

Pembuatan selulosa dari kulit singkong termodifikasi 2-merkaptobenzotiazol untuk pengendalian pencemaran logam kadmium (II)

[Cellulose production from modified cassava skin 2-merkaptobenzotiazole for controlling cadmium (II) metal pollution]

Bohari Yusuf^{1,2}, Alimuddin¹, Chairul Saleh¹, dan Desy Ridho Rahayu¹

¹Program Studi Kimia, FMIPA, Universitas Mulawarman, Samarinda, 75123, Indonesia

²Awang Faroek Institute, Samarinda, 75126, Indonesia

email: ridho_rah4yu@yahoo.com

diterima 25 Oktober 2014, disetujui 17 November 2014

Abstract

The research study of cadmium (II) metal ion adsorption in a solution by 2-merkaptobenzotiazole modified cellulose and unmodified cellulose had been done. The aims of this research are to know the ability of 2-merkaptobenzotiazole modified and unmodified celluloses for adsorbing cadmium (II) metal ion with the composition of modification. The modification processes of cellulose were done by the composition variation between cellulose and MBT of 1:1, 1:2, and 1:3. The adsorption process of metal ions by 2-merkaptobenzotiazole modified cellulose were done by shaking at pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, and 9 with the effect of metal ions concentration of 0.05; 0.1; 0,15; 0,2, and 0,25 mg/L. The analysis of functional groups of cellulose-MBT and cellulose unmodified was using FTIR Spectrophotometer. The analysis of cadmium (II) concentration metal ions as cadmium metals were done by atomic absorption spectrophotometer (AAS). The result of this research showed that on the functional groups which derived from FTIR spectrum, there was some similarity of functional groups between unmodified cellulose and MBT-cellulose which could be seen from the wave length of C-S stretching at 663.51 cm^{-1} ; functional group of C-H aromatic stretching at 3749.62 cm^{-1} ; functional group of C-N at 1319.31 cm^{-1} , and functional group of C=N that came from diazole functional group (-N=C-S) which could be seen at 1597.06 cm^{-1} . The optimum adsorption metal ions cadmium by MBT-cellulose happened at 1:2 composition modification, pH 4, and at the concentration of 0.2 mg/L.

Key words: adsorption, modified, cadmium (II) metal ion, cellulose, 2-merkaptobenzotiazole

Pendahuluan

Indonesia merupakan penghasil umbi kayu terbesar dalam bidang pertaniannya. Tingkat produksinya mencapai 19,5 juta ton dengan area seluas 1,24 juta ha menyebabkan berat kulit singkong dapat mencapai sekitar 3,9 juta ton [1]. Dalam kulit singkong terdapat kandungan selulosa sebesar 80-85% dari berat kulit singkong, sehingga memiliki potensi ekonomis [2]. Selulosa merupakan senyawa non-reduksi yang dapat mengalami modifikasi gugus menghasilkan gugus hidroksil dan sulfhidril pada biomassa kulit singkong yang dapat mengakibatkan pengikatan ion logam.

Dalam penelitian kali ini dilakukan modifikasi permukaan padatan serbuk selulosa

kulit singkong dengan senyawa organik 2-merkaptobenzotiazol yang diharapkan mampu memberikan daya adsorpsi yang lebih baik terhadap ion logam kadmium (II) di larutan berair dibandingkan dengan adsorben selulosa kulit singkong tanpa modifikasi. Selain itu, dengan modifikasi diharapkan adsorben selulosa kulit singkong dapat memiliki situs aktif yang lebih banyak dan lebih selektif terhadap ion logam.

Tujuan penelitian ini adalah mengetahui apakah terdapat perbedaan daya adsorpsi dan gugus fungsi pada spektrum IR antara selulosa termodifikasi 2-merkaptobenzotiazol dan selulosa tanpa modifikasi serta mengetahui bagaimana pengaruh pH dan konsentrasi ion

logam optimum terhadap daya adsorpsi oleh adsorben selulosa-MBT.

Metodologi Penelitian

Instrumentasi Alat

Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) SHIDMADZU AA-620, Spektrofotometer FT-IR, oven, blender, ayakan 40 mesh, neraca analitik, peralatan gelas, alat *shaker*, seperangkat alat *refluks*, *hot plate*, dan *magnetic stirrer*,

Subjek Penelitian

kulit singkong, 2-merkaptobenzotiazol (MBT), kertas saring, aluminium foil, aquadest, HCl 0,1 M, HCl 3%, H₂SO₄ 0,1 N, NaOH 20%, NaOH 0,1 N, pH universal, Aseton dan CdCl₂.

Prosedur Penelitian

Persiapan kulit singkong

Kulit singkong dicuci dengan air sampai bersih lalu dikeringkan dan di-anginkan. Kemudian kulit singkong yang sudah kering dihaluskan dengan menggunakan blender dan diayak menggunakan ayakan 40 mesh. Kemudian sebanyak 50 gram sampel ditambahkan 1000 mL HCl 3%, kemudian dipanaskan pada suhu 65-70 °C dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 1 jam. Campuran kemudian disaring dan dicuci hingga bebas asam. Residu kemudian dikeringkan pada suhu 50°C hingga bobotnya konstan.

Delignifikasi kulit singkong

Sebanyak 50 gram sampel ditambahkan dengan 1000 mL NaOH 20%, kemudian campuran dipanaskan pada suhu 70-80°C dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 3 jam. Campuran kemudian disaring dan endapannya dicuci hingga bebas basa. Kemudian residu kemudian dikeringkan pada suhu 50°C hingga bobotnya konstan. Sampel yang telah kering dilakukan analisa karakteristik gugus fungsi dengan menggunakan FTIR.

Uji kualitatif lignin dalam selulosa kulit singkong hasil delignifikasi

Uji kualitatif lignin dilakukan dengan menyaring air hasil delignifikasi kulit singkong ditambahkan dengan larutan FeCl₃. Sebagai pembanding dilakukan pengujian lignin pada air hasil pencucian kulit singkong hasil delignifikasi yang telah netral. Uji positif adanya lignin pada air sisa delignifikasi ditandai dengan perubahan warna larutan menjadi merah bata pada larutan sampel yang diuji.

Modifikasi serbuk selulosa – MBT [3]

Serbuk selulosa dari kulit singkong ditambahkan dengan MBT yang dilarutkan dalam pelarut aseton dengan perbandingan massa serbuk selulosa dengan MBT 1:1. Kemudian campuran distirer selama 30 menit dan dibiarkan selama 24 jam pada suhu kamar. Setelah itu campuran disaring Residu yang diperoleh dibilas dengan aquades hingga filtrat mempunyai pH netral dan dikeringkan. Residu yang telah kering diuji dengan larutan ion logam kadmium (II). Dikocok selama 60 menit, kemudian campuran disaring. Filtrat yang didapat diukur konsentrasinya dengan spektrofotometer serapan atom (SSA). Diulangi prosedur di atas untuk perbandingan selulosa kulit singkong dengan 2-merkaptobenzotiazol sebanyak 1:2 dan 1:3 serta dibandingkan juga dengan selulosa tanpa modifikasi hingga diperoleh perbandingan komposisi modifikasi yang optimum.

Uji pengaruh pH

Selulosa 2-merkaptobenzotiazol yang telah termodifikasi direndam ke dalam larutan yang dikondisikan dengan variasi pH 3-9. Perendaman dilakukan selama 24 jam, disaring dan dikeringkan. Kemudian ditambahkan larutan ion logam kadmium (II) ke dalam labu erlenmeyer yang telah berisi adsorben dan campuran dikocok dengan *shaker* selama 60 menit lalu disaring. Filtrat yang diperoleh diukur konsentrasinya dengan SSA.

Penentuan kapasitas adsorpsi

Selulosa 2-merkaptobenzotiazol yang telah terkondisi oleh pH optimum ditambah dengan larutan ion logam kadmium (II) dengan variasi konsentrasi 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, dan 0,25 mg/L. Kemudian campuran dikocok dengan *shaker* selama 60 menit dan disaring. Filtrat

yang diperoleh diukur konsentrasinya dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

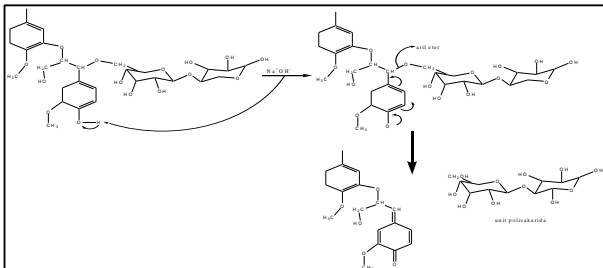
Hasil dan Pembahasan

Proses Delignifikasi

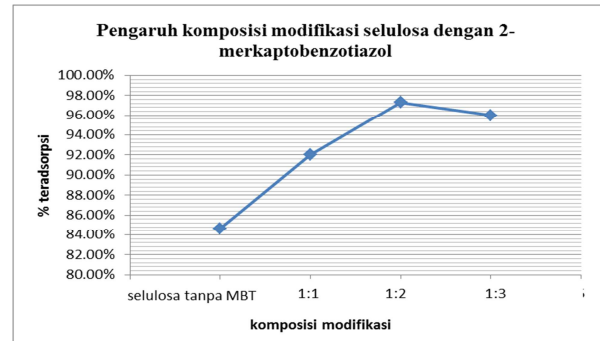
Lignin dapat dihilangkan atau dikurangi salah satunya dengan perlakuan alkali menggunakan NaOH. Lignin dalam larutan NaOH akan membentuk garam fenolat yang larut dalam air. Apabila garam fenolat tersebut terbentuk maka ikatan antara selulosa dengan lignin akan lepas sehingga diperoleh selulosa dalam keadaan bebas lignin. Hasil uji dengan larutan FeCl_3 membentuk warna merah bata menandakan lignin positif berada di dalam filtrat sisa proses delignifikasi. Hal ini disebabkan karena lignin di dalam kulit singkong telah terlarut dalam larutan NaOH membentuk suatu garam fenolat yang dapat larut dalam air. Warna merah bata yang terbentuk setelah penambahan FeCl_3 ke dalam filtrat hasil penyaringan kulit singkong yang didelignifikasi merupakan kompleks Fe-Fenolat yang dihasilkan dari reaksi FeCl_3 dengan garam fenolat.

Pengaruh Komposisi Modifikasi

Modifikasi ini dilakukan dengan cara *blending* antara padatan selulosa dengan padatan MBT diharapkan selain gugus hidroksil dari permukaan padatan, pendukung selulosa ini dapat berperan dalam pengikatan ion logam kadmium (II). Dimana dilakukan optimasi perbandingan massa dari senyawa pemodifikasi 2-merkaptobenzotiazol dengan massa selulosa sebagai pereaksi pembatas. Artinya, akan dilihat seberapa besar pengaruh penambahan senyawa 2-merkaptobenzotiazol terhadap daya adsorpsi terhadap ion logam kadmium (II) dalam medium berair.



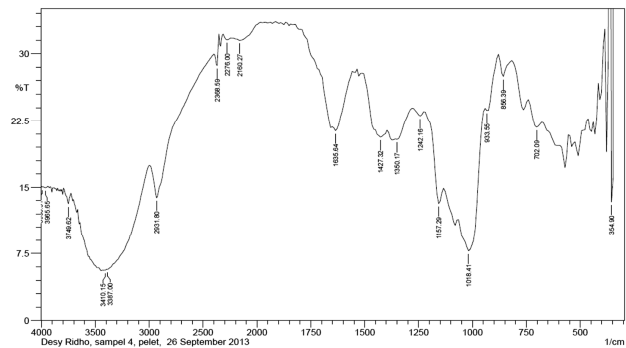
Gambar 1. Prediksi mekanisme reaksi pemutusan ikatan lignin dengan selulosa.



Gambar 2. Grafik pengaruh komposisi modifikasi selulosa dengan MBT terhadap % teradsorpsi.

Karakterisasi Gugus Fungsional

Data spektrum FTIR dari kulit singkong sebelum perlakuan dapat dilihat dalam gambar di bawah ini:

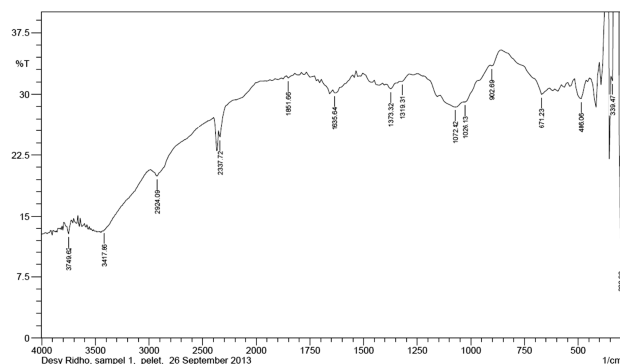


Gambar 3. Spektrum kulit singkong sebelum perlakuan.

Hasil spektrum FTIR kulit singkong terlihat memiliki gugus aromatik yang terlihat pada bilangan gelombang $3749,62 \text{ cm}^{-1}$ dan gugus eter (C-O) yang terlihat pada bilangan gelombang $1018,41 \text{ cm}^{-1}$. Selain itu, juga terlihat adanya ikatan rangkap dua (C=C) yang muncul pada bilangan gelombang $1634,64 \text{ cm}^{-1}$. Hal tersebut menandakan bahwa dalam kulit singkong terdapat kandungan senyawa lignin. Selain itu, di dalam kulit singkong juga mengandung senyawa selulosa yang ditandai oleh munculnya bilangan gelombang 3387 cm^{-1} dan $3410,15 \text{ cm}^{-1}$ yang menandakan adanya gugus OH *stretching*. Selanjutnya, muncul bilangan gelombang $2931,08$ yang menandakan ikatan alifatik *stretching* (C-H) dan bilangan gelombang $1350,7 \text{ cm}^{-1}$ dan $1427,32 \text{ cm}^{-1}$ yang menandakan ikatan alifatik *bending* (C-H). Gugus C-O *stretching* yang muncul pada bilangan gelombang $1157,29 \text{ cm}^{-1}$. Dari hasil

spektrum di atas dapat dikatakan bahwa didalam kulit singkong terdapat senyawa selulosa dan lignin yang berikatan satu sama lain.

Adapun, spektrum FTIR dari selulosa dapat teramati gugus-gugus terkait seperti dalam gambar di bawah ini.

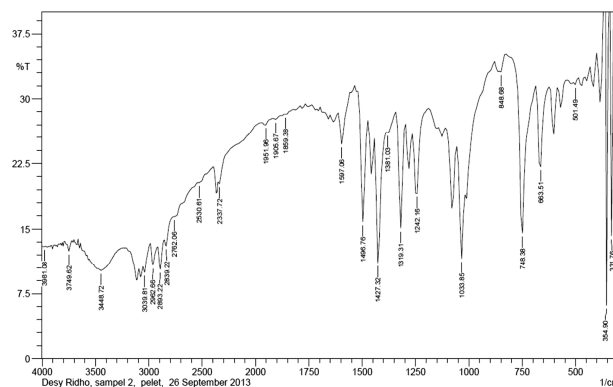


Gambar 4. Spektrum FTIR selulosa kulit singkong.

Spektrum hasil FTIR dari selulosa kulit singkong hasil delignifikasi memiliki gugus fungsi terkait O-H *stretching* yang muncul pada bilangan gelombang 3417,86 cm^{-1} . Kemudian munculnya bilangan gelombang 2924,09 cm^{-1} yang menandakan ikatan C-H alifatis *stretching* dan bilangan gelombang 1373,32 cm^{-1} dan 1319,31 cm^{-1} yang menandakan ikatan C-H alifatis *bending*. Selanjutnya gugus C-O *stretching* yang muncul pada bilangan gelombang 1072,42 cm^{-1} . Gugus C-C *stretching* yang terlihat pada bilangan gelombang 902,69 cm^{-1} serta gugus C-C *bending* yang terlihat pada bilangan gelombang 486,06 cm^{-1} .

Munculnya bilangan gelombang 3749,62 cm^{-1} menandakan adanya gugus aromatik lemah; bilangan gelombang 1851,66 cm^{-1} yang menandakan gugus karbonil (C=O) dan bilangan gelombang 1635,64 cm^{-1} yang menandakan adanya ikatan rangkap dua (C=C) dari senyawa lignin yang masih tersisa sedikit dalam selulosa hasil delignifikasi.

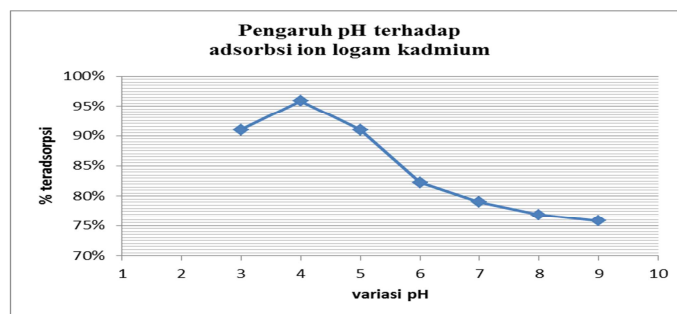
Sedangkan spektrum selulosa yang termodifikasi dengan MBT dapat dilihat pada gambar di bawah.



Gambar 5. Spektrum FTIR selulosa-MBT.

Dari gambar spektrum FTIR di atas terlihat munculnya serapan bilangan gelombang 3749,62 cm^{-1} yang menandakan adanya gugus aromatik lemah; gugus C-S *stretching* yang terlihat pada bilangan gelombang 663,51 cm^{-1} ; gugus O-H *stretching* pada bilangan gelombang 3448,72 cm^{-1} . Selanjutnya gugus C-N yang muncul pada bilangan gelombang 1319,31 cm^{-1} ; gugus C=N pada bilangan gelombang 1597,06 cm^{-1} .

Pengaruh pH larutan terhadap Adsorpsi Ion Logam Kadmium



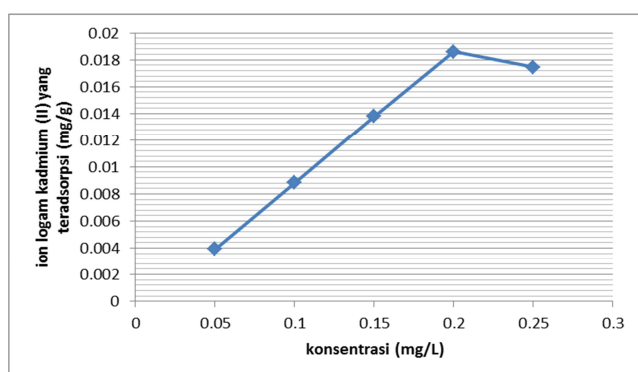
Gambar 6. Grafik pengaruh pH terhadap % ion logam kadmium (II) teradsorpsi.

Dari gambar spektrum di atas memperlihatkan yang terjadi adalah interaksi antara MBT dengan selulosa yang merupakan interaksi yang lemah dan terjadi dipermukaan. MBT yang mempunyai situs aktif gugus tiolat R-SH sehingga dapat membantu selulosa yang mempunyai gugus aktif OH dalam mengadsorpsi ion logam kadmium (II) dalam medium berair.

Kemampuan adsorpsi ion logam kadmium (II) menurun seiring dengan kenaikan pH. Adanya

peningkatan pH dapat menurunkan jumlah ion H^+ dan akan menaikkan ionisasi gugus hidroksil (OH^-)^[2]. Pada pH 3 dan 4 konsentrasi ion H^+ relatif tinggi sehingga dapat meningkatkan daya adsorpsi terhadap ion logam dalam medium berair. Sedangkan pada penurunan pH akan meningkatkan ionisasi gugus hidroksil (OH^-) sehingga memungkinkan adanya ion logam kadmium (II) yang berinteraksi dengan gugus hidroksil tersebut membentuk $Cd(OH)_2$.

Penentuan Kapasitas Adsorpsi terhadap Ion Logam Kadmium (II)



Gambar 7. Grafik pengaruh konsentrasi terhadap % ion logam kadmium (II) teradsorpsi.

Jumlah ion logam kadmium (II) yang teradsorpsi oleh adsorben selulosa-MBT mengalami peningkatan. Dimana, peningkatan konsentrasi adsorbat yang diinteraksikan akan meningkat secara linear dengan konsentrasi adsorbat yang teradsorpsi, peningkatan ini dikarenakan pada konsentrasi yang besar, semakin banyak kandungan ion logam kadmium (II) pada larutan adsorbat, maka semakin banyak pula jumlah molekul ion logam kadmium (II).

Selanjutnya penambahan konsentrasi ion logam kadmium (II) di atas titik jenuhnya

akan menurunkan jumlah ion logam kadmium (II) yang teradsorpsi, dikarenakan gugus aktif pada adsorben selulosa-MBT telah jenuh oleh ion logam kadmium (II). Semakin tinggi konsentrasi adsorbat, maka kemampuan suatu adsorben dalam mengadsorpsi adsorbat tersebut akan menurun karena kemungkinan gugus fungsional atau luas permukaan adsorben tidak sebanding dengan jumlah ion adsorbat yang ada dalam larutan. Sehingga semakin tinggi konsentrasi adsorbat maka semakin kecil persentase adsorbat yang teradsorpsi.

Kesimpulan

Ada perbedaan gugus fungsi antara selulosa termodifikasi 2-merkaptobenzotiazol dan selulosa tanpa modifikasi pada spektrum infra merah (IR) dan daya adsorpsi terhadap ion logam kadmium (II).

Daftar Pustaka

- [1]. R. Prihandana, K. Noerwijan, P. G. Adinurdin, D. Setyaningsih, S. Setiadi, R. Hendroko, Bioetanol Ubi Kayu bahan Bakar Masa Depan, Agromedia, Jakarta, 2007.
- [2]. S. P. Santoso, N. Sanjaya, A. Ayucitra, A. Antaresti, Jurnal Teknik Kimia Indonesia, 11 (2012) 3, pp. 124-131.
- [3]. A. A. Abia, dan Asuquo, Africans Journal of Biotechnolog., 12 (2006) 4, pp. 485-492.