

DOI: doi.org/10.21009/03.SNF2018.02.PA.01

ABSORBAN ION LOGAM CU (II) BERBASIS HIDROGEL SUPERABSORBAN CMC–G–PKA/NAALG DENGAN TEKNIK IRADIASI SINAR GAMMA

Permono Adi Putro¹, Ahmad Sofyan Sulaeman^{1, b)}, Erizal², Imas Ratna Ermawati¹

¹*Program Studi Pendidikan Fisika, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, UHAMKA, Jakarta, Indonesia.*

²*Pusat Aplikasi Isotop dan Radiasi (PAIR)–Badan Tenaga Nuklir Nasional (BATAN), Kawasan Nuklir Ps. Jumat, Jakarta, Indonesia*

Email: ^{b)}ahmadsofyansulaeman@gmail.com

Abstrak

Hidrogel Superabsorban (HSA) CMC-g-PKA/NaAlg telah disintesis menggunakan iradiasi sinar gamma sebagai *crosslinker* dengan dosis 10 kGy. HSA disintesis dengan variasi massa CMC, yaitu 1,0 g, 1,5 g, 2,0 g, dan 2,5 g. Kemampuan HSA dalam menyerap ion logam Cu (II) telah dipelajari menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Pengujian dilakukan dengan variasi konsentrasi ion logam Cu (II) yaitu, 1%, 2%, 3%, 4%, dan 5% selama 30 menit. Nilai absorbansi pada ion logam Cu (II) meningkat seiring dengan peningkatan massa CMC. Nilai absorbansi terbesar, yaitu 74% pada massa CMC 2,5 g. Pengujian FTIR mencirikan adanya interaksi antara gugus (OH) hidroksil, (NH₂) amina, dan karboksilat (COOH), terhadap ion logam Cu (II) pada bilangan gelombang 3653,18 1/cm, 1442,75 1/cm, dan 1587,42 1/cm.

Kata-kata kunci: HSA, Absorbansi, ion logam Cu (II), UV-Vis, FTIR

Abstract

Hydrogel Superabsorbent (HSA) CMC-g-PKA/NaAlg has been synthesized using gamma-ray irradiation as a 10 kGy crosslinker. HSA is synthesized with CMC mass variations, i.e. 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g. HSA's ability to absorb Cu (II) metal ions has been studied using the UV-Vis spectrophotometer. The test was performed with variation of Cu (II) ion concentration i.e. 1%, 2%, 3%, 4%, and 5% for 30 minutes. The absorbance value of Cu (II) metal ions increases with increasing mass of CMC. The largest absorbance value, i.e., 74% in CMC mass 2.5 g. The FTIR test characterizes the interaction of hydroxyl (OH), amine (NH₂), and Carboxylic (COOH), groups to Cu-(II) metal ions in wave number 3653,18 1/cm, 1442,75 1/cm, and 1587,42 1/cm.

Keywords: HSA, Absorbance, Cu (II) metal ions, UV-Vis, FTIR.

PENDAHULUAN

Salah satu polutan yang mendapat banyak perhatian adalah polutan logam-logam yang dihasilkan dari alam dan aktivitas manusia seperti, aktivitas industri dalam skala besar ataupun kecil seiring berkembangnya penggunaan bahan industri yang menghasilkan limbah cair mengandung residu organik dan anorganik [1]. Keberadaannya dilingkungan merupakan masalah yang perlu mendapat perhatian serius, karena dapat memberikan efek toksik yang berbahaya bagi kehidupan manusia, binatang dan tumbuhan seperti, kematian atau mengalami perubahan lingkungan pada konsentrasi tinggi bahkan pada konsentrasi rendah sekalipun [2–4].

Logam berat yang berbahaya bagi lingkungan khususnya dilingkungan perairan salah satunya yaitu ion logam Cu (II). Ion Logam Cu (II) dapat memasuki lingkungan melalui jalur alamiah dan non alamiah. Pada jalur alamiah, logam mengalami siklus perputaran dari kerak bumi, ke dalam air, mengendap dan akhirnya kembali ke dalam kerak bumi [5], misalnya melalui peristiwa erosi atau pengikisan batuan mineral dan persenyawaan Cu (II) di atmosfer yang turun melalui hujan [4]. Ion logam Cu (II) tidak dapat dihancurkan oleh mikroorganisme dan dapat terakumulasi dalam tubuh manusia [6]. Dalam dosis tinggi dapat menyebabkan gejala *Glycemic Index* (GI), ginjal, hati, muntaber, anemia, koma, dan kematian. Keberadaannya dilingkungan dapat menimbulkan rasa kesat, warna, korosi pada baja [7], sambungan dan peralatan dapur [8] serta dilingkungan perairan, akan menyebabkan ikan mengalami penyakit, kelainan syaraf, cacat, dan lain-lain [9]. Hingga saat ini upaya untuk menanggulangi polutan logam Cu (II) umumnya dapat dilakukan dengan proses absorpsi, pertukaran ion, pemisahan dengan membran, dan pengendapan menggunakan material organik maupun anorganik berbasis absorban seperti, lignin [10], *Cobalt ferrite* [11], HSA [12], *Tricalcium phosphate* [6], dan lain-lain.

Absorban ion logam Cu (II) berbasis HSA lebih diunggulkan, karena memiliki beberapa sifat seperti cepat menyerap cairan, kapasitas penyerapan tinggi, tidak beracun, fleksibel, berkekuatan mekanis yang baik, dan tahan terhadap bahan kimia agresif dan suhu tinggi [13]. Selain itu, pengembangan superabsorban multi-komponen yang berasal dari polimer alam dan aditif ramah lingkungan memunculkan minat yang besar karena menguntungkan dalam segi komersial dan lingkungan serta sangat dihargai sebagai material yang berpotensi untuk menghijaukan dunia pada abad 21 [14]. Hidrogel dapat disintesis menggunakan beberapa bahan baku seperti, asam akrilat (AAc) [15], *Carboxymethyl cellulose* (CMC) [16], Sodium Alginat (NaAlg) [17].

AAc dapat digunakan untuk sintesis HSA karena merupakan monomer hidrofilik yang dalam bentuk ioniknya (-COO⁻) memiliki sifat afinitas yang besar terhadap air [18]. Hidrogel berbasis asam akrilat menunjukkan sifat khusus dengan adanya asam karboksilat sebagai gugus samping anion dalam jaringannya. keberadaan gugus anion dalam asam akrilat dapat dilakukan dengan netralisasi gugus asam dalam fase cair (biasanya dengan natrium atau larutan kalium hidroksida), dan diikuti dengan pengikatan silang untuk polimerisasi [19].

Poli (kalium akrilat) merupakan polimer polielektrolit yang dapat membentuk ion ketika berada dilingkungan berair yang menyebabkan terjadinya pembengkakan dengan volume yang cukup besar, karena adanya ikatan hidrogen atau pembentukan ikatan kovalen. Selain menyerap air, PKA dapat menyerap ion logam Cu (II) [20] yang dipengaruhi oleh pelepasan ion kalium dari hasil kopolimerisasi antara KOH dan asam akrilat [21]. Sifat yang dimiliki PKA sangat menguntungkan untuk sintesis HSA, sebab PKA tidak beracun dan sangat sensitif terhadap perubahan suhu dan pH. Studi baru tentang HSA berbasis PKA menunjukkan karakteristik mekanik dan fisik yang baik seperti elongasi, regangan, ketahanan tegang [22].

CMC merupakan turunan selulosa yang dapat mereka dapat memberikan karakter biodegradable ketika dicampur dengan bahan lain dan tingginya kekakuan yang dapat meningkatkan sifat fisik HSA [23]. HSA berbasis CMC memiliki kesetimbangan serapan dan tingkat pembengkakan yang tinggi di dalam air dan larutan garam. Selain itu, HSA ini merupakan pilihan tepat untuk menyerap ion logam Cu (II) karena dapat berikatan dengan gugus karboksil yang terkandung dalam CMC [12,24].

NaAlg dikenal sebagai senyawa turunan polisakarida yang terdiri dari sejumlah besar gugus hidroksil bebas (OH) dan karboksil (COOH) polimer linier yang dapat membentuk gel dalam kondisi tertentu. Bahan ini memiliki kemampuan menstabilkan sifat, viskositas tinggi dalam larutan berair,

hidrofilik dan biokompatibel serta unggul dari segi ekonomis [14,25,26]. Sifat fisiko-kimia dari NaAlg hampir didominasi oleh kelompok (OH dan COO⁻) [14] di mana kandungan tersebut dapat bereaksi dengan ion logam Cu (II).

Berdasarkan beberapa informasi yang telah diperoleh, HSA CMC-g-PKA-NaAlg yang disintesis menggunakan iradiasi sinar gamma memiliki kelebihan dalam meningkatkan proses gelasi, lebih mudah dibuat, memiliki kekuatan mekanik yang baik [16], dan mampu menyerap ion logam Cu (II) dalam jumlah besar untuk mempertahankan ion logam Cu (II) yang terserap dengan cara mengubah larutan ion logam Cu (II) menjadi endapan [8].

METODE PENELITIAN

Proses absorpsi ion logam Cu (II) dilakukan dengan cara melarutkan serbuk HSA CMC-g-PKA/NaAlg ke dalam larutan ion logam Cu (II). kemudian sisa larutan dianalisis menggunakan UV-Vis untuk mengetahui perubahan nilai absorbansi setelah diberi perlakuan menggunakan HSA. Sebelum dilarutkan dalam larutan ion logam Cu (II) HSA dikarakterisasi FTIR untuk mengetahui gugus fungsi yang memiliki peran dalam proses absorpsi ion logam Cu (II). Data yang diperoleh dari absorban ion logam Cu (II) dan analisis FTIR dalam bentuk notepad di plot menggunakan software **gnuplot 4.6**.

HSA CMC-g-PKA-NaAlg yang disintesis menggunakan iradiasi sinar gamma, *aquadest*, Tembaga (II) sulfat hidrat (CuSO₄.5H₂O) (merck), Spektrofotometer UV-Vis Genesis 2, Amerika, *Fourier Transform Infra Red* (FTIR Shimadzu Prestige-21), Japan sebagai bahan dan alat yang digunakan dalam penelitian ini.

Pembuatan larutan ion logam dilakukan dengan variasi konsentrasi 1%, 2%, 3%, 4%, dan 5% dalam 100 mL *aquadest*, selanjutnya diuji menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Kemudian sebanyak 0.1 g HSA dilarutkan ke dalam larutan ion logam Cu (II), masing-masing HSA dengan massa CMC berbeda (1 g, 1.5 g, 2.0 g, dan 2.5 g) dilarutkan pada larutan ion logam Cu (II) dengan konsentrasi yang berbeda pula. Selanjutnya HSA yang telah dilarutkan diaduk menggunakan *Magnetic stirrer* selama 30 menit. Setelah itu, HSA disaring dan larutan yang tersisa diukur kembali menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Pengukuran kemampuan absorpsi HSA terhadap ion logam Cu (II) memenuhi persamaan (1) dan (2) sebagai berikut [18]:

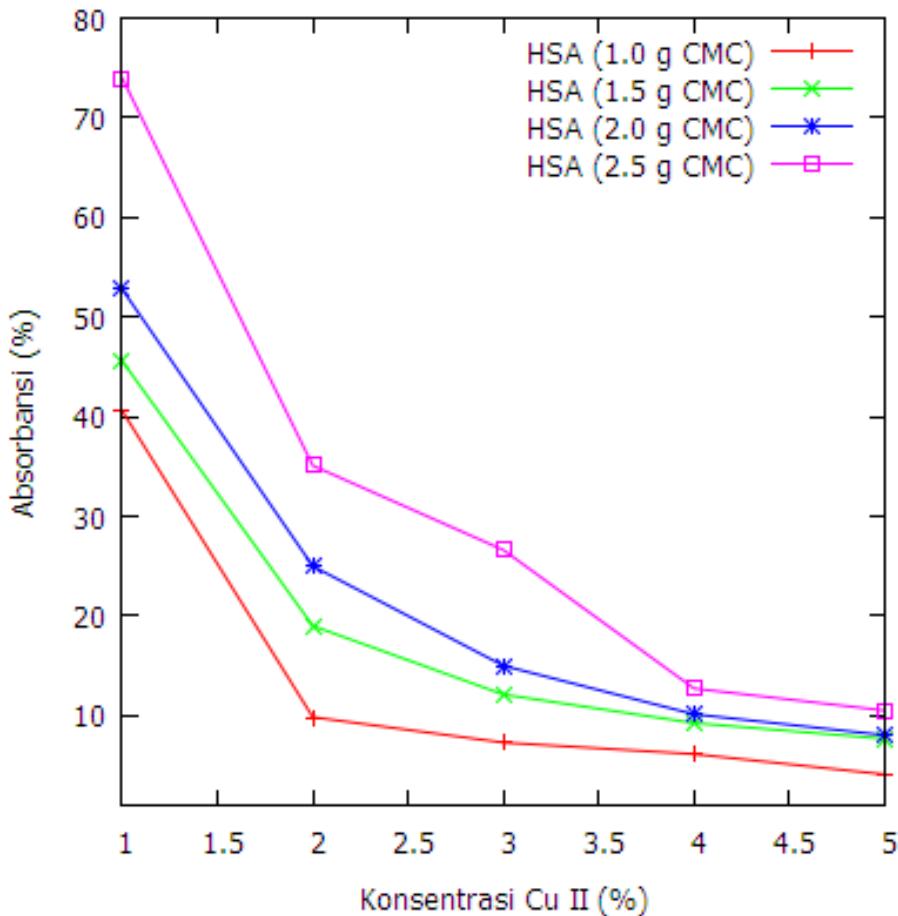
$$X(\%) = \frac{A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Ion yang Terserap} = (100 - X)\% \quad (2)$$

Di mana X adalah ion logam Cu (II) yang tersisa dalam larutan, A_t adalah nilai absorbansi dari larutan ion logam setelah absorpsi, dan A_0 nilai absorbansi larutan ion logam awal (sebelum absorpsi). Sebagai pendukung dalam analisa serapan ion logam Cu (II), FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam HSA dengan rentang panjang gelombang 4000 cm⁻¹ – 400 cm⁻¹.

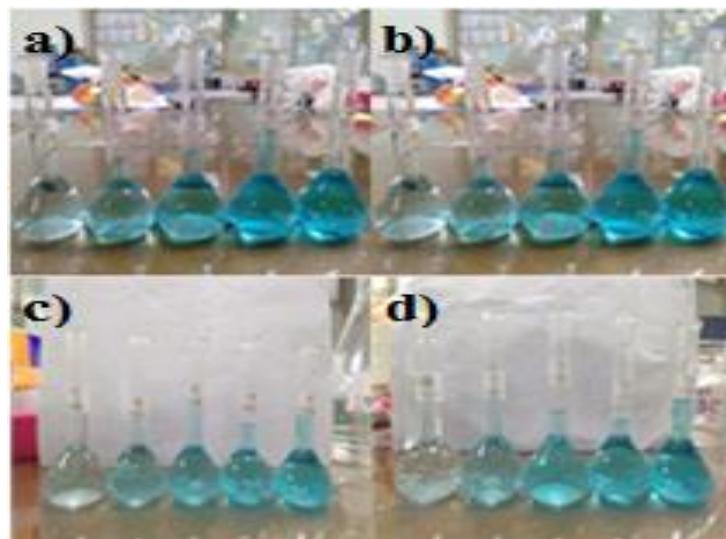
HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan hasil pengujian menggunakan spektrofotometer UV-Vis, kemampuan HSA dalam mengabsorpsi ion logam Cu (II) ditunjukkan pada GAMBAR 1.



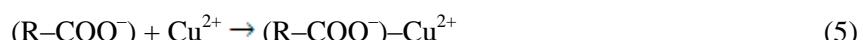
GAMBAR 1. Kurva serapan ion logam Cu (II)

Peningkatan serapan ion logam Cu (II) yang signifikan seiring meningkatnya massa CMC dalam HSA yang dapat dilihat pada GAMBAR 1. Konsentrasi CMC yang lebih tinggi memberikan kekuatan yang penting untuk mengatasi semua resistensi transfer massa polutan antara fase air dan padat, sehingga meningkatkan penyerapan ion logam Cu (II). Pengurangan kandungan Ion logam Cu (II) dilakukan dengan cara diserap kemudian diendapkan oleh HSA [9]. Serapan logam tertinggi terdapat pada HSA dengan berat CMC 2.5 g yakni 74% dari 1% ion logam Cu (II) yang terkandung dalam larutan. Hal ini menunjukkan kapasitas serapan disekitar HSA yang tersedia lebih besar dari konsentrasi ion logam Cu (II) sebelum kesetimbangan absorpsi-desorpsi tercapai [12]. Dengan demikian, konsentrasi ion logam Cu (II) yang lebih tinggi mengakibatkan kemampuan serapan HSA menurun. Selain itu, serapan ion pada HSA dipengaruhi oleh pelepasan ion kalium dari hasil kopolimerisasi antara KOH dan asam akrilat, peningkatan persentase kelompok karboksil yang dinetralkan oleh KOH akan meningkatkan penyerapan ion logam Cu (II) dan serapan air menurun [21]. hal ini relevan dengan hasil percobaan yang menggunakan NaOH untuk kopolimerisasi asam akrilat [21]. Secara fisik perubahan warna pada larutan ion logam Cu (II) setelah HSA dilarutkan terlihat pada GAMBAR 2.

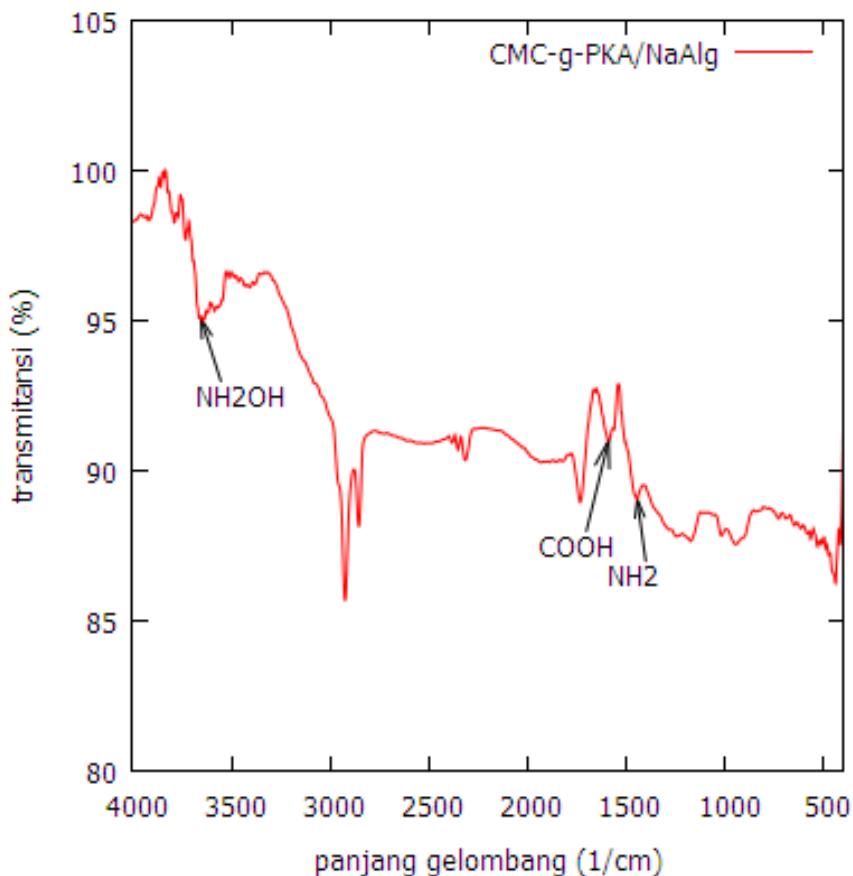


GAMBAR 2. Perubahan fisik larutan ion logam Cu (II) setelah HSA 1.0 g (a); 1.5 g (b); 2.0 g (c); 2.5 g (d) dilarutkan.

Secara kimia, peristiwa ini disebabkan oleh adanya jaringan matriks yang mengandungn gugus karboksilat ($-COOH$), amina ($-ONH_2$) yang dapat bereaksi dengan ion logam Cu(II) [18], karena ion logam Cu (II) memiliki daya tarik kuat untuk mengikat elektron bebas dalam oksigen dari kelompok karboksil [27]. Selain dengan gugus karboksil dan amida, ion logam Cu (II) juga dapat bereaksi dengan gugus hidroksil (OH).



Berdasarkan persamaan (3) – (5) menunjukkan mekanisme reaksi antara gugus-gugus fungsi yang terkandung dalam HSA dengan ion logam Cu (II). Di mana persamaan (3) merupakan reaksi amina dengan ion logam Cu(II), persamaan (4) merupakan reaksi amina dan hidroksil dengan ion logam Cu (II) [28], dan persamaan (5) merupakan reaksi gugus karbosilat dengan ion logam Cu (II) [29]. Hasil karakterisasi menggunakan FTIR mengindikasikan beberapa gugus fungsi yang dapat bereaksi dengan ion logam Cu (II) dalam HSA ditunjukkan pada GAMBAR 3.



GAMBAR 3. Spektrum FTIR HSA

Reaksi gugus karboksilat ($-COOH$) dengan ion logam Cu (II) ditunjukkan pada bilangan gelombang $1587,45\text{ cm}^{-1}$ [30] dan $1442,75$, Puncak ini dikaitkan dengan ($C=O$) peregangan kelompok fungsional karboksamida [31]. Kemudian gugus hidroksil ($O-H$) dan amida ($N-H$) berdasarkan hasil karakterisasi FTIR, gugus tersebut ditunjukkan pada pita $3653,18\text{ cm}^{-1}$ sesuai dengan gugus $O-H$ overlapping dengan $N-H$ [32].

SIMPULAN

HSA CMC-g-PKA/NaAlg memiliki kemampuan menyerap ion logam Cu (II) dengan baik dan mengalami peningkatan dalam menyerap ion logam Cu (II) seiring bertambahnya berat CMC. Hal ini disebabkan oleh besarnya kapasitas serapan yang tersedia dan adanya jaringan matriks yang mengandung gugus fungsi seperti hidroksil, karboksilat, amina, dan karboksamida. HSA ini dapat direkomendasikan untuk digunakan sebagai absorban ion logam Cu (II).

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Pusat Aplikasi Isotop dan Radiasi Badan Teknologi Nuklir Nasional (PAIR BATAN) atas fasilitas serta dukungannya terhadap penelitian yang telah dilaksanakan.

REFERENSI

- [1] D. A. Irawati, B. Hamzah, and N. Rahman, "Pengaruh ion logam Cu (II) terhadap persen ekstraksi ion Pb (II) menggunakan teknik emulsi membran cair," *J. Akad. Kim.*, vol. 5, no. 4, pp. 172–177, 2016.
- [2] P. Sathiyaranayanan and R. J. Karunakaran, "Batch adsorptive removal of copper (II) using carboxymethyl cellulose (CMC), polyethylene glycol (PEG) and montmorillonite (MMT) clay ternary blend," *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 7, no. 4, pp. 1099–1108, 2015.
- [3] A. Lesbani, S. Yusuf, and R. A. M. Melviana, "Karakterisasi kitin dan kitosan dari cangkang kepit bakau (*Scylla Serrata*)," *J. Penelit. Sains*, vol. 14, no. 3 (C), pp. 32–36, 2011.
- [4] W. A. Nugraha, "Kandungan logam berat pada air dan sedimen di perairan socah dan kwanyar kabupaten bangkalan," *J. Kelaut.*, vol. 2, no. 2, pp. 158–164, 2009.
- [5] A. Mu'nisa and Nurham, "Analisis cemaran logam berat tembaga (Cu) pada ikan tembang (*sardinella gibbosa*) yang dipasarkan di makassar," *Bionature*, vol. 11, no. 2, pp. 61–64, 2010.
- [6] S. Chotijah, A. Fadli, and Komalasari, "Kinetika adsorpsi ion logam Cu²⁺ menggunakan tricalcium phosphate sebagai adsorben," *Jom FTEKNIK*, vol. 5, no. 1, pp. 1–5, 2018.
- [7] H. P. Pradityo, "Analisis kegagalan pipa primary separator," Institut Pertanian Bogor, 2012.
- [8] N. I. Said, "Metoda penghilangan logam merkuri di dalam air limbah industri," vol. 6, no. 1, pp. 136–148, 2010.
- [9] N. Priyanto, Dwiyitno, and F. Ariyani, "Kandungan logam berat (Hg , Pb , Cd , dan Cu) pada ikan , air , dan sedimen di waduk Cirata, Jawa Barat," *J. Pascapanen dan Bioteknol. Kelaut. dan Perikan.*, vol. 3, no. 1, pp. 69–78, 2008.
- [10] Lelifajri, "Adsorpsi ion logam Cu (II) menggunakan lignin dari limbah serbuk kayu gergaji," *J. Rekayasa Kim. dan Lingkung.*, vol. 7, no. 3, pp. 126–129, 2010.
- [11] F. A. Nurdila, N. S. Asri, and E. Suharyadi, "Adsorpsi logam tembaga (Cu), besi (Fe), dan nikel (Ni) dalam limbah cair buatan menggunakan nanopartikel cobalt ferrite (CoFe₂O₄)," *J. Fis. Indones.*, vol. XIX, no. 55, pp. 23–27, 2015.
- [12] R. K. Farag, S. M. El-Saeed, and M. E. Abdel-Raouf, "Synthesis and investigation of hydrogel nanoparticles based on natural polymer for removal of lead and copper (II) ions," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 34, pp. 0–11, 2015.
- [13] A. Wesołowska, S. Bednarz, and D. Bogdał, "Study of copper ions adsorption by itaconic-based hydrogels," 2014.
- [14] Erizal, F. Lukitowati, I. Oktaviani, D. R. Barleany, B. Abbas, and Sudirman, "Synthesis and characterization of superabsorbent sodium alginate-g-poly (potassium acrylate) hydrogels prepared by using gamma irradiation," *J. Kim. dan Kemasan*, vol. 39, no. 1, pp. 9–16, 2017.
- [15] F. Askari, S. Nafisi, H. Omidian, and S. A. Hashemi, "Synthesis and characterization of acrylic-based superabsorbents," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 50, no. 10, pp. 1851–1855, 1993.
- [16] T. Fekete, J. Borsa, E. Takács, and L. Wojnárovits, "Synthesis of carboxymethylcellulose/starch superabsorbent hydrogels by gamma-irradiation," *Chem. Cent. J.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–10, 2017.
- [17] T. Yoshimura, M. Matsunaga, and R. Fujioka, "Alginate-based superabsorbent hydrogels composed of carboxylic acid-amine interaction: Preparation and characterization," *E-Polymers*, vol. 9, no. 1, pp. 1618–7229, 2009.
- [18] Erizal, "Sintesis hidrogel superabsorben poli (akrilamida-ko-kalium akrilat) dengan teknik radiasi dan karakterisasinya," *J. Ilmiah Apl. Isot. dan Radiasi*, vol. 6, no. 2, pp. 105–116,

2010.

- [19] Erizal, B. Abbas, S. G. Sukaryo, and D. R. Barleany, “Synthesis and characterization superabsorbent hydrogels of partially neutralized acrylic acid prepared using gamma irradiation; swelling and thermal behavior,” *Indones. J. Chem.*, vol. 15, no. 3, pp. 281–287, 2015.
- [20] H. M. N. El-din, M. F. Abou, and A. W. M. El-naggar, “Metal sorption and swelling characters of acrylic acid and sodium alginate based hydrogels synthesized by gamma irradiation,” *Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 266, no. 11, pp. 2607–2613, 2008.
- [21] Y. Zhang, “Preparation of copolymers of acrylic acid and acrylamide for copper (II) capture from aqueous solutions,” University of Waterloo, 2009.
- [22] A. B. Morales-cepeda, “Hydrogels from poly (acrylic acid)/carboxymethyl cellulose & poly (acrylic acid)/methyl celluloses,” *J. Mater. Online*, vol. 4, pp. 1–9, 2008.
- [23] A. M. Adel and A. M. Nada, “Carboxymethylated cellulose hydrogel; sorption behavior and characterization,” *Nat. Sci.*, vol. 8, no. 8, pp. 244–256, 2010.
- [24] J. Ma, X. Li, and Y. Bao, “Advances in cellulose-based superabsorbent hydrogels,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 73, pp. 59745–59757, 2015.
- [25] A. A. El-naggar, “Radiation synthesis of superabsorbent hydrogels based on carboxymethyl cellulose/sodium alginate for absorbent of heavy metal ions from waste water,” *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, vol. 29, no. 1, pp. 1–12, 2014.
- [26] T. M. Mututuvari and C. D. Tran, “Synergistic adsorption of heavy metal ions and organic pollutants by supramolecular polysaccharide composite materials from cellulose, chitosan and crown ether,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 264, pp. 449–459, 2014.
- [27] S. Yang, S. Fu, H. Liu, Y. Zhou, and X. Li, “Hydrogel beads based on carboxymethyl cellulose for removal heavy metal ions,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 119, pp. 1204–1210, 2010.
- [28] N. Li and R. Bai, “Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 42, pp. 237–247, 2005.
- [29] S. Wang, T. Vincent, C. Faur, and E. Guibal, “Alginate and algal-based beads for the sorption of metal cations : Cu (II) and Pb (II),” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 17, no. 1453, pp. 1–25, 2016.
- [30] S. Hassan *et al.*, “Investigation of copper (Cu^{2+}) adsorption performances and gamma radiation dose effect of polymeric hydrogel,” *AIP Adv.*, vol. 8, no. 025301, pp. 1–9, 2018.
- [31] L. O. Ekebafe, D. E. Ogbeifun, and F. E. Okieimen, “Removal of heavy metals from aqueous media using native cassava starch hydrogel,” *African J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 7, pp. 275–282, 2012.
- [32] M. Zhang *et al.*, “Biomass based hydrogel as an adsorbent for the fast removal of heavy metal ions from aqueous solutions,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 7, pp. 3434–3446, 2017.