

PEMBUATAN RESIN PENUKAR KATION SELULOSA FOSFONAT DAN EFISIENSI PERTUKARANNYA TERHADAP UNSUR TANAH JARANG

Preparation of Phosphonated Cation Exchanger Resins and The Exchange Efficiency of Rare Earth Elements

Anni Anggraeni*, Elsa Aghnia M, Titin Sofyatin, Diana Hendrati, Husein H.Bahti

Departemen Kimia, FMIPA. Universitas Padjadjaran
Email: anggraeni173@gmail.com

ABSTRAK

Kromatografi pertukaran ion telah digunakan secara luas dalam proses pemisahan dan pemurnian. Resin penukar ion komersial sebagai fasa diam pada umumnya berbasis polistiren. Pada penelitian ini dikaji pembuatan resin penukar kation dengan gugus sulfonat yang diikatkan pada selulosa dari serat batang pisang sebagai limbah pertanian. Pembuatan resin penukar kation diawali dengan proses isolasi selulosa dari serat batang pisang, kemudian proses fosforilasi menggunakan fosfor oksiklorida 16,67% dalam metilen klorida (1:5), dan karakterisasi resin selulosa fosfonat menggunakan spektrofotometer inframerah, XRF, uji kapasitas pertukaran ion dan efisiensinya terhadap ion-ion Gadolinium (III), Neodimium (III), Serium (IV), Samarium (III), Praseodimium (III) dan Yttrium (III). Hasil penelitian menunjukkan kemurnian selulosa dari proses isolasi adalah 90,70% dan proses fosforilasi optimum pada suhu 90°C selama 2,5 jam. Karakterisasi dari spektrum inframerah menunjukkan adanya puncak baru, yaitu pada serapan 1240 cm⁻¹ yang merupakan daerah untuk regangan P-O-C dan diperkuat dengan meningkatnya intensitas pada serapan 1319 cm⁻¹ yang menunjukkan regangan P=O. Massa jenis resin selulosa terfosforilasi adalah 1,68 g/mL dan kapasitas pertukaran kation 1,99 mek/g. Efisiensi pertukaran kation resin terhadap ion-ion Gadolinium (III), Neodimium (III), Serium (IV), Samarium (III), Praseodimium (III) dan Yttrium (III) berturut-turut adalah 108,8±0,17x10⁻³, 111,9±0,04x10⁻³, 98,1±0,02 x10⁻³, 96,4±0,79x10⁻³, 82,3±0,04x10⁻³ dan 92,4±0,04x10⁻³ mek/g.

Kata Kunci: Resin penukar kation, selulosa, fosforilasi, kapasitas pertukaran ion, efisiensi pertukaran ion

ABSTRACT

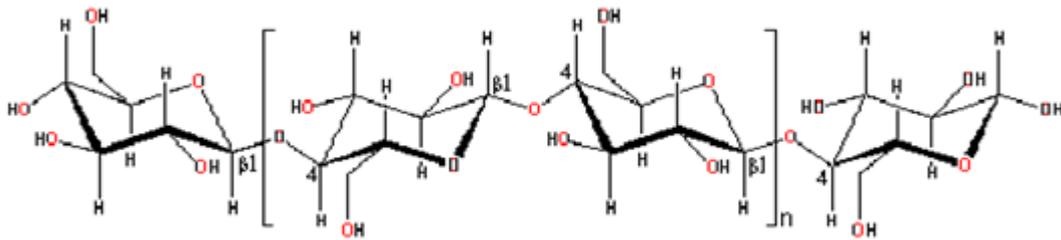
Ion Exchange Chromatography has been used extensively in separation and purification processes. Commercial ion exchanger resins as stationary phases are generally polystyrene based. In this research we have studied the preparation of cation exchanger resins with suphonic groups attached to cellulose from banana stem fibers as agricultural waste. The preparation of the cation exchanger resins is initiated by the process of isolation and purification of cellulose from banana fibers, thereafter phosphorylation process using phosphorusoxychloride in methylenchloride (1:5), and characterization of cellulose phosphonate resins using infrared spectrophotometer, XRF, test of cation exchange capacity, and cation exchange efficiency of Gadolinium (III), Neodimium (III), Serium (IV), Samarium (III), Praseodimium (III) dan Yttrium (III) ions. The result showed the purity of cellulose from the isolation process was 90.70%, optimum phosphorylation process at 90°C for 2.5 hours. The characterization of the infrared spectrum indicates a new peak that is at 1240 cm⁻¹ which shows the strain of P-O-C, and amplified by increasing the intensity of the absorption of 1319 cm⁻¹ from the strain of P=O. The specific density of a phosphorylated cellulose is 1.68 g/mL, the cation exchange capacity is 1,99 mek/g. The cation exchange efficiency of ionic ions of gadolinium (III), neodimium (III), serium (IV), samarium (III), praseodimium (III) dan yttrium (III), are 108.8±0.17 x 10⁻³, 111.9 ± 0.04 x 10⁻³, 98.1±0.02 x 10⁻³, 96.4±0.79 x 10⁻³, 82.3±0.04 x 10⁻³, dan 92.4± 0.04 x 10⁻³ mek/g respectively.

Keywords: Cation exchanger resins, cellulose, phosphorylation, cation exchange capacity, cation exchange efficiency.

PENDAHULUAN

Kromatografi penukar ion merupakan metode pemisahan yang mudah dan banyak digunakan untuk pemisahan dan penentuan ion-ion organik dan anorganik pada suatu campuran, sehingga banyak digunakan baik di laboratorium maupun di industri. Bahan dasar yang digunakan untuk pembuatan resin penukar ion pada umumnya adalah polimer, baik polimer alam maupun polimer sintetik. Polimer alam berupa polisakarida yang terdapat pada beberapa limbah pertanian seperti jerami padi, ampas tebu, dan ranting kapas dapat dijadikan bahan

dasar untuk pembuatan resin penukar ion (Lehrfeld, 1996, Nada et al. 2002, 2003, 2006). Pohon pisang merupakan pohon monokarpik atau hanya berbuah satu kali kemudian mati dan tidak digunakan kembali, sehingga akhirnya menjadi limbah pertanian. Serat dari batang pohon pisang mengandung selulosa dan air, selulosa merupakan material umum yang terdapat dalam dinding sel tumbuhan, dan berkombinasi dengan lignin dan hemiselulosa. Lignin dan selulosa dianggap bersatu dan disebut lignoselulosa (Munadjim, 1983). Struktur selulosa seperti pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur unit selulosa (Chaplin, 2004).

Selulosa dari serat batang pohon pisang dapat dimanfaatkan sebagai bahan dasar pada pembuatan resin penukar ion yang diharapkan memiliki kapasitas dan efisiensi pertukaran ion yang relatif tinggi. Pada penelitian ini dipelajari pembuatan resin penukar kation dengan gugus fosfonat, yang diawali dengan isolasi selulosa dari serat batang pohon pisang dan diikuti dengan proses fosforilasi. Resin penukar ion selulosa fosfonat hasil sintesis diamati kapasitas pertukaran ionnya dan efisiensi pertukaran ionnya terhadap beberapa ion unsur tanah jarang (UTJ), mengingat UTJ

termasuk suatu material maju yang sangat potensial sebagai bahan baku pada industri-industri berteknologi tinggi.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan baku yang digunakan untuk pembuatan resin penukar kation adalah serat batang pohon pisang Batu yang diambil dari daerah Cianjur, Jawa Barat. Bahan Kimia: air suling, asam klorida, asam nitrat, asam oksalat, fenoltalein, fosfor oksiklorida, metanol, metilen klorida, natrium hidroksida, piridin.

Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah alat-alat gelas, *ball mill*, *bauer refiner*, desikator neraca analitis, oven, pemanas dan pengduk magnetik, peralatan refluks, penyaring datar bergetar, piknometer, *rotary digester*, spektrofotometer FTIR Shimadzu 8400, Spektrometer *Inductively Coupled Plasma-OES*, termometer, *X-Ray Fluorescence*.

Prosedur Kerja

Isolasi selulosa dari serat batang pohon pisang

Isolasi selulosa dilakukan melalui dua tahap, tahap pertama adalah pra hidrolisis: sampel serat batang pohon pisang dipotong – potong hingga ukuran 3 – 5 cm. Kemudian sebanyak 300 gram sampel dan air suling dimasukkan ke dalam *rotary digester* berkapasitas 1500 gram selama 3,5 jam pada suhu 160 °C. Perbandingan bahan baku dan air suling yaitu 1:5. Setelah selesai, kolom digester dikeluarkan dan didinginkan, kemudian serat dikeluarkan dan dicuci dengan air suling sampai bersih. Selanjutnya adalah tahap kedua, yaitu proses pemutihan melalui klorinasi dan ekstraksi menggunakan larutan natrium hidroksida.

Analisis kadar α -selulosa

Sebanyak 3 gram selulosa kering ditimbang (m_1), lalu dimasukkan ke dalam gelas piala 250 mL dalam termostat pada suhu 20°C. Kemudian ditambahkan 15 mL larutan NaOH 17,5% dan diaduk selama 1 menit. Selanjutnya ditambahkan kembali 10

mL larutan NaOH 17,5% dan diaduk selama 45 detik. Lalu ditambahkan kembali 10 mL larutan NaOH 17,5% dan diaduk selama 15 detik. Campuran didiamkan dalam termostat selama 3 menit. Selanjutnya ditambahkan 10 mL larutan NaOH 17,5% dan diaduk selama 10 menit. Kemudian dilakukan kembali penambahan 3 x 10 mL larutan NaOH 17,5% setelah 2,5; 5,0; dan 7,5 menit, dan dibiarkan pada termostat selama 30 menit dalam keadaan tertutup. Selanjutnya ditambahkan 100 mL air suling dan dibiarkan selama 30 menit, lalu disaring. Endapan ditambah dengan asam asetat 2 N dan diaduk selama 5 menit. Endapan dicuci dengan air suling hingga bebas asam. Lalu dikeringkan pada suhu 105 °C di dalam oven. Selanjutnya didinginkan di dalam desikator, lalu ditimbang (m_2). Kadar α -selulosa dihitung dengan rumusan sebagai berikut :

$$\text{Kadar } \alpha\text{-selulosa} = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%$$

Fosforilasi selulosa serat batang pohon pisang

Sebanyak 1 g selulosa serat batang pisang ditimbang dan direndam dalam 10 mL piridin kering bebas air dalam labu dasar bulat. Campuran didinginkan dan diaduk secara kontinu. Kemudian campuran ditambahkan fosfor oksiklorida dalam metilen klorida dengan konsentrasi optimum (16,67% dalam metilen klorida 1:5) tetes demi tetes dengan pengadukan konstan. Campuran dipanaskan pada suhu optimum (90°C) dengan sistem refluks selama waktu reaksi optimum (2,5 jam). Labu didinginkan,

campuran di dalamnya dituang ke dalam air es, lalu disaring. Endapan dicuci berturut-turut dengan air suling, asam klorida 0,1 N, air suling sampai bebas asam dan metanol. Endapan dikeringkan di udara terbuka (Nada *et al.*,2003). Nilai kapasitas tukar ionnya ditentukan dengan cara titrasi asam basa.

Uji karakteristik resin selulosa terfosforilasi

Massa jenis resin selulosa terfosforilasi

Piknometer dicuci, dikeringkan lalu ditimbang sampai didapatkan hasil penimbangan yang konstan dalam keadaan kosong. Kemudian piknometer tersebut diisi dengan air suling, lalu ditimbang kembali. Suhu air suling diukur. Piknometer tersebut dikeringkan kembali, kemudian dimasukkan resin dan ditimbang. Lalu piknometer tersebut diisi dengan air suling sampai penuh dan ditimbang kembali. Suhu air suling diukur.

Penentuan kapasitas pertukaran ion

Resin selulosa terfosforilasi direndam di dalam larutan asam nitrat 1 N, kemudian disaring, dicuci dengan air suling sampai netral dan dikeringkan pada suhu 60 °C selama 4 jam. Setelah kering, resin ditimbang dengan berat tertentu dan direndam selama semalam dengan 100 mL larutan natrium hidroksida 0,05 N yang telah distandardisasi. Setelah itu, campuran disaring dan filtratnya dimasukkan ke dalam buret, lalu dilakukan titrasi dengan larutan asam oksalat 0,05 N menggunakan indikator fenolftalein.

Analisis spektrum inframerah (IR)

Analisis dengan spektrofotometer inframerah dilakukan dengan cara menggerus ± 1 mg selulosa atau resin selulosa terfosforilasi dengan kalium bromida kering sampai homogen, ditekan sampai berbentuk pelet transparan dan dianalisis dengan spektrofotometer IR.

Analisis kandungan kimia resin selulosa terfosforilasi

Analisis komposisi resin dilakukan dengan menggunakan alat *X Ray Fluorescence* (XRF). Sebanyak 2 g asam borat diletakkan di dasar cetakan sampel. Sebanyak 5 g pasir kuarsa dan 0,75 g resin selulosa terfosforilasi dicampurkan dan dimasukkan ke dalam cetakan sampel kemudian dicetak dengan memberikan tekanan sebesar 100 kN selama 10 detik. Setelah itu sampel yang telah dicetak dimasukkan ke dalam alat XRF. Prosedur yang sama dilakukan pada sampel selulosa serat batang pisang sebelum fosforilasi.

Uji efisiensi resin selulosa terfosforilasi

Resin selulosa terfosforilasi direndam dengan menggunakan asam nitrat 1 N. Resin lalu disaring dan dibilas dengan air suling hingga netral, kemudian dikeringkan di dalam oven pada suhu 60 °C selama 4 jam. Sebanyak 1 g resin selulosa terfosforilasi yang telah diaktivasi ditimbang dan ditambahkan 25 mL larutan Ce^{4+} dengan konsentrasi x ppm, kemudian direndam selama semalam lalu disaring. Filtrat dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer *Inductively Coupled Plasma*

(ICP). Kapasitas resin terfosforilasi terhadap ion Serium (IV) dihitung. Prosedur yang sama dilakukan pada sampel ion-ion Samarium (III), Neodimium (III), Praseodimium (III), Yttrium (III), dan Gadolinium (III).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kadar α -Selulosa

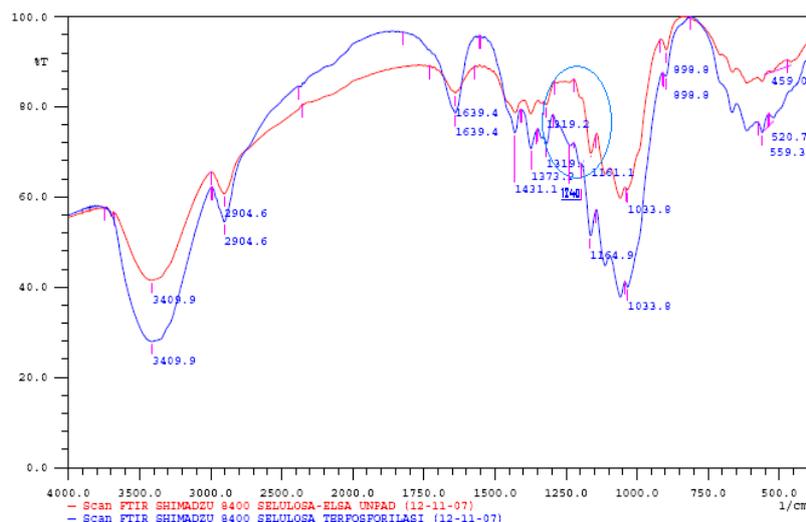
Analisis kadar α -selulosa bertujuan untuk mengetahui seberapa banyak kandungan selulosa dalam serat batang pohon pisang. Dengan semakin tingginya kadar α -selulosa yang dikandung oleh serat batang pohon pisang, berarti semakin banyak gugus hidroksil (-OH) bebas pada selulosa tersebut. Sehingga akan semakin banyak pula gugus fosfat yang dapat terikat pada selulosa. Berdasarkan percobaan yang dilakukan, kadar α -selulosa pada sampel selulosa serat batang pohon pisang yaitu sebesar 90,70%.

Fosforilasi Selulosa dari Serat Batang Pohon Pisang

Pengolahan selulosa menjadi suatu resin penukar kation dilakukan melalui reaksi fosforilasi, yaitu memasukkan gugus fosfonat ke dalam matriks selulosa. Proses fosforilasi bergantung pada beberapa variabel percobaan, yaitu suhu reaksi, waktu reaksi, dan konsentrasi pereaksi. Berdasarkan percobaan yang telah dilakukan sebelumnya, diketahui bahwa suhu optimum percobaan yaitu pada suhu 90 °C, waktu optimum percobaan yaitu pada waktu reaksi 2,5 jam, dan konsentrasi optimum percobaan yaitu pada konsentrasi 16,67% dalam metilen klorida (1:5).

Spektrum Inframerah

Keberhasilan reaksi fosforilasi dapat diketahui dari spektrum inframerah untuk mengetahui adanya gugus fosfonat pada selulosa, spektrum dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Spektrum inframerah untuk selulosa sebelum fosforilasi dan setelah fosforilasi

Dari spektrum inframerah terlihat perbedaan spektrum inframerah sebelum dan sesudah

fosforilasi. Munculnya puncak baru, yaitu pada serapan 1240 cm^{-1} mengindikasikan

bahwa fosforilasi telah terjadi. Karena serapan tersebut merupakan daerah untuk regangan P-O-C. Juga diperkuat dengan meningkatnya intensitas pada serapan 1319 cm^{-1} yang menunjukkan regangan P=O dan pada serapan 1033.8 cm^{-1} yang menunjukkan regangan P-O-C.

Massa Jenis Resin Selulosa Fosfonat

Resin selulosa terfosforilasi ditentukan massa jenisnya ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Data penentuan massa jenis resin selulosa terfosforilasi

Massa	Percobaan 1	Percobaan 2
Piknometer kosong	13,5431 g	13,5434 g
Piknometer + air	23,9841 g	23,9816 g
Piknometer + resin	13,8263 g	13,8537 g
Piknometer + resin + air	24,0917 g	24,1204 g
Massa jenis (g/mL)	1,57	1,80
Rata – rata		1,68 g/mL

Tabel 1 memperlihatkan bahwa resin selulosa terfosforilasi dari serat batang pohon pisang memiliki massa jenis 1,68 g/mL. Sedangkan air pada suhu percobaan yang sama memiliki massa jenis 0,99 g/mL. Resin selulosa fosfonat ini memiliki massa jenis yang lebih berat daripada air. Sesuai dengan pernyataan Haddad *et al.*, (1994) bahwa suatu resin yang sedang mengembang harus memiliki massa jenis yang lebih besar daripada air.

Kapasitas Pertukaran Ion

Kapasitas pertukaran ion resin selulosa fosfonat hasil sintesis dibandingkan dengan kapasitas pertukaran ion resin komersial Dowex 50WX8 dan resin selulosa tipe P,

seperti pada Tabel 2. pada kondisi optimum ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Kapasitas pertukaran ion resin selulosa fosfonat, Dowex50wX8, dan selulosa tipe P

No	Resin pertukaran ion	Kapasitas pertukaran ion (mek/g)
1	Dowex 50WX8	0,32
2	Selulosa tipe P	0,54
3	Selulosa fosfonat	1,99

Dari data diatas diketahui bahwa kapasitas pertukaran ion resin selulosa fosfonat dari serat batang pohon pisang masih belum bisa menyamai resin komersial Dowex 50WX8[®], hal ini kemungkinan disebabkan bahan dasar selulosa dari serat pisang masih berikatan dengan lignin sehingga pemasukan gugus fosfonat menjadi terhalang. Kapasitas pertukaran ion selulosa fosfonat lebih tinggi tetapi lebih tinggi daripada resin selulosa tipe P yang tidak memiliki gugus fungsi.

Kandungan Kimia Menggunakan Spektroskopi XRF

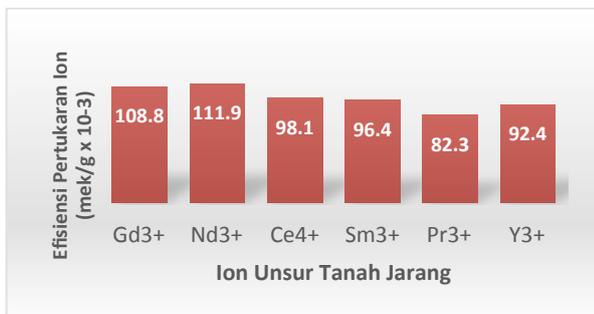
Resin selulosa sebelum dan sesudah fosforilasi ditentukan kandungan kimianya menggunakan spektroskopi XRF, data diperlihatkan pada Tabel 3. Berdasarkan hasil analisis XRF diketahui bahwa terdapat perbedaan kandungan kimia antara resin selulosa sebelum fosforilasi dan sesudah fosforilasi. Dari data diatas dapat dilihat bahwa kandungan fosfor mengalami peningkatan yang cukup signifikan setelah mengalami reaksi fosforilasi. Dari data tersebut menunjukkan bahwa terjadi pemasukan gugus fosfonat pada selulosa serat pisang.

Tabel 3. Data hasil analisis kandungan kimiarezin sebelum dan setelah fosforilasi

Senyawa	Kandungan (%)	
	Sebelum fosforilasi	Setelah fosforilasi
P ₂ O ₅	0.0074± 0.0015	4.07± 0.10
CaO	0.0280± 0.0014	0.0620± 0.0031
Fe ₂ O ₃	0.579± 0.029	0.548± 0.027
MgO	0.749± 0.037	0.0891± 0.0045
Al ₂ O ₃	1.01± 0.05	0.962± 0.048
Cr ₂ O ₃	0.0271± 0.0014	0.0267± 0.0013
Na ₂ O	0.109± 0.005	0.118± 0.006
ZnO	0.0877± 0.0044	0.0089± 0.0005

Efisiensi Resin Selulosa Fosfonat terhadap UTJ

Uji efisiensi pertukaran ion resin selulosa fosfonat terhadap ion-ion unsur tanah jarang: Gadolinium (III), Neodimium (III), Serium (IV), Samarium (III), Praseodimium (III), dan Yttrium (III) dapat dilihat pada Gambar 3. Efisiensi resin selulosa fosfonat bertujuan untuk mengetahui kemampuan resin dalam memisahkan ion-ion UTJ dalam campuran per g resin,



Gambar 3. Grafik efisiensi pertukaran ion resin selulosa fosfonat terhadap ion-ion unsur tanah jarang

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa selulosa dapat diisolasi dari serat batang pohon pisang melalui tahap prahidrolisis, pemasakan dan pemutihan dengan kadar α -

selulosa sebesar 90,70%. Resin penukar ion selulosa fosfonat dapat dibuat dari selulosa serat batang pohon pisang melalui reaksi fosforilasi dengan nilai kapasitas pertukaran ion sebesar 1,99 mek/gram. Efisiensi pertukaran ion resin selulosa fosfonat yang dihasilkan terhadap ion-ion logam Gadolinium (II), Neodimium (III), Serium (IV), Samarium (III), Praseodymium (III), dan Yttrium (III) berturut-turut adalah $108,8 \pm 0,17 \times 10^{-3}$, $111,9 \pm 0,04 \times 10^{-3}$, $98,1 \pm 0,02 \times 10^{-3}$, $96,4 \pm 0,79 \times 10^{-3}$, $82,3 \pm 0,04 \times 10^{-3}$ dan $92,4 \pm 0,04 \times 10^{-3}$ mek/g.

DAFTAR PUSTAKA

- Haddad, P. R. & P. E. Jackson. 1994. *Ion Chromatography : Principles and Applications*. Elsevier. New York.
- Lehrfeld. J. 1996. Conversion of agricultural residues into cation exchange materials. *Journal of Applied Polymer Science*. **61** : 2099-2105.
- Munadjim. 1983. *Teknologi Pengolahan Pisang*. Gramedia. Jakarta.
- Nada, A. M. A., M. A. Eid, R. M. Bahnasawy, & M. N. Khalifa. 2002. Preparation and characterization of cation exchangers from agricultural residues. *Journal of Applied Polymer Science*. **85**, 792-800.
- Nada, A. M. A., M. A. Eid, A. I. Sabry, & M. N. Khalifa. 2003. Preparation and some applications of phosphosulfonated bagasse and wood pulp cation exchangers. *Journal of Applied Polymer Science*. **90**, 97-104.
- Nada, A. M. A., N. A. El-Wakil, M. L. Hassan, & A. M. Adel. 2006. Differential Adsorption of Heavy Metal Ions by Cotton Stalk Cation – Exchangers Containing Multiple Functional Groups. *Journal of Applied Polymer Science*. **101**, 4124-4132.