



Pengaruh Perubahan Suhu pada Properti Adsorpsi dan Desorpsi *Thermosensitive* NIPAM-co-DMAAPS Gel

Jovanio Bosco Chu Gomes Amaral, Desi Ratnasari, Prida Novarita Trisanti,
Sumarno, Eva Oktavia Ningrum*

*Program Studi Teknik Kimia, FTI, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS), Kampus ITS
Sukolilo, Surabaya 60111

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

Abstract

Adsorbent gels with ability to absorb and desorb ion simultaneously with temperature swing are synthesized by free radical copolymerization reaction of *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) and *N,N*-dimethyl(acrylamidopropyl)ammonium propane sulfonate (DMAAPS). In this study, NIPAM acts as a thermosensitive agent and DMAAPS as an adsorbent agent. The purposes of this research are to investigate the effects of temperature on the swelling, adsorption and desorption behaviors of ion onto thermosensitive NIPAM-co-DMAAPS gel, and to study the relationship between these behaviors. NaNO₃ solution was selected as the target solution and used in swelling, adsorption and desorption test. Swelling test was done by measuring diameter of the cylindrical gel after and before immersion in the NaNO₃ solution for 12 hours. The result revealed that at high temperature, the amount of ion adsorbed onto the gels was low. On the contrary, the gel exhibited a high degree of swelling and high amount of ion desorbed from the gel. Moreover, higher concentration of NaNO₃ solution resulting in the higher value of the swelling degree, adsorption and desorption ability. Based on the relationship between the swelling properties and adsorption properties, it can be concluded that at a lower degree of swelling, the amount of ion adsorbed onto the gels showed a constant value. However, the amount of ion adsorbed decrease with further increasing the swelling degree.

Keywords: thermosensitive, swelling degree, adsorption, desorption.

Pendahuluan

Perkembangan industri di Indonesia yang semakin meningkat, diikuti pula dengan semakin banyaknya limbah padatan maupun cairan yang dihasilkan. Limbah cair, khususnya yang mengandung logam berat dapat merusak ekosistem perairan dan biota-biota di sekitar lokasi industri. Beberapa metode konvensional yang paling umum digunakan dalam pemisahan logam berat dari air limbah hasil industri yaitu presipitasi dan netralisasi (Rubio dkk, 2001). Namun metode ini masih mempunyai kekurangan yaitu dihasilkannya limbah sekunder berupa *sludge* dengan konsentrasi ion logam berat yang tinggi. Selain metode di atas, penggunaan adsorben yang mengandung ligan seperti *ion-exchange* grup atau *chelating* agen telah dikembangkan sebagai metode alternatif, namun kelemahannya pada biaya operasional yang tinggi (Qdais MA dkk, 2004). Selain itu, karena interaksi antara ligan pada adsorben dan ion logam berat sangat kuat, maka diperlukan larutan asam untuk meregenerasi ion tersebut (Bhat MA dkk, 2014), sehingga metode ini menghasilkan limbah asam sebagai hasil sampingnya. Oleh karena itu, metode adsorpsi dengan menggunakan *thermosensitive* gel khususnya yang mengandung *zwitterionic betaine* menjadi alternatif terbaik dalam mengatasi permasalahan di atas karena memiliki gugus anion dan kation pada satu sisi rantai monomer yang sama (Kudaibergenov dkk, 2008) sehingga mampu mengikat baik anion maupun kation pada limbah cairan secara simultan (Ningrum dkk, 2014)

Kajian tentang *sulfobetaine zwitterionic* polimer dan gel telah dilakukan oleh beberapa peneliti sebelumnya, namun sebagian besar hanya menekankan pada sintesa dan properti dari larutan polimer dan gel, contohnya properti *thermosensitive* gel (Dimitrov dkk, 2007) dan *swelling degree* (Crowther dkk, 1998). Di samping itu, penelitian kopolimerisasi NIPAM dengan DMAAPS belum banyak dikembangkan sebelumnya. Selain itu, penelitian terdahulu mengenai *zwitterionik* gel hanya mengevaluasi pada kemampuan gel dalam mengadsorpsi ion saja (Ningrum dkk, 2014). NIPAM gel memiliki keunikan yaitu sifat hidrofilik pada suhu rendah dan hidrofobik pada suhu tinggi di dalam air, sehingga dapat dimanfaatkan sebagai agen pendesorpsi ion dengan perubahan suhu. Oleh karena dalam penelitian lanjutan tentang kopolimer gel khususnya NIPAM-co-DMAAPS gel perlu dilakukan terhadap properti *swelling*, adsorpsi dan desorpsi DMAAPS-co-NIPAM.



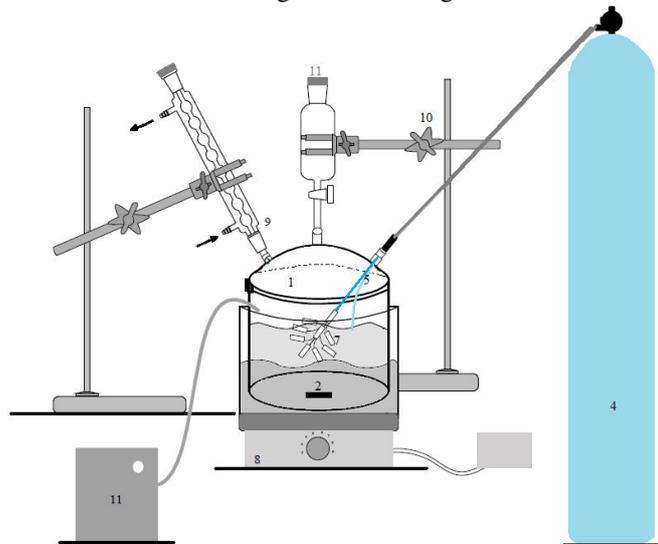
Metode Penelitian

A. Tahap Persiapan Bahan Baku

Sintesis *N-isopropylacrylamide* (NIPAM; KJ Chemicals Co., Ltd., Japan) sebagai monomer primer untuk kopolimer gel dipurifikasi dengan metode rekristalisasi dengan menggunakan *n-hexane*. Untuk *N,N'*-dimethyl-(acrylamidopropyl)ammonium propane sulfonate (DMAAPS) disintesis dengan menggunakan metode yang ditemukan oleh Lee dan Tsai, tahun 1994 melalui reaksi *ring opening* dari *N,N*-dimethylaminopropylacrylamide (DMPAA; KJ Chemicals Co., Ltd., Japan) dan *1,3-propanesultone* (PS; Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japan). Campuran larutan dari PS (75 g) dan *acetonitrile* (75 g) ditambahkan tetes demi tetes kedalam larutan campuran DMPAA (100 g) dan *acetonitrile* (200 g) dengan pengadukan selama 90 menit pada suhu 30°C. Pengadukan dilanjutkan sampai 16 jam, kemudian dicuci dengan *acetone* dan larutan tersebut dibiarkan pada suhu kamar selama 2 hari. Kristal putih yang terbentuk kemudian difiltrasi dan dicuci kembali dengan 500 mL *acetone*, lalu dikeringkan di dalam *vacuum oven* kurang lebih selama 24 jam.

B. Deskripsi Peralatan

Skema alat untuk pembuatan NIPAM-co-DMAAPS gel adalah sebagai berikut :



Gambar 1. Skema Peralatan NIPAM-co-DMAAPS Gel

Keterangan gambar:

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| 1. Reaktor polimerisasi | 7. Glass tube |
| 2. Magnetic stirrer | 8. Stirrer |
| 3. Water bath | 9. Kondensor |
| 4. Tabung N ₂ | 10. Statif dan klem holder |
| 5. N ₂ inlet | 11. Inlet inisiator |
| 6. Gas outlet | |

C. Prosedur Penelitian

NIPAM-co-DMAAPS gel dengan perbandingan konsentrasi 1:9 disintesis melalui reaksi polimerisasi radikal bebas dengan konsentrasi *N,N'*-tetramethylenediamine (TEMED) 10 mmol/L, *ammonium peroxodisulfate* (APS) 2 mmol/L dan *N,N'*-methylenebisacrylamide (MBAA) 30 mmol/L. Pertama-tama NIPAM, DMAAPS, MBAA dan TEMED dilarutkan kedalam *distilled water* hingga volume larutan total mencapai 100 mL. Larutan monomer ini kemudian dituangkan kedalam *separable flask* berleher empat. Larutan di-*purging* selama 10 menit dengan menggunakan nitrogen gas untuk menghilangkan oksigen terlarut, kemudian larutan APS sebanyak 20 mL yang telah di-*purging* sebelumnya ditambahkan kedalam larutan monomer. Reaksi polimerisasi berlangsung selama 6 jam pada suhu 15°C dengan tetap mengalirkan nitrogen gas selama reaksi berlangsung.

D. Tahap uji

Uji hasil penelitian yang dilakukan meliputi *swelling degree*, adsorpsi dan desorpsi.

1. Uji *Swelling degree* (SD)

Swelling degree (SD) dilakukan dengan memasukkan silinder gel kering yang diameternya telah diukur sebelumnya dengan *milimeter block* dalam larutan NaNO_3 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 10°C , 30°C dan 50°C . Larutan yang digunakan adalah NaNO_3 dengan konsentrasi 2,5; 5; 7,5; dan 10 mmol/L. *Swelling degree* gel dihitung menggunakan persamaan (1) berikut:

$$SD = \frac{d_{\text{swell}}^3}{d_{\text{dry}}^3} \quad (1)$$

dimana d_{swell} adalah diameter gel yang telah mencapai *equilibrium swelling* pada suhu tertentu dan d_{dry} adalah diameter dari gel kering.

2. Uji Adsorpsi / Desorpsi

Pada uji adsorpsi, satu gram kopolimer gel ditambahkan ke dalam botol gelas yang berisi 20 mL larutan NaNO_3 dengan konsentrasi yang diinginkan. Botol gelas kemudian diletakkan dalam *waterbath* disertai dengan pengadukan selama 12 jam pada suhu tertentu untuk mencapai kondisi adsorpsi *equilibrium*. Untuk menentukan konsentrasi ion di dalam larutan setelah proses adsorpsi, gel dipisahkan dari larutan dengan *sentrifuge* selama 10 menit. Kemudian gel difiltrasi dengan *syringe filter*. Konsentrasi ion pada larutan dianalisa dengan menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS).

Untuk uji desorpsi dilakukan dengan memasukkan gel hasil adsorpsi yang sudah dikeringkan sebelumnya ke dalam *distilled water* dan dilanjutkan dengan pengadukan selama 12 jam. Kemudian diperoleh larutan yang akan dianalisa dengan metode yang sama pada eksperimen adsorpsi.

Jumlah ion yang teradsorpsi ke dalam gel dihitung dari konsentrasi kation (Na^+) sebelum dan sesudah proses adsorpsi dengan menggunakan persamaan (2) sebagai berikut:

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

Sementara untuk menghitung jumlah ion yang terdesorpsi dari gel menggunakan persamaan (3):

$$Q = \frac{C \times V}{m} \quad (3)$$

dimana Q adalah jumlah ion 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 gel kering (≥ 180 mesh).

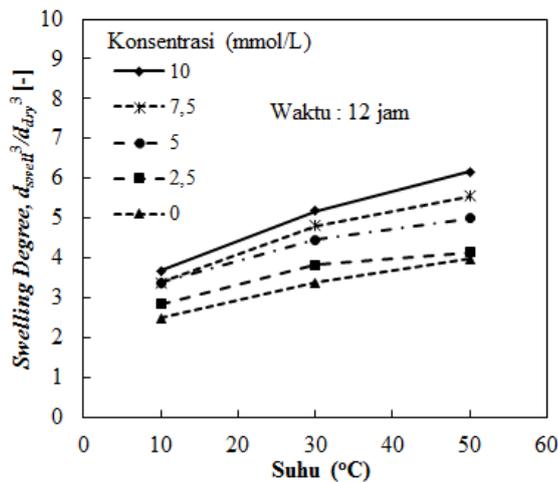
Hasil dan Pembahasan

A. Swelling Degree Kopolimer Gel

Dari Gambar 2 terlihat bahwa *swelling degree* dari NIPAM-co-DMAAPS gel meningkat seiring dengan meningkatnya suhu larutan NaNO_3 . Semakin besar suhu dari larutan NaNO_3 maka semakin besar pula nilai *swelling degree* dari NIPAM-co-DMAAPS gel. Terlihat bahwa nilai terbesar *swelling degree* kopolimer gel pada suhu 50°C dan nilai *swelling degree* terendah terjadi pada suhu 10°C pada berbagai konsentrasi. Hal ini disebabkan pada suhu yang rendah dan konsentrasi *cross-linker* yang cukup besar (30 mmol/L), *electroneutrality* dari *charge groups* berasal dari hasil interaksi pasangan ion *intra-grup* (George, 2001). Sehingga pada suhu rendah ikatan *intra-* atau *inter-chain* pada Na^+ dengan SO_3^- serta N^+ dengan NO_3^- sangat kuat. Selain itu, pada suhu tinggi *thermal motion* akan melemahkan ikatan *intra-group* atau *intra-chain* mengakibatkan *swelling degree* besar akibat berkembangnya jaringan polimer gel (*polymer network*). Sehingga interaksi antara ion dengan *charged group* melemah dan mengurangi adsorpsi ion pada larutannya.

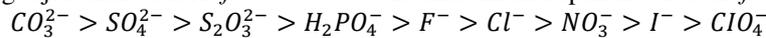
Besarnya *swelling degree* dari NIPAM-co-DMAAPS gel tergantung dari jenis larutan. Jika dibandingkan dengan NIPAM-co-DMAAPS gel maupun DMAAPS gel (Ningrum dkk, 2014) *swelling degree* dari kopolimer gel lebih kecil dibandingkan dengan DMAAPS gel. Hal ini disebabkan oleh sifat dari *thermosensitive* NIPAM pada kopolimer gel yang memiliki hidrofobisitas terhadap perubahan suhu, dimana pada suhu tinggi NIPAM gel akan

mengalami *shrinking* (Crowther dkk, 1998). Oleh karena itu, nilai *swelling degree* dari kopolimer gel lebih kecil jika dibanding dengan DMAAPS gel.



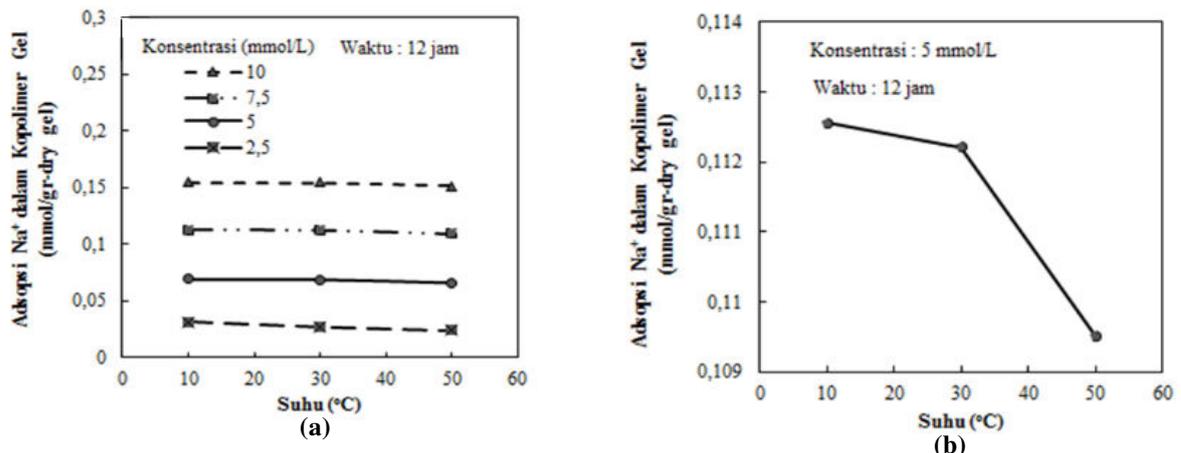
Gambar 2. Pengaruh suhu pada *swelling degree* NIPAM-co-DMAAPS gel pada berbagai konsentrasi NaNO_3

Swelling degree juga berhubungan dengan kemampuan anion untuk berinteraksi dengan *positively charged groups* N^+ dari DMAAPS yang dijelaskan oleh *Hofmeister series*. Berikut ini merupakan daftar *Hofmeister series*:



Spesies disebelah kiri dari *Hofmeister series* disebut sebagai *kosmotropes* (pembentuk struktur air). Anion ini berukuran kecil dan kemampuan hidrasinya tinggi. Sedangkan spesies disebelah kanan *Hofmeister series* disebut *chaotropes* (pemecah struktur air), yang berukuran relatif besar dengan kemampuan hidrasi yang rendah. Untuk eksperimen *swelling degree* kopolimer gel ini dilakukan dalam larutan NaNO_3 . Ion I^- dan NO_3^- termasuk anion *chaotropes* dimana kemampuannya untuk berikatan dengan ion bermuatan pada DMAAPS lebih besar dibandingkan dengan *kosmotrope* yang berarti juga memiliki daya adsorpsi lebih besar daripada *kosmotropes*.

B. Adsorpsi Ion Kopolimer Gel



Gambar 3. Pengaruh suhu pada properti adsorpsi NIPAM-co-DMAAPS gel pada (a) berbagai konsentrasi, (b) konsentrasi 5 mmol/L

Pada **Gambar 3(a)** terlihat bahwa semakin besar suhu, jumlah kation Na^+ yang teradsorpsi juga menurun. Penurunan jumlah kation yang diadsorpsi dari larutan NaNO_3 pada kopolimer gel dengan konsentrasi 5 mmol/L lebih jelas terlihat pada **Gambar 3(b)**. Pada suhu 10°C sampai 30°C , jumlah ion yang teradsorpsi menurun secara perlahan dan menurun drastis pada suhu 50°C . Hal ini diakibatkan pada suhu tinggi *thermal motion* melemahkan interaksi ikatan antara ion-ion Na^+ dan NO_3^- pada larutan NaNO_3 dengan *charged group sulfobetaine* (N^+ dan SO_3^-) dalam kopolimer gel. Dengan melemahnya ikatan tersebut, kemampuan adsorpsi kopolimer menurun sehingga jumlah ion yang teradsorpsi dari larutan NaNO_3 pada NIPAM-co-DMAAPS kecil.



C. Hubungan Adsorpsi terhadap Desorpsi

Hubungan yang terjadi antara adsorpsi ion pada kopolimer gel terhadap desorpsinya terlihat pada **tabel 1**. Terlihat bahwa, jumlah kation Na^+ teradsorpsi semakin menurun dengan meningkatnya suhu tetapi berbanding terbalik dengan desorpsinya, dimana jumlah kation Na^+ terdesorpsi semakin meningkat. Hal ini disebabkan karena pada suhu tinggi *thermal motion* melemahkan interaksi ikatan berpasangan ion-ion Na^+ dan NO_3^- dari N^+ dan SO_3^- pada kopolimer gel. Dengan meningkatnya suhu, ion-ion Na^+ dan NO_3^- yang mengikat *charged group sulfobetaine* (N^+ dan SO_3^-) pada kopolimer gel melemah sehingga ion-ion Na^+ dan NO_3^- dari kopolimer gel masuk ke dalam *distilled water*. *Thermal motion* juga melemahkan ikatan ion-ion berpasangan rantai antara *charged group* dari kopolimer gel dengan Na^+ dan NO_3^- pada larutan NaNO_3 maupun yang terdapat pada kopolimer gel (Ningrum dkk, 2014), sehingga mengurangi ion yang diadsorpsi dari larutan NaNO_3 oleh kopolimer gel pada suhu tinggi.

Tabel 1. Hubungan Adsorpsi dengan Desorpsi

Suhu (°C)	Konsentrasi (mmol/L)	Adsorpsi (mmol/gr-dry gel)	Desorpsi (%)
10	2,5	0,0315	20,24
	5	0,0689	22,32
	7,5	0,1126	20,33
	10	0,1543	19,69
30	2,5	0,027	68,07
	5	0,0686	37,76
	7,5	0,1122	29,76
	10	0,1542	26,52
50	2,5	0,0239	95,77
	5	0,0659	46,11
	7,5	0,1095	41,47
	10	0,1515	49,78

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh maka dapat disimpulkan bahwa:

1. Pada suhu yang tinggi nilai *swelling degree* dari kopolimer gel semakin besar
2. Semakin tinggi suhu semakin sedikit ion Na^+ yang teradsorpsi ke dalam kopolimer gel.
3. Pada suhu yang tinggi semakin banyak ion Na^+ yang terdesorpsi ke dalam *distilled water*.

Daftar Notasi

- d_{swell} = Diameter gel yang telah mencapai *equilibrium swelling* pada suhu tertentu [cm]
 d_{dry} = Diameter gel kering [cm]
 Q = Jumlah ion yang teradsorpsi atau desorpsi [mmol/gr dry gel]
 C_0 = Konsentrasi dari ion dalam larutan sebelum proses adsorpsi atau desorpsi [mmol/Liter]
 C = Konsentrasi dari ion dalam larutan setelah proses adsorpsi atau desorpsi [mmol/Liter]
 V = Volum larutan [Liter]
 m = Berat gel kering [gram]

Daftar Pustaka

- Bhat MA, Mukhtar F, Chisti H, Shah SA.. Removal of heavy metal ions from waste water by using oxalic acid: an alternative method. *International Journal of Latest Research in Science and Technology*. 2014; 3: 61–64.
- Crowther h, Saunders BR, Mears SJ, Cosgrove T, Vincent B, King SM, Yu GE. Poly(NIPAM) microgel particle deswelling : a light scattering and small-angle neutron scattering study. *Colloids and Surface A*. 1998;152: 327-333.
- Dimitrov I, Trzebicka B, dkk. Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities. *Prog. Polym. Sci.* 2007; 32: 1275–1343
- George S., Geogiev, Mincheva Zoia P., Georgieva, Ventsislava. Temperature - Sensitive Polyzwitterionic Gels". 2001; 164; 301–311.
- Kudaibergenov SE. Polyampholytes. In: *Encyclopedia of polymer science and technology*. John Wiley Interscience, New York. 2008.
- Lee WF, Tsai CC.. Aqueous solution properties of poly (trimethyl acrylamido propyl ammonium iodide) [poly (TMAAI)]. *J Appl Polym Sci.* 1994; 52:1447–58.





- Ningrum EO, Murakami Y, Ohfuka Y, Gotoh T, Sakohara S. 2015. Effects of specific anions on the relationship between the ion adsorption. *Polymer*. 2015; 59: 144–154.
- Qdais HA, Moussa H. 2004. Removal of heavy metal from wastewater by membrane processes: a comparative study. *Desalation* 2004; 164: 105–110.
- Rubio J, Sauza ML, Smith RW. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*. 2001; 15: 135–155.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Hendro Risdianto (Balai Besar Pulp dan Kertas)

Notulen : Putri Restu Dewati (UPN "Veteran" Yogyakarta)

- Penanya : Ramli Sitanggang (UPN "Veteran" Yogyakarta)
- Pertanyaan : Apakah polimer sudah diujikan?
- Jawaban : Sudah diujikan di skala laboratorium dan untuk limbah ion logam berat. Saat ini penulis menguji untuk limbah ion Na^+ dan NO_3^-
- .

