

KONSENTRASI *CROSS-LINKER* TERHADAP PERFORMA ADSORBEN BERBASIS *THERMOSENSITIVE* NIPAM-CO-DMAAPS GEL

Eva Oktavia Ningrum^{1*}, Agus Purwanto², Galuh Chynintya Rosita³, Asep Bagus⁴, dan Toni Suharto⁵

^{1,3,4,5} Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, Jawa Timur, Indonesia

² Jurusan Teknik Kimia, Universitas Sebelas Maret, Surakarta, Jawa Tengah, Indonesia

*Email: eva-oktavia@chem-eng.its.ac.id

Abstrak

Penyebab pencemaran logam berat di perairan Indonesia, seperti yang terjadi di teluk Jakarta adalah kegiatan industri yang menghasilkan limbah logam berat. Akumulasi logam berat dalam air dan tanah dapat membahayakan kelestarian ekosistem. Salah satu teknologi terbaru dalam separasi ion logam berat adalah metode adsorpsi dengan zwitterionic betaine. Adsorben berbasis thermosensitive polimer gel khususnya zwitterionic betaine memiliki kelebihan yaitu mampu menunjukkan selektivitas ion. Ion tersebut dapat diikat melalui charged group yang terletak di perulangan unit yang sama. Kation akan diikat oleh charged group bermuatan negatif (SO_3^-) dan anion akan diikat oleh charged group bermuatan positif (N^+) adsorben secara simultan. Pada penelitian ini gel hasil kopolimerisasi antara N-isopropylacrylamide (NIPAM) dan N,N'-dimethyl(acrylamidopropyl)ammonium propane sulfonate (DMAAPS) akan digunakan sebagai adsorben. Pada penelitian ini thermosensitive NIPAM-co-DMAAPS gel dipersiapkan melalui reaksi polimerisasi radikal bebas dengan menggunakan N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) sebagai akselerator, ammonium peroxodisulfate (APS) sebagai inisiator, dan N,N'-methylenebisacrylamide (MBAA) sebagai cross-linker dengan konsentrasi 10 mmol/L dan 30 mmol/L. Untuk mengetahui keberhasilan sintesa gel dilakukan uji FTIR. Larutan $Zn(NO_3)_2$ digunakan untuk menguji performa dari gel antara lain adsorpsi terhadap ion logam berat serta hubungannya dengan swelling degree. Selain itu semakin tinggi jumlah ion yang teradsorpsi akan mengakibatkan naiknya nilai swelling degree.

Kata kunci: Adsorpsi, Logam berat, Swelling degree, Thermosensitive, Zwitterionic.

CROSSLINKER CONCENTRATION ON THE PERFORMANCE OF THE THERMOSENSITIVE-BASED ADSORBENT OF NIPAM-CO-DMAAPS GEL

Abstract

Industrial activity that produce heavy metal waste resulted in the water pollution in Indonesia, such as occurred in Jakarta bay. The accumulation of heavy metal within the air and soil can endanger sustainability of ecosystem. A novel technology in heavy metal separation is adsorption with zwitterionic betaine. Adsorption method based on thermosensitive gel particularly zwitterionic betaine has an advantage i.e. able to show ion selectivity. Cation from heavy metal solution will be bonded by negative charge (SO_3^-) and anion will be bonded by positive charge of sulfobetaine (N^+) simultaneously. In this research copolymer gel consist of N-isopropylacrylamide (NIPAM) and N,N'-dimethyl (acrylamide-propyl)ammonium propane sulfonate (DMAAPS) was used as adsorbent. Thermosensitive NIPAM-co-DMAAPS gel is prepared by free radical polymerization reaction of N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) as an accelerator, ammonium peroxodisulfate (APS) as an initiator, and N,N'-methylenebisacrylamide (MBAA) as a cross-linker with concentrations of 10 mmol/L and 30 mmol/L. FTIR test is used to point out the functional group of NIPAM-co-DMAAPS gel. Metal solution $Zn(NO_3)_2$ is

employed to evaluate the performance of the gel i.e., adsorption ability towards the heavy metal ions and the relationship with swelling degree. Furthermore, the higher number of adsorbed ions will result an increase of the swelling degree.

Keywords : Adsorption, Heavy metal, Swelling degree, Thermosensitive.

PENDAHULUAN

Perkembangan industri yang pesat menjadi salah satu penyebab meningkatnya konsentrasi logam di lingkungan, seperti yang terjadi di Teluk Jakarta. Hal ini mengkhawatirkan karena logam berat bersifat tidak terurai dan persisten. Keberadaan logam-logam berat (Cu, Zn, As, Cd, Hg dan Pb) khususnya dalam limbah berupa cairan, merupakan masalah yang harus mendapat perhatian serius, mengingat dalam konsentrasi tertentu dapat memberikan efek toksik dan berbahaya, baik dalam ekosistem perairan maupun kehidupan manusia sekitarnya. Dewasa ini banyak teknologi yang dikembangkan untuk menurunkan kadar logam berat limbah cair industri. Metode konvensional yang umum digunakan dalam pemisahan logam berat limbah cair industri yaitu presipitasi dan netralisasi (Rubio dkk, 2002). Namun metode ini menghasilkan limbah sekunder berupa *sludge* dengan konsentrasi ion logam berat yang tinggi. Selain metode diatas, metode alternatif telah dikembangkan antara lain *Reverse Osmosis* (RO), *Nano Filtration* (NF) yang menggunakan membran sebagai media pemisahan logam berat dengan limbah cair namun kekurangan dari metode ini memerlukan biaya operasional yang tinggi. Penggunaan adsorben yang mengandung ligan seperti *ion-exchange* grup atau *chelating agent* memiliki kelemahan pada saat proses regenerasi resin kation maupun anion karena memerlukan asam kuat dan basa kuat. Proses ini jika tidak ditangani dengan baik akan menimbulkan pencemaran lingkungan akibat *secondary waste* berupa asam/basa kuat tersebut (Qdais, 2004). Oleh karena itu, metode adsorpsi dengan menggunakan *thermosensitive* gel khususnya *zwitterionic betaine* lebih menjanjikan dalam mengatasi permasalahan diatas karena menunjukkan selektivitas ion akibat interaksi antara ion dan muatan positif dan negatif yang terletak di perulangan unit yang sama pada *sulfobetaine* (Neagu, 2010). *Zwitterionic betaine* mampu mengikat secara simultan baik anion maupun kation pada limbah cairan (*simultaneous adsorption*) (Ningrum, 2014).

Poly(N-isopropylacrylamide) [poli(NIPAM)] adalah salah satu contoh *thermosensitive* polimer dengan suhu *Low Critical Solution Temperature* (LCST) sekitar 32 °C (Hirokawa dkk, 1984). NIPAM

mengalami *swelling* pada suhu rendah dan *shrinking* pada suhu tinggi karena transisinya dari sifat hidrofilik ke hidrofobik dan memiliki muatan netral (Liu dkk, 2010).

Ningrum dkk (2014) melakukan penelitian tentang hubungan antara properti adsorpsi ion dan *swelling* pada *sulfobetaine* gel. Pada konsentrasi polimer dalam gel lebih tinggi dari 180 g/l gel pada *swelling degree* yang rendah jumlah ion Zn^{2+} yang teradsorpsi tidak mengalami perubahan. Sebaliknya, apabila konsentrasi polimer dalam gel kurang 180 g/l pada *swelling degree* yang tinggi jumlah ion Zn^{2+} yang teradsorpsi menurun. Namun pada gel yang memiliki *swelling degree* yang sama, jumlah ion Zn^{2+} yang teradsorpsi akan meningkat seiring kenaikan konsentrasi dari larutan $Zn(NO_3)_2$. Febryanita dan Firdaus (2016) melakukan penelitian mengenai pengaruh konsentrasi monomer terhadap property adsorpsi dan desorpsi *thermosensitive* NIPAM-co-DMAAPS gel. Dalam penelitian ini menggunakan variasi perbandingan konsentrasi monomer NIPAM:DMAAPS yaitu 8:2, 8:5, 1:5, dan 9:1 dengan variasi suhu saat adsorpsi dan desorpsi yaitu 10 °C, 30 °C, 50 °C, dan 70 °C dengan menggunakan larutan $Zn(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ dan $Cu(NO_3)_2$. Dari penelitian yang telah dilakukan diperoleh adsorpsi terbaik terjadi pada gel dengan konsentrasi monomer 9:1. Akan tetapi pada hasil uji desorpsi didapatkan nilai desorpsi yang rendah pada suhu operasi tinggi.

METODE PENELITIAN

Pembuatan Kopolimer Gel NIPAM-co-DMAAPS

Kopolimer gel NIPAM-co-DMAAPS dibuat melalui reaksi polimerisasi radikal bebas dengan menggunakan *ammonium peroxodisulfate* (APS) sebagai inisiator dan *N,N,N',N'-tetramethylenediamine* (TEMED) sebagai akselerator. Perbandingan NIPAM dan DMAAPS yaitu 8:2 dengan total 1000 mmol/L. NIPAM, DMAAPS, *N,N'-methylenebisacrylamide* (MBAA) dengan konsentrasi 10 dan 30 mmol/L, dan TEMED (10 mmol/L) dilarutkan dengan *distilled water* dalam labu ukur 100 ml (larutan A). Larutan A dimasukkan ke dalam labu leher empat dengan suhu 10°C dan dilakukan *purging* menggunakan gas N_2 dengan laju alir (500 mL/min). Setelah itu diaduk

selama 10 menit. Persiapkan larutan B yaitu APS 2 mmol/L dalam 20 mL *distilled water*. Masukkan larutan B ke dalam labu leher empat *purging* dengan gas N₂, kemudian tunggu selama 30 menit. Campurkan kedua larutan A dan larutan B dengan *stirrer* dan tetap mem-*purging* dengan gas N₂. Menunggu 15 detik hingga tercampur sempurna. Menarik *holder glass silinder* dan naikan kecepatan *stirrer*. Dalam 5 menit kopolimer gel terbentuk, dan reaksi polimerisasi berlangsung selama 6 jam sambil di-*purging* menggunakan N₂. Silinder gel dipotong dengan ukuran 2 x 2 mm, dan memotong kasar gel untuk percobaan adsorpsi. Gel dicuci dengan *distilled water* selama 7 hari dengan mengganti *distilled water* setiap hari. Gel dikeringkan pada kertas teflon untuk selanjutnya digunakan dalam uji adsorpsi, desorpsi, dan *swelling degree*.

Uji Adsorpsi

Larutan yang digunakan pada proses adsorpsi adalah Zn(NO₃)₂. Satu gram kopolimer gel ditambahkan ke dalam gelas botol yang berisi 20 mL larutan Zn(NO₃)₂ dengan konsentrasi 10 mmol/L. Gelas botol kemudian diletakkan di dalam *waterbath* yang disertai pengadukan selama 12 jam pada suhu yang diinginkan (10, 30, 50, 70°C) untuk mencapai kondisi adsorpsi *equilibrium*. Untuk menghitung konsentrasi kation maupun anion di dalam larutan setelah proses adsorpsi dan desorpsi, gel dipisahkan dari larutan dengan *centrifuge* selama 10 menit. Kemudian gel difiltrasi dengan *syringe filter*. Untuk uji desorpsi dilakukan dengan memasukkan gel hasil adsorpsi yang sudah dikeringkan sebelumnya ke dalam larutan yaitu Zn(NO₃)₂ dan dilanjutkan dengan pengadukan selama 12 jam pada suhu tetap, sehingga didapatkan larutan akhir dengan metode yang sama pada eksperimen adsorpsi. Jumlah ion yang teradsorpsi ke dalam gel dihitung dari konsentrasi ion sebelum dan sesudah proses adsorpsi dengan menggunakan persamaan dibawah ini,

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1)$$

Sementara untuk menghitung jumlah ion yang terdesorpsi ke dalam *distilled water* menggunakan persamaan dibawah ini,

$$Q = \frac{(C - C_0)V}{m} \quad (2)$$

Dimana Q adalah jumlah kation atau anion yang teradsorpsi atau yang terdesorpsi, C_0 adalah konsentrasi dari ion dalam larutan sebelum proses adsorpsi atau desorpsi, C adalah konsentrasi dari ion dalam larutan setelah proses adsorpsi atau desorpsi, V adalah volume

larutan, and m adalah berat *dry gel* (≥ 90 mesh). Konsentrasi ion ditentukan dengan menggunakan analisa *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS).

Uji Swelling Degree

Swelling degree (SD) dilakukan dengan memasukkan silinder gel yang diameternya telah diukur dengan *milimeter block* dan dibiarkan selama 12 jam untuk mengembang dan mencapai *equilibrium swelling*. Kemudian diameter gel diukur kembali dengan menggunakan *milimeter block*. Suhu larutan untuk penelitian ini adalah pada suhu 10 °C, 30 °C, 50 °C dan 70 °C. *Swelling degree* dihitung menggunakan persamaan berikut

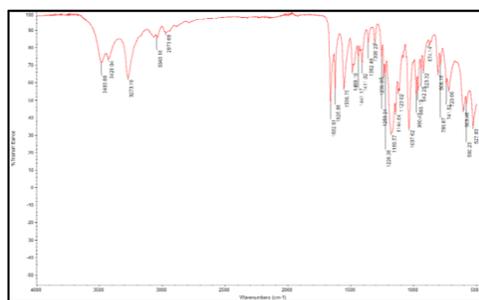
$$\text{Swelling Degree} = \frac{d_{\text{swell}}^3}{d_{\text{dry}}^3} \quad (3)$$

Dimana d_{swell} menunjukkan diameter gel yang telah mencapai *equilibrium swelling* pada suhu tertentu (*diameter of swollen gel*) sedangkan d_{dry} menunjukkan diameter gel kering (*dry gel*).

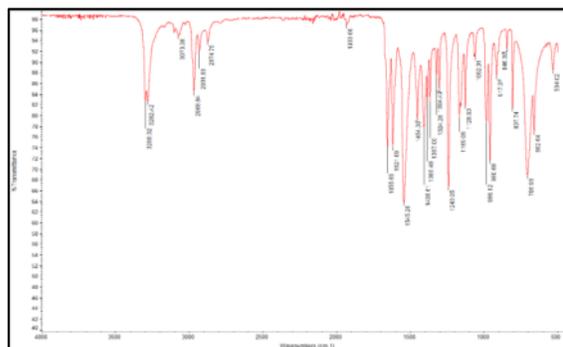
HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Analisa Fourier Transform Infra Red (FTIR)

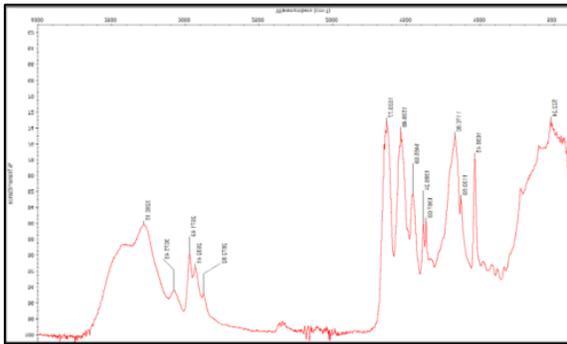
a) DMAAPS



b) NIPAM



c)NIPAM-co-DMAAPS



Gambar 1. Spektrum infra merah: (a) *N,N'*-dimethyl(acrylamidopropyl)ammonium propane sulfonate (DMAAPS); (b) *N*-isopropylacrylamide (NIPAM); (c) NIPAM-co-DMAAPS gel

Gambar 1(a) menunjukkan hasil uji FTIR pada DMAAPS, Gambar 1(b) menunjukkan hasil uji FTIR pada NIPAM dan Gambar 1(c) menunjukkan hasil uji FTIR pada NIPAM-co-DMAAPS gel. Hasil uji FTIR pada DMAAPS panjang gelombang 3273,19 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan N-H. Ikatan C-H ditunjukkan pada panjang gelombang infra merah sebesar 2973,63 cm⁻¹. Sedangkan pada panjang gelombang 1662,61 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C=O. Ikatan S=O ditunjukkan pada panjang gelombang sebesar 1226,06 cm⁻¹. Panjang gelombang sebesar 1180,57 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C-N. Ikatan vinil (CH₂=CH) dapat dilihat pada panjang gelombang 980,47 cm⁻¹.

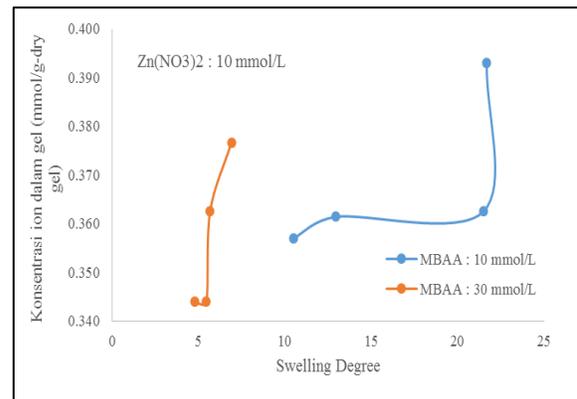
Hasil analisa *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) dari pemurnian NIPAM dengan menggunakan metode rekristalisasi (Tauer, 2009). NIPAM memiliki ikatan N-H, C-H, C=O, -C(CH₃)₂, CH₂=CH, C-C, dan C-N yang jelas terlihat pada Gambar 1(b). Pada panjang gelombang 3280,15 cm⁻¹ menunjukkan ikatan N-H. Ikatan C-H ditunjukkan pada daerah panjang gelombang 2968,84 cm⁻¹. Sedangkan pada panjang gelombang 1655,69 cm⁻¹ menunjukkan ikatan C=O. Ikatan -C(CH₃)₂ terlihat pada panjang gelombang 1385,48 cm⁻¹. Pada panjang gelombang 1243,05 cm⁻¹ terdapat ikatan C-C. Untuk ikatan C-N dapat dilihat pada panjang gelombang 1169,06 cm⁻¹. Dan pada panjang gelombang 960,68 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan vinil (CH₂=CH).

NIPAM-co-DMAAPS gel terbentuk melalui reaksi polimerisasi radikal bebas. Gambar 1(c) menunjukkan hasil analisa spektrofotometri sinar infra merah dari NIPAM-co-DMAAPS gel dengan konsentrasi NIPAM 800 mmol/L dan DMAAPS sebesar 200 mmol/L. Ikatan N-H ditunjukkan pada panjang gelombang

3281,77 cm⁻¹. Pada panjang gelombang mencapai titik 1633,77 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C=O. Ikatan C-N bisa dilihat pada panjang gelombang 1170,80cm⁻¹. Sedangkan ikatan S=O ditunjukkan pada panjang gelombang 1330,50 cm⁻¹.

Perbedaan gugus fungsi masing-masing penyusun monomer maupun kopolimer gel terlihat pada keberadaan gugus vinil CH₂=CH yang akan menentukan keberhasilan dari reaksi kopolimer tersebut. Ikatan vinil (CH₂=CH) terletak pada rentang panjang gelombang antara 950 sampai 1000 cm⁻¹. Pada NIPAM ikatan vinil (CH₂=CH) terlihat pada panjang gelombang 960,68 cm⁻¹. Pada DMAAPS, ikatan vinil (CH₂=CH) juga terlihat pada panjang gelombang 980,47 cm⁻¹. Namun pada hasil analisa FTIR dari NIPAM-co-DMAAPS gel tidak terdapat *peak* yang menunjukkan ikatan CH₂=CH. Hal ini mengindikasikan keberhasilan reaksi kopolimerisasi antara NIPAM dan DMAAPS dalam membentuk NIPAM-co-DMAAPS gel.

Hubungan *Swelling Degree* dengan Kemampuan Adsorpsi Gel



Gambar 2. Hubungan antara swelling degree dengan adsorpsi NIPAM-co-DMAAPS gel.

Adsorpsi dilakukan pada suhu 10, 30, 50 dan 70 °C dengan variasi konsentrasi *cross-linker* (MBAA) 10 dan 30 mmol/L. Gambar 2 menunjukkan hubungan antara swelling degree dengan kemampuan adsorpsi. Nilai *swelling degree* berbanding lurus dengan kemampuan adsorpsi. Semakin tinggi kemampuan adsorpsi maka nilai *swelling degree* pun akan semakin tinggi. Namun pada konsentrasi MBAA 10 mmol/L kenaikan nilai *swelling degree* tidak signifikan, tidak seperti kenaikan kemampuan adsorpsi yang cukup signifikan. Hal ini berbanding terbalik dengan gel pada konsentrasi MBAA 30 mmol/L. Penyebabnya yaitu konsentrasi *cross-linker* yang tinggi dapat menyebabkan penurunan kemampuan gel untuk mengembang.

Hal ini karena *cross-linker* yang digunakan tidak bersifat *thermosensitive*.

SIMPULAN

Merujuk pada hasil uji FTIR, sintesa kopolimer gel NIPAM-co-DMAAPS yang dilakukan berhasil karena gugus vinil tidak terdeteksi. Semakin tinggi kemampuan adsorpsi maka nilai *swelling degree* pun akan semakin tinggi. Pada konsentrasi *cross-linker* 30 mmol/L, konsentrasi ion yang teradsorpsi meningkat secara signifikan namun nilai *swelling degree* memiliki kenaikan yang sedikit. Hal ini berbanding terbalik pada konsentrasi *cross-linker* 10 mmol/L.

UCAPAN TERIMA KASIH

Dana pada penelitian ini didukung oleh “Hibah Pasca Doktor” (Nomor: 010/SP2H/LT/DRPM/IV/2017) untuk tujuh bulan berturut-turut dari Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi (Kemendikristekdikti).

DAFTAR PUSTAKA

- Febryanita, Renna dan Muhammad Sa’i Firdaus. 2017. “Pemanfaatan *thermosensitive* NIPAM-co-DMAAPS Gel sebagai alternatif reversible adsorben ion logam berat”. *Skripsi*. Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
- Hirokawa Y dan Toyochi Tanaka. 1984. “*Volume phase transition in a nonionic gel*”. *J.Chem.Phys.* Vol 81, hal 71-73
- Liu J, Ma Y, Xu T, Shao G. 2010. “*Preparation of zwitterionic hybrid polymer and its application*”
- Ningrum EO, Murakami Y, Ohfuka Y, Gotoh T, Sakohara S. 2014. “*Investigation of ion adsorption properties of sulfobetaine gel and relationship with its swelling behavior*”. *Polymer*. Vol.55, hal 5189–97.
- Qdais HA, Moussa H. 2004. “*Removal of heavy metal from wastewater by membrane processes: a comparative study*”. *Desalation* Vol. 164, hal 105-110.
- Rubio J, Sauza ML, Smith RW. 2002. “*Overview of flotation as a wastewater treatment technique*”. *Minerals Engineering*. Vol.15, hal 135-155.
- Tauer, K., Gau, D., Schulze, S., Völkel, A., Dimova, R.. 2009. “*Thermal property changes of poly(N-isopropylacrylamide) microgel particles and block copolymers*”. *Colloid Polym Sci*. Vol 287, hal 299–312