosan terdesorpsi (g)	% kontribusi
1	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-3}$	92,45
2	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$2,52 \cdot 10^{-3}$	90,65
3	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	91,01
Rata-rata	$2,78 \cdot 10^{-3}$	$2,54 \cdot 10^{-3}$	91,37

Di dalam larutan, spesi OH^- dari molekul NaOH dapat mengganggu ikatan hidrogen antara kitosan dengan bentonit.



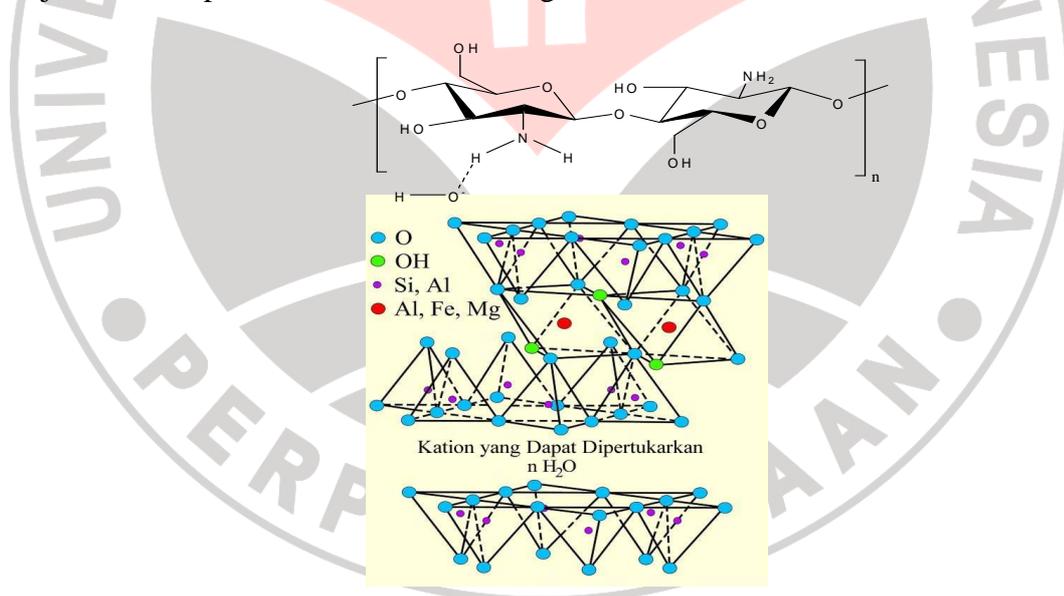
Gambar 4.11 Ikatan Hidrogen antara kitosan dan bentonit

Gambar 4.11 mendeskripsikan bagaimana ikatan hidrogen dapat terjadi antara atom H yang terikat pada atom N dari molekul kitosan dengan atom O pada bentonit. Pada saat NaOH ditambahkan, ion OH^- akan melemahkan ikatan hidrogen yang terjadi antara kitosan dengan bentonit, sehingga kitosan

terdesorpsi. Ion OH^- yang mengganggu interaksi antara kitosan dan bentonit ditunjukkan oleh gambar 4.12

Pada gambar 4.12, terlihat adanya ikatan hidrogen yang terjadi antara atom H yang terikat pada atom N molekul kitosan dengan atom O pada ion OH^- . Ion OH^- dapat mengganggu atau melemahkan ikatan hidrogen antara kitosan dengan bentonit karena karakter atom O pada ion OH^- relatif lebih elektronegatif jika dibandingkan karakter atom O pada bentonit.

Jika diasumsikan, banyaknya kitosan yang terdesorpsi ekuivalen dengan banyaknya kontribusi mekanisme interaksi kitosan dengan bentonit melalui ikatan hidrogen. Maka sebanyak 91,37% mekanisme adsorpsi kitosan pada bentonit terjadi melalui pembentukan ikatan hidrogen.

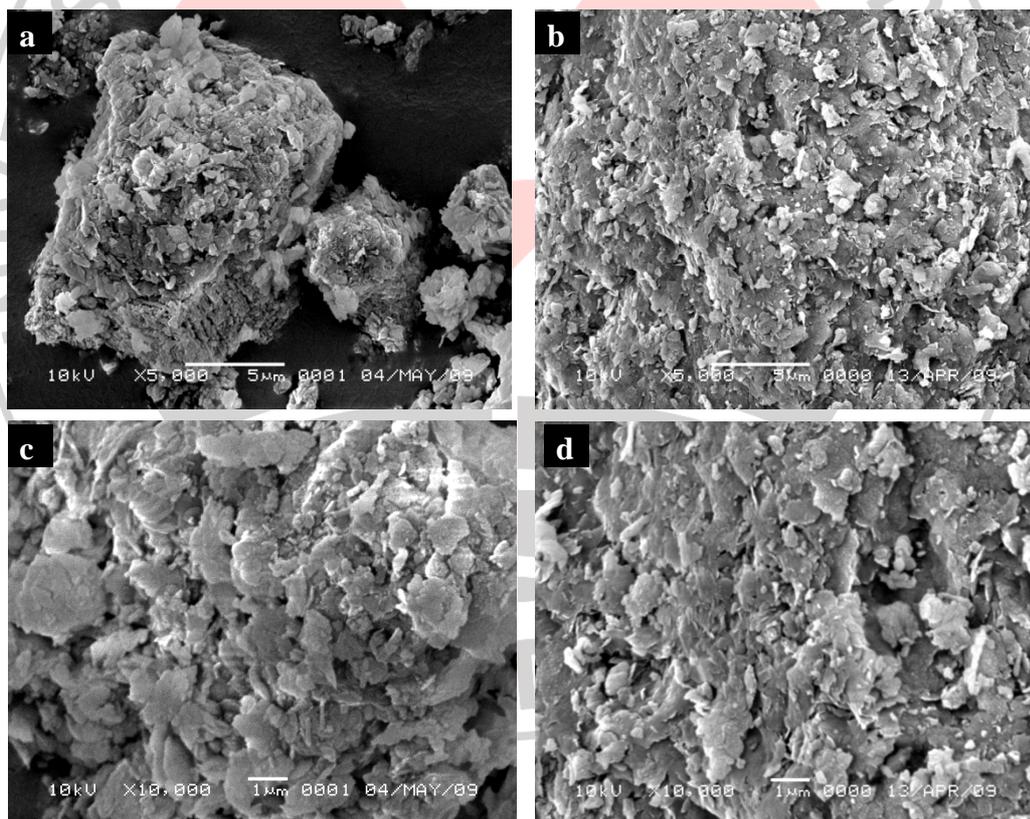


Gambar 4.12 Ikatan Hidrogen antara kitosan dan ion OH^-

Hal ini didukung oleh analisis instrument *scanning electron microscopy* (SEM) dari Ca-bentonit dan kitosan-bentonit yang ditunjukkan oleh gambar 4.13. Dari hasil pengukuran SEM diharapkan dapat diketahui perubahan yang terjadi

pada permukaan Ca-bentonit dan kitosan-bentonit. Karena fungsi SEM untuk memvisualisasikan permukaan suatu materi dengan menembakkan elektron.

Sebagaimana teramati pada gambar 4.13b, dapat diperkirakan terjadi kompatibilisasi yang baik antara kitosan dengan bentonit. Hal ini dapat dilihat dari kitosan yang terdispersi pada bentonit, dimana permukaannya tertutup oleh spesi kitosan yang berwarna putih. Disisi lain, pada gambar 4.13a dapat diperkirakan bahwa partikel kecil Ca-bentonit (>200 nm) juga membentuk aglomerat (sekitar $1\mu\text{m}$) yang dapat teramati (M. Arroyo *et al.*, 2003).



Gambar 4.13 Foto SEM Permukaan (a,c) Ca-Bentonit dan (b,d) Kitosan-Bentonit

Perbedaan antara Ca-bentont dengan kitosan-bentonit terletak pada porositasnya, dimana porositas Ca-bentonit akan lebih kecil dibandingkan dengan kitosan-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. Hal ini terbukti dari hasil penelitian sebelumnya yang menunjukkan bahwa kitosan-bentonit dapat mengadsorp diazinon lebih banyak dibandingkan Ca-bentonit (Dimas, 2009). Namun demikian, peningkatan porositas ini tidak dapat teramati pada hasil SEM yang dikarenakan SEM hanya memvisualisasikan bagian permukaan dari bentonit saja.

Pada Gambar 4.13d terlihat permukaan bentonit yang lebih rapat dan lebih halus dibandingkan gambar 4.13c. Hal ini mengindikasikan bahwa kitosan telah terikat pada *outlayer* atau permukaan bentonit.

Didukung pula oleh data spektra XRD yang ditunjukkan pada gambar 4.10. Dari hasil spektra XRD diketahui bahwa Penambahan kitosan pada Ca-bentonit tidak terlalu mengakibatkan terjadinya peningkatan harga 2θ dan penurunan jarak antar bidang (d). Adanya peningkatan harga 2θ menunjukkan bahwa mineral yang ditunjukkan oleh puncak-puncak tersebut berinteraksi dengan kitosan. Kemungkinan interaksi yang terjadi antara Ca-bentonit dengan kitosan terjadi di *outlayer* atau di permukaan. Perubahan nilai 2θ dan jarak antar bidang (d) dapat dilihat pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Harga 2θ 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

Secara menyeluruh data kontribusi mekanisme interaksi antara adsorbat dan adsorben diperlihatkan pada Tabel 4.8.

Tabel 4.8 Kontribusi Mekanisme Interaksi Kitosan pada Bentonit

No.	Mekanisme Interaksi	% Kontribusi
1	Pemerangkapan	0 %
2	Pembentukan kompleks (pereaksi: Na-sitrat)	0 %
3	Pertukaran ion (pereaksi: NaCl)	5,18 %
4	Ikatan Hidrogen (pereaksi: NaOH)	91,37 %
5	Mekanisme lainnya	3,45 %
Jumlah		100%

Berdasarkan data di atas, dapat disimpulkan bahwa adsorpsi kitosan pada bentonit didominasi melalui mekanisme interaksi pembentukan ikatan hidrogen. Hal ini disebabkan karena interaksi melalui ikatan hidrogen membutuhkan energi aktivasi yang relatif lebih kecil. Sehingga, ikatan yang terjadi pun relatif lebih mudah dibandingkan proses adsorpsi lainnya. Disamping itu, interaksi antar

molekulnya terjadi tanpa merubah struktur molekul secara keseluruhan. Sedangkan pada pembentukan kompleks dan pertukaran kation, energi yang dibutuhkan relatif lebih tinggi serta kitosan pun mengalami perubahan konformasi yang diperlukan untuk menstabilkan ikatan yang terjadi antara molekul-molekul kitosan dengan bentonit.

Hasil analisis XRD dan SEM memberikan informasi bahwa interaksi antara kitosan dengan bentonit terjadi di permukaan luar atau *outlayer*. Menurut Adamson (dalam Suarya, 2008) adsorpsi pada permukaan material berpori umumnya adalah adsorpsi fisika. Salah satu jenis adsorpsi fisika yang terjadi adalah melalui ikatan hidrogen. Dalam penelitian ini, yang terjadi adalah ikatan hidrogen antar molekul.

