

## KINETIKA ADSORPSI AMMONIUM DARI KOPOLIMER SELULOSA JERAMI PADI DENGAN ASAM AKRILAT DAN AKRILAMIDA

W. Yulianti<sup>1\*</sup>, Helmiyati<sup>2</sup>, A. Saefumillah<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Mahasiswa Pascasarjana, Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia

<sup>2</sup>Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia

\*e-mail: wjuans@gmail.com

### ABSTRACT

*Copolymerization of cellulose from rice straw with acrylic acid and acrylamide produce biodegradable superabsorbent Copolymerization was carried out at 65° C under nitrogen atmosphere. Initiator and cross linking agent used were potassium peroxodisulfate and N'N-methylene bis acrylamide. Superabsorbent produced is anionic, that can bind ammonium cation. The kinetics of swelling adsorption was following pseudo second-order equation.*

*Keywords: superabsorbent, rice straw, swelling kinetic*

### ABSTRAK

*Kopolimerisasi selulosa jerami padi dengan asam akrilat dan akrilamida dapat menghasilkan superabsorben yang biodegradable. kopolimerisasi berlangsung pada suhu 65°C dengan dialiri gas nitrogen. Inisiator dan agen pengikat silang yang digunakan adalah kalium peroksodisulfat dan N'N-metilena bis akrilamida. Superbasorben menunjukkan kapasitas adsorpsi ammonium. Kinetika adsorpsi ammonium menunjukkan orde pseudo kedua*

*Kata kunci: superabsorben, jerami padi, kinetika swelling.*

### PENDAHULUAN

Polimer superabsorben atau hidrogel merupakan jaringan tiga dimensi yang terbentuk dari ikat silang polimer hidrofilik. Sifat hidrofilik hidrogel merupakan faktor yang menentukan kemampuan untuk menyerap dan mempertahankan sejumlah besar air sepuluh sampai seribu kali lipat.<sup>1</sup> Penggunaan superabsorben dalam bidang pertanian bertujuan untuk meningkatkan ketersediaan air dalam tanah, mengurangi kecenderungan pemadatan tanah, mencegah erosi, meningkatkan efisiensi pupuk, dan mengikat logam berat.<sup>2</sup>

Akhir-akhir ini diperkenalkan superabsorben kopolimerisasi cangkok monomer vinil ke polimer alam yang dikenal dengan istilah superabsorben komposit, seperti kitosan,<sup>3</sup> pati,<sup>4</sup> selulosa,<sup>5</sup> Montmorillonite.<sup>6</sup> Sejauh ini, sumber daya alam yang paling dieksplorasi secara komersial mengandung selulosa adalah kayu. Penggunaan kayu secara berlebihan akan

berpengaruh pada keseimbangan alam. Produk samping pertanian ampas tebu,<sup>7</sup> sekam padi,<sup>8</sup> rami,<sup>9</sup> menjadi lebih menarik untuk diteliti sebagai alternatif sumber selulosa.

Padi adalah tanaman sereal terbesar di dunia. Sekitar 45% jerami padi dihasilkan sebagai sisa tanaman padi.<sup>10</sup> Berdasarkan data BPS 2012, jerami padi yang dihasilkan di Indonesia adalah 96,54 juta ton. Petani umumnya membakar jerami padi yang berdampak pada pencemaran lingkungan. Berdasarkan Jiang *et al.*,<sup>11</sup> jerami padi mengandung komponen selulosa 35,06%; hemiselulosa 17,98%; lignin 15,28%.

Penelitian tentang penggunaan komposit superabsorben berbasis limbah jerami padi akhir-akhir ini mulai diperhatikan. Purwaningsih *et al.*<sup>12</sup> telah berhasil membuat biopolimer jerami padi. Jerami padi dicangkok menggunakan monomer akrilamida. Inisiator dan agen pengikat silang yang digunakan adalah ammonium persulfat (APS) dan N'-N-metilenabisakrilamida (MBA). Kopolimerisasi dilakukan dalam suasana hampa udara menggunakan aliran gas nitrogen. Kapasitas *swelling* biopolimer yang diperoleh menunjukkan nilai yang rendah yaitu 8,16 g/g. Sehingga perlu dilakukan modifikasi untuk meningkatkan kapasitas *swelling* dan kemampuan untuk mengikat senyawa ionik.

Selulosa hasil isolasi dikopolimerisasi dengan akrilamida dan asam akrilat dalam suasana hampa. Inisiator dan pengikat silang yang digunakan adalah kalium persulfat (KPS) dan MBA. Penambahan asam akrilat bertujuan untuk meningkatkan kapasitas *swelling* dan dapat menyerap senyawa ionik, sehingga untuk kedepannya dapat diaplikasikan dalam dunia pertanian.

## EKSPERIMENTAL

### Alat dan Bahan

Alat yang digunakan adalah peralatan gelas, oven, spektrofotometri sinar tampak, hot plate, *Fourier transform infrared* (FT IR), spektrofotometer visibel. Bahan yang digunakan adalah gas nitrogen, jerami padi, asam akrilat (Merck Co), akrilamida (Merck Co), Kalium Perokso disulfat (Merck Co), N,N, Metilena Bis akrilamida (Sigma aldrich), natrium hidroksida (Merck Co), ammonium klorida (Merck Co), kalium dihidrogen fosfat (Merck Co), asam sulfat (Merck Co), Raksa(II)iodide (Merck Co), kalium iodide (Merck Co).

### Kopolimerisasi selulosa jerami padi

Selulosa 0,35 g dimasukkan ke dalam 15 mL larutan natrium hidroksida 7% dan urea 12% dimasukkan ke dalam reaktor berupa labu leher tiga yang dilengkapi dengan lubang pemasukan sampel, kondensor reflux dan selang nitrogen. Reaktor diletakkan dalam penangas air suhu 65°C. Gas oksigen dihilangkan dari reaktor dengan cara memasukan gas nitrogen kedalam reaktor selama 30 menit. 1,5 mL KPS 2,5% dalam aquades dimasukkan ke dalam reaktor. Campuran 9 mL AA 20% netralisasi 75%, 6 mL AAm 20% dan 1 mL MBA 2,5% dalam aquades dimasukkan ke dalam

reaktor setelah 15 menit, kemudian larutan ditera sampai 35 mL dengan akuades. Proses polimerisasi dijaga selama 2 jam pada suhu 65°C. Gel yang diperoleh dicuci dalam akuades, kemudian dalam etanol dan berikutnya dalam aseton selama 24 jam pada suhu ruang. Gel yang diperoleh dipotong-potong. Kemudian dikeringkan pada suhu 65°C sampai beratnya konstan.

### **Karakterisasi**

Gel yang diperoleh dianalisis gugus fungsinya dengan menggunakan FTIR. Analisis morfologi permukaan dengan SEM.

### **Kapasitas adsorpsi ammonium**

Kinetika adsorpsi di lakukan pada suhu ruang (25°C). Sebanyak 0,1g gel dimasukan ke dalam wadah yang berisi 150 mL Larutan ammonium klorida dan kalium dihidrogen fosfat 100 mg/l. 0,1 Larutan kemudian diukur dengan interval waktu tertentu sampai konsentrasinya tetap. Kesetimbangan kapasitas adsorpsi dihitung berdasarkan persamaan 1,

$$Q_{ad} = \frac{V(C_0 - C_e)}{m_1} \quad 1$$

$Q_{ad}$  merupakan kapasitas adsorpsi (mg/g),  $V$  adalah volume larutan (mL) dan  $m_1$  adalah massa adsorben,  $C_0$  adalah konsentration awal larutan,  $C_e$  adalah konsentration larutan setelah penyerapan.<sup>1</sup>

### **Pengukuran kadar ammonium**

Penentuan kadar ammonium menggunakan pereaksi Nessler. Sebayak 1mL larutan ditambahkan dengan 1 mL pereaksi Nessler kemudian ditera dengan akuades sampai 50 mL. Larutan diukur dengan spektrofotometer visibel pada panjang gelombang 400 nm.<sup>13</sup>

### **Kurva kalibrasi standar**

Ammonium klorida sebanyak 1,91 g dilarutkan kedalam 500 mL labu takar (N= 1000 ppm). Larutan ammonium dengan konsentration 1000 ppm masing-masing diencerkan menjadi 50 ppm di dalam labu takar.

Kurva standar amonium dibuat dengan cara memipet 0,5; 0,75; 1; 1,5; 1,75; 2 mL larutan konsentration 50 ppm. Larutan ditambah dengan tiga perempat akuades, kemudian ditera di dalam 100 mL labutakar. Larutan diukur pada panjang gelombang 400 nm

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Kopolimerisasi selulosa jerami padi dengan asam akrilat dan akrilamida**

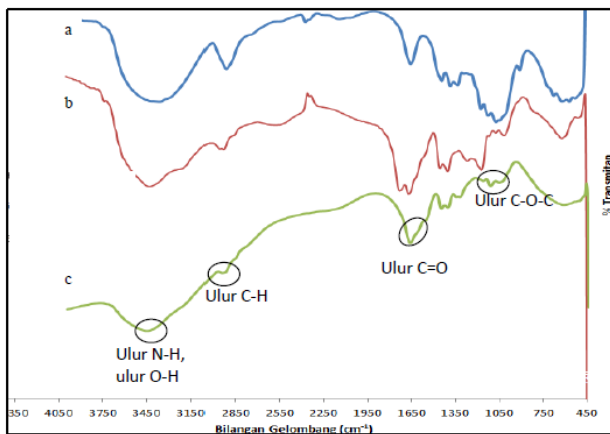
Selulosa dari jerami padi menjadi kerangka utama dalam reaksi pencangkakan. Mekanisme kopolimerisasi asam akrilat dan akrilamida ke dalam selulosa jerami terbagi menjadi tahap inisiasi, propagasi dan

terminasi. Tahap awal reaksi adalah pembentukan radikal kalium persulfat membentuk radikal anion sulfat disebabkan oleh adanya pemanasan Radikal anion sulfat akan terbentuk pada suhu 60°C-65°C.<sup>14</sup> Radikal anion sulfat menyerang hidrogen dari gugus hidroksil yang terikat pada C<sub>6</sub> pada selulosa dan mengambil atom hidrogennya sehingga terbentuk radikal makroselulosa.

Pembentukan makroselulosa merupakan tahap inisiasi kopolimerisasi cangkok dan taut silang karena makroselulosa akan bereaksi dengan monomer membentuk radikal makromolekul lainnya. Tahap propagasi dimulai saat radikal yang terbentuk pada tahap inisiasi bereaksi dengan monomer lainnya membentuk radikal makromolekul. Pada tahap terminasi, radikal makromolekul akan bereaksi dengan radikal makromolekul lainnya dan penaut silang MBA membentuk kopolimer cangkok dan taut silang.

### Karakterisasi selulosa jerami padi dengan asam akrilat dan akrilamida

Spektrum FT IR superabsorben jerami padi disajikan pada Gambar 1 Serapan yang lebar sekitar 3100-3500 cm<sup>-1</sup> pada kopolimer asam akrilat dan akrilamida (Gambar 4b) dan kopolimer selulosa jerami padi dengan asam akrilat dan akrilamida (Gambar 4c) menunjukkan vibrasi ulur N-H dari Akrilamida yang tumpang tindih dengan vibrasi ulur O-H asam akrilat. Serapan 2900 cm<sup>-1</sup> adalah vibrasi ulur C-H. Serapan 1728 cm<sup>-1</sup> menunjukkan uluran C=O pada asam akrilat. Serapan 1666 cm<sup>-1</sup> menunjukkan pergeseran uluran C=O disebabkan superposisi gugus amida pada bilangan gelombang 1659cm<sup>-1</sup> dan gugus C=O dalam COOH pada bilangan gelombang 1718 cm<sup>-1</sup> dan 1617 cm<sup>-1</sup>. Pada bilangan gelombang 1575cm<sup>-1</sup> merupakan serapan karakteristik amida. Vibrasi ulur C-O-C spektrum superabsorben selulosa pada panjang gelombang 1057 cm<sup>-1</sup> sampai 1173 cm<sup>-1</sup> menunjukkan serapan yang lebih lebar jika dibandingkan spektrum kopolimer asam akrilat dan akrilamida.



Gambar 1 Spektrum FTIR selulosa (a), kopolimer asam akrilat akrilamida (b), dan kopolimer selulosa (c).

## Kurva kalibrasi standar ammonium

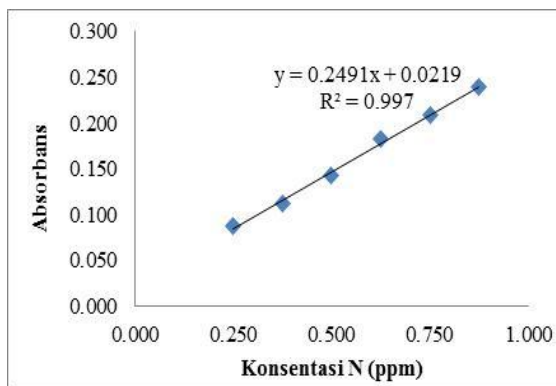
Penentuan kadar ammonium menggunakan pereaksi Nessler. Pereaksi Nessler terdiri dari raksa (II) iodida, kalium iodida dan natrium hidroksida. Reaksi amonium dengan kalium tetraiodomerkurat(II) akan membentuk endapan coklat, larutan coklat atau kuning sesuai dengan konsentrasi amonium yang terdapat pada sampel. Reaksi berdasarkan persamaan 2,



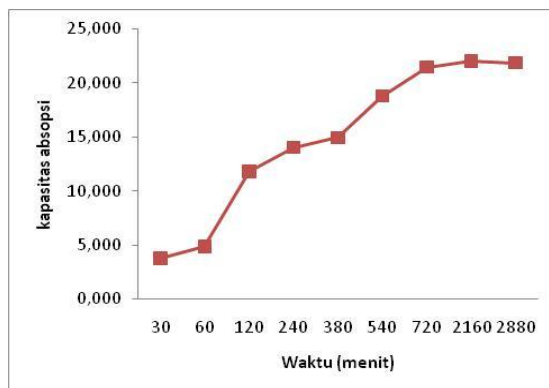
Persamaan garis yang diperoleh menunjukkan nilai koefisien determinasi 0,997 (Gambar 2).

## Penentuan orde reaksi adsorpsi amonium

Kemampuan adsorpsi kopolimer selulosa jerami padi dipelajari dengan menggunakan ammonium klorida. Penyerapan ammonium oleh kopolimer selulosa jerami padi diperlihatkan pada Gambar 3.



Gambar 2 Kurva kalibrasi ammonium pada panjang gelombang 400 nm.



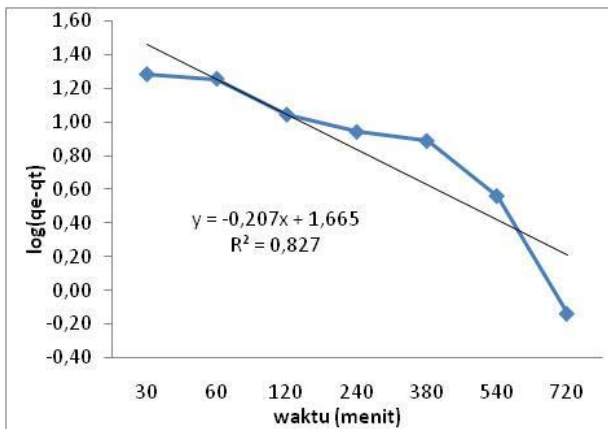
Gambar 3 Kapasitas adsorpsi ammonium kopolimer selulosa jerami padi sebagai fungsi waktu.

Berdasarkan Gambar 3 tersebut terjadi penambahan adsorpsi ammonium selama proses perendaman. Hal ini menandakan adanya proses interaksi antara ammonium dengan kopolimer yang bersifat anionik. Sifat ini terjadi karena adanya gugus karboksilat (COO<sup>-</sup>) dari asam akrilat yang akan bereaksi dengan NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Menurut Ma *et al.*<sup>1</sup> interaksi ammonium dengan gugus karboksilat mengalami perubahan berdasarkan waktu perendaman kopolimer. Pada awal waktu perendaman terjadi absorpsi yang cepat. Setelah bertambahnya waktu kecepatan absorpsi mengalami pengurangan dan setelah mencapai waktu tertentu atau waktu setimbang maka absorpsi tidak mengalami perubahan.

Proses absorpsi ammonium bisa dipelajari kinetiknya baik secara orde pseudo-pertama maupun orde pseudo-kedua, persamaan difusi intra partikel. Kinetika absorpsi ammonium berdasarkan Lagergren orde pseudo-pertama berdasarkan persamaan 3,

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \tag{3}$$

dimana  $q_e$  dan  $q_t$  adalah kapasitas adsorpsi pada kesetimbangan dan pada waktu  $t$ ,  $k_1$  adalah konstanta laju reaksi orde pseudo pertama ( $m^{-1}$ ). Dengan memplotkan grafik antara  $\log(q_e - q_t)$  sebagai fungsi waktu. Hal ini dilakukan untuk menentukan konstanta laju orde pseudo-pertama. Hasil plot grafik tersebut disajikan pada Gambar 6. Pada analisis lanjutannya maka dilakukan tingkat linieritas dari fungsi tersebut. Tingkat linearitas orde pseudo pertama kurang kuat, hal ini ditunjukkan dengan koefisien determinan yang rendah yaitu 0,8274.



Gambar 4 Parameter  $\log(q_e - q_t)$  pada absorpsi ammonium kopolimer selulosa jerami padi pseudo-pertama sebagai fungsi waktu.

Kinetika absorpsi ammonium berdasarkan orde pseudo-kedua berdasarkan Lagergren mengikuti persamaan 4 .

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2 t} + \frac{1}{q_e} \tag{4}$$

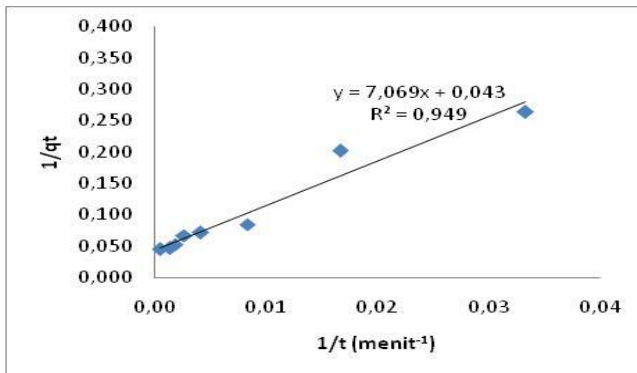
dimana  $q_e$  dan  $q_t$  adalah kapasitas adsorpsi pada kesetimbangan dan pada waktu  $t$ .  $k_2$  adalah konstanta laju reaksi kedua (g/mg m). Pendekatan penentuan orde reaksi pseudo kedua bisa dianalisis dengan cara memplotkan antara  $(1/q_t)$  dengan waktu  $(1/t)$ . Hal ini dilakukan untuk menentukan konstanta laju orde pseudo-kedua yang disajikan pada Gambar 5. Pada analisis lanjutannya maka dilakukan tingkat linieritas dari fungsi tersebut. Tingkat linearitas orde pseudo kedua sangat kuat, hal ini ditunjukkan dengan koefisien determinan yang tinggi yaitu 0,949

Berdasarkan tingkat linieritas absorpsi ammonium yang telah dilakukan maka, absorpsi ammonium oleh superabsorben kopolimer selulosa jerami padi dengan asam akrilat dan akrilamida memenuhi model Lagergren orde pseudo kedua. Hukum laju absorpsi ammonium superabsorben dapat dituliskan berdasarkan persamaan  $v = k[NH_4^+]^2$ . Laju penyerapan ammonium superabsorben berbanding lurus dengan konsentrasi ammonium pangkat dua.

Adsorpsi merupakan proses yang bertahap meliputi transfer zat terlarut dari larutan pada permukaan padatan yang diikuti oleh difusi ke dalam bagian pori. Kinetika yang terjadi dapat dianalisis dengan difusi intra partikel untuk menentukan difusi intra molekul yang membatasi tahapan laju. Model persamaan difusi intra partikel dituliskan berdasarkan persamaan 5

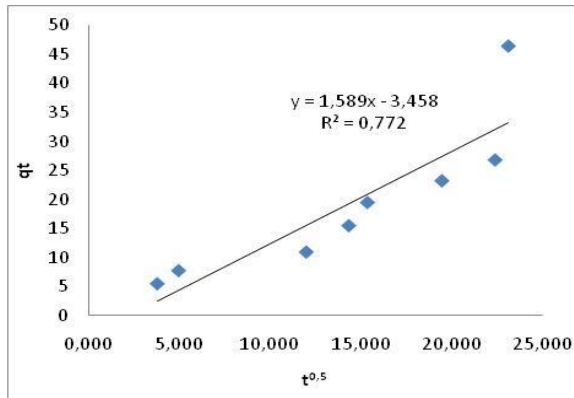
$$q_t = K_p t^{0.5} + C \tag{5}$$

Persamaan intra partikel difusi adsorpsi ammonium oleh kopolimer ammonium menunjukkan koefisien determinan 0,77 sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 5 Parameter  $(1/q_t)$  pada absorpsi ammonium kopolimer selulosa jerami padi pseudo-kedua sebagai fungsi waktu.

Derajat linieritas difusi intra partikel kopolimer selulosa jerami padi menunjukkan linieritas yang tidak linier, hal ini ditunjukkan dari nilai koefisien determinasi yang rendah yaitu 0,77.



Gambar 6 Parameter  $q_t$  pada absorpsi ammonium kopolimer selulosa jerami padi pseudo-pertama sebagai fungsi waktu

## SIMPULAN

Superbasorben selulosa yang diperoleh menunjukkan bersifat anionik yang dapat mengikat ammonium. kinetika adsorpsi memenuhi persamaan orde pseudo-kedua.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Ma Z. *et al.* Adsorption ammonium and phosphate from water by fertilizer controlled release agent prepared from wheat straw. *Chemical Engineering Journal* 2011; 171: 1209-1217.
2. Mohammad J, Z Mehr, Z Kabiri. Superabsorbent polymer materials. A Review. *Iranian Polymer Journal* 2008; 17: 451-477.
3. Spagnola C, H Francisco, A Rodriguesa, GB Antonio, Pereiraa, R André, Fajardoa, Adley, Rubiraa, Edvani C. Muniz. Superabsorbent hydrogel composite made of cellulose nanofibrils and chitosan-graft-poly(acrylic acid). *Carbohydrate Polymers* 2012; 87: 2038– 2045.
4. Zhong K, ZT Lin, XL Zheng, GB Jiang, YS Fang, XY Mao, ZW Liao. Starch derivative-based superabsorbent with integration of water-retaining and controlled-release fertilizers. *Carbohydrate Polymers* 2013; 92: 1367– 1376.
5. Pan S, AJ Ragauskas. Preparation of superabsorbent cellulosic hydrogels. *Carbohydrate Polymers* 2012; 87: 1410– 1418.
6. Bao Y, J Ma, Y Sun. *Swelling* behaviour of organic/inorganic composites based on various cellulose derivates and inorganic particles. *Carbohydrate Polymers* 2012; 88: 589-595.
7. Huang ZQ, XL Xie, Y Chen, JP Lu, CR Chimie. Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava. *maize starches* 2009; 73-79.
8. Rosa ML.*et al.* Chlorine-free extraction of cellulose from ricehusk and whisker isolation. *Carbohydrate Polymers* 2012; 87: 1131-1138.



9. Wu, F, Y Zhang, L Liu, J Yao. Synthesis and characterization of novel cellulose-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent composite based on flax yarn waste. *Carbohydrate Polymer* 2012; 87: 2519-2525.
10. Lu P, YL Hsieh. Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydrate Polymer* 2012;87: 564-573.
11. Jiang M, M Zhao, Z Zhou, T Huang, X Chen. Wang. Isolation of cellulose with ionic liquid from steam exploded rice straw. *Industrial Crops and Products* 2011; 33: 734–738.
12. Purwaningsih H. *et al.* Rekayasa biopolimer jerami padi dengan teknik kopolimerisasi cangkok dan taut silang. *Valensi* 2012; 2: 489-500
13. Greenberg AE, LS Clescerl, AD Eaton.. *Standar Method: For the examination water and wastewater.* (18th ed). USA: American Public Health Assaciation; 1992.
14. Liang R. *et al.* Synthesis of wheat straw-g-poly(acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it. *Carbohydrate Polymers* 2009; 77: 181–187.