

Sintesis dan Karakterisasi Rayon Adsorbent Berfungsional Phosphorus Dengan Kopolimerisasi Grafting Radiasi

Fatmuanis Basuki

Pusat Pendidikan dan Pelatihan - BATAN

Abstrak

Telah dilakukan sintesis dan karakterisasi rayon adsorbent berfungsional fosforus dengan kopolimerisasi grafting radiasi. Rayon memiliki karakteristik unik seperti ramah lingkungan, kemampuan mengembang yang besar, kesetabilan termal dan mekanik yang lebih baik, biodegradabilitas, terbarukan dan mudah didapat. Kondisi optimum grafting adalah dosis 10 kGy, konsentrasi 10 % monomer, waktu reaksi 4 jam dan temperature 40°C dengan persen grafting sebesar 242%. Adsorbent memiliki kecepatan reaksi yang tinggi, dalam 20 menit reaksi adsorbent menyerap 99% logam U, Zr dan Hf dengan konsentrasi 100 ppb dan adsorbent juga memiliki kemampuan penyerapan yang baik pada rentang pH 1-7.

Abstract

Synthesis and characterization of Rayon based phosphoric adsorbent by radiation induced graft polymerization has been carried out. Rayon chooses as a trunk polymer was because of environmental friendly, their unique characteristic like good swelling ability, thermal dan mechanic stability, biodegradability, renewability and availability. The optimum grafting condition was 10 kGy doses, 10% monomer, 2 h reaction time and 60°C reaction temperature which degree of grafting was 272 %. The adsorbent was very rapidly absorbed 100 ppb of metal concentration of U, Zr and Hf in 20 minutes reaction time. The adsorbent has good ability for pH between 1-7 and metals were absorbed 99,5 % of 100 ppb of metal.

Keywords: Phosphoric adsorbent, chelating fiber, radiation grafting, Rayon

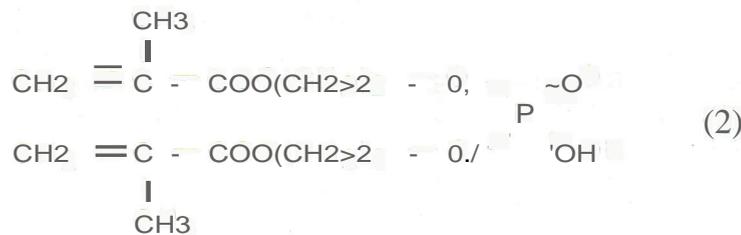
Pendahuluan

Rayon merupakan serat utama tekstil yang di regenerasi dari bahan dasar kayu yang memiliki karakteristik unik seperti ramah lingkungan, terbarukan, mudah didapat, kemampuan mengembang yang besar, kesetabilan termal dan mekanik yang baik sehingga terpilih sebagai trunk polimer untuk adsorbent penukar ion [1].

Kopolimerisasi radiasi merupakan salah satu metoda terbaik untuk memodifikasi polimer untuk meningkatkan kualitas dan memperluas penggunaan polimer. Teknik ini juga mudah dilakukan dibandingkan dengan cara konvensional untuk berbagai bentuk polimer baik dalam bentuk serat, membrane, hollow fiber dan partikel. Pada sintesis adsorbent untuk menyerap logam, kopolimerisasi radiasi dilakukan dengan menggrafting monomer yang memiliki gugus fungsi tertentu pada polimer seperti polietilen, polipropilen, katun, rayon dan sebagainya. Serat adsorbent yang disintesis dengan metoda ini memiliki *space velocity* lebih tinggi 100 kali dibanding dibanding adsorbent-partikel komersial pada column pemisah logam-logam toksik. [2]

Adsorbent penukar ion (resins or fiber) dengan gugus fungsi phosphorus dilaporkan memiliki kemampuan menyerap dan selektif terhadap golongan lantanida dan aktinida, selain itu juga terhadap logam yang di kategorikan sebagai asam Lewis kuat seperti Fe (III), Zr (IV), Mo (IV), and U (IV). [3-5] Adsorbent berfungsional phosphorus memiliki kemampuan yang baik untuk menyerap logam toksik seperti Timbal (Pb) and Kadmium (Cd) [6], reaksi adsorbent phosphorus dengan zirconium dapat menyerap arsenik (V) dengan kapasitas 2.0 mmol/g-ads. Adsorbent ini juga memiliki koefisien distribusi 200 kali terhadap uranium dibandingkan dengan adsorbent komersial pada pH rendah [7].

Pada penelitian ini dilakukan perbaikan dan peningkatan kualitas adsorbent berfungsional phosphorus yang disintesis secara kopolimerisasi grafting radiasi dengan menggunakan polimer alam rayon untuk menurunkan dosis radiasi, konsentrasi monomer dan waktu reaksi. Selain itu juga dilakukan evaluasi adsorbent phosphorus untuk menyerap logam dari industri nuklir seperti Uranium, Zirconium and Hafnium secara batch.



Gambar.1. Monomer Asam Phosphorus (mono and di ester)

Percobaan

a. Bahan

Monomer asam phosphorus (2-hydroxyethyl methacrilate phosphoric acid (HMPA); Kyoisha Co. Osaka, Japan) yang tersusun dari campuran senyawa mono (50%) and diester (50%) seperti terlihat pada gambar 1. Serat rayon pendek dengan spesifikasi 1,5 D and 32 mm (PT. indobarat rayon, Cikarang, Jawa Barat, Indonesia) digunakan sebagai trunk polimer.

b. Polimerisasi Grafting Radiasi

Serat rayon (0.1 gr) dimasukkan dalam plastik polietilen (3 x 5 Cm), setelah oksigen di dalam plastik hilangkan dengan gas nitrogen. Sampel diradiasi pada laju dosis tertentu dengan waktu tertentu, sehinggadiperoleh dosis tertentu (5 dan 10 kGy) radiasi gamma

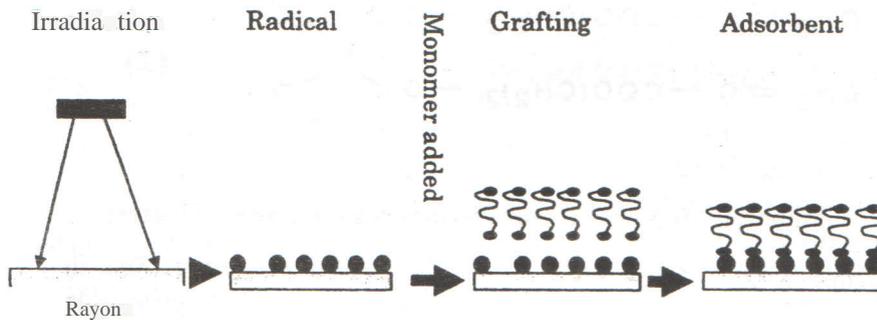
pada kondisi es kering. Setelah radiasi, sample di simpan pada refrigerator dengan suhu -80°C. Fasilitas iradiasi gamma yang digunakan adalah iradiator Co-60 yang dimiliki Takasaki Advance Radiation Research Institute, Japan Atomic Energy Agency (JAEA).

Konsentrasi monomer phosphorus adalah 10 - 20 (%berat) yang dilarutkan dalam air dengan penambahan 2% SDS atau 10% alkohol ke dalam larutan monomer ditiupkan gas nitrogen selama 30 menit untuk menghilangkan oksigen terlarut.. Sampel yang telah diradasi dimasukkan dalam ampoule yang udaranya telah dihilangkan dengan pompa vakum. Monomer dimasukkan ke dalam ampul dan hasil campuran reaksi dijaga sesuai waktu dan temperature yang ditentukan. Setelah reaksi grafting selesai polimer tergrafting dicuci dengan air dan

dibilas methanol sebelum dilceringkan dalam oven vakum pada temperature 40°C selama 12 jam. Proses grafting dapat dilihat pada gambar 2.

Persen grafting di hitung

gelombang 4000 - 450 cm⁻¹. Gambar serat rayon dan tergrafting dilakukan dengan scanning electron microscopic (SEM; Horiba SEMEDX X-ray micro analyzer)



Gambar 2. Proses grafting

dengan persamaan berikut:

Persen grafting (%)

$$= (W_g - W_o) \times 100 / W_o$$

dimana W_o and W_g adalah berat polimer awal dan tergrafting

c. Karakterisasi dengan spektrometri inframerah dan SEM

Karakterisasi dengan spektrometri inframerah dilakukan untuk serat rayon asli dan tergrafting yang diukur dalam media KBr dengan menggunakan Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR-Perkin Elmer) pada range panjang

d. Penyerapan logam secara batch

Karakterisasi kemampuan penyerapan logam dari adsorbent phosphorus dilakukan dengan mempelajari pengaruh pH dan kecepatan penyerapan terhadap logam Berilium, Bismut, Cobalt, Indium, Uranium, Zirconium and Hafnium. Sampel adsorbent phosphorus yang digunakan dengan berat 0.01 gr dan memiliki persen grafting sebesar 200%. Pengaruh pH pada penyerapan logam di pelajari dengan mengaduk sample (adsorbent) pada 40 ml larutan yang mengandung 100 ppb campuran logam pada pH 1-7 (pH di atur dengan asam nitrat dan ammonium hidroksida) selama 24

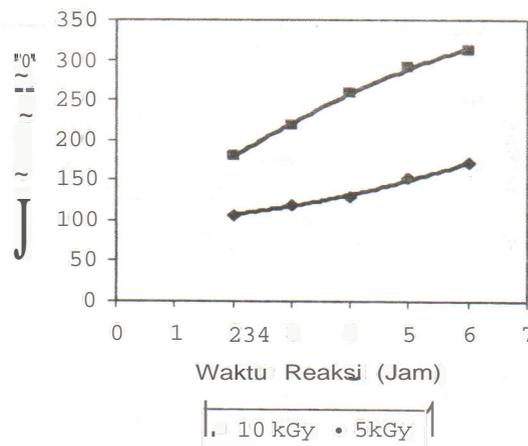
jam pada suhu ruang. Konsentrasi logam yang tersisa pada larutan di tentukan dengan inductively coupled plasma mass spectroscopy (ICP-MS). Untuk mengevaluasi kecepatan penyerapan dari adsorbent dilakukan dengan proses yang sarna, dengan kondisi pada pH 2 pada suhu kamar untuk waktu reaksi yang berbeda (10, 20, 30, 60 and 120 menit). Konsentrasi logam tersisa diukur dengan ICPMS.

Hasil dan Pembahasan

a. Dosis Radasi

Pengaruh dosis radiasi pada serat rayon menyebabkan terbentuknya radikal bebas yang jumlahnya sebanding dosis yang diberikan dan apabila ditambahkan monomer maka akan terjadi proses grafting. Pengaruh

dosis radiasi pada persen grafting dapat dilihat pada gambar 3. Pada percobaan ini digunakan dosis 5 dan 10 kGy, 20% monomer asam phosphorus dalam pelarut air dan 10% methanol, temperatur reaksi 40°C dan waktu reaksi yang berbeda. Pada gambar 3 terlihat persen grafting asam phosphorus pada serat rayon untuk dosis 5 dan 10 kGy. Pada dosis 5 kGy dan waktu reaksi 6 jam persen grafting masih belum cukup digunakan dalam aplikasi sebagai adsorbent logam karena gugus fungsional yang tergrafting lebih kecil dari 2 mmol/g-ads. Untuk dosis 10 kGy persen grafting meningkat hampir 2 kali lipat dibanding dosis 5 kGy, dalam 3 jam dan 6 jam waktu reaksi persen grafting berturut turut 220 dan 310 % dan gugus fungsional tergrafting setara dengan 2,6 dan 3,8 mmol/g-ads. Untuk dosis radiasi lebih besar dari 10 kGy probabilitas



Gambar 3. Pengaruh dosis radiasi terhadap persen grafting

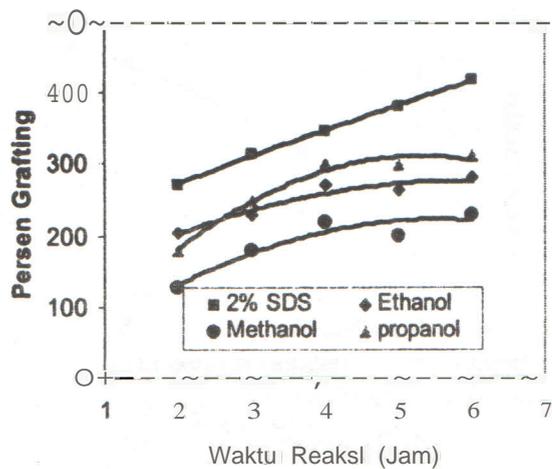
degradasi serat rayon akan semakin meningkat maka dosis 10 kGy dipilih sebagai dosis optimal.

b. Jenis dan komposisi pelarut

Proses grafting radiasi sangat dipengaruhi oleh jenis dan komposisi pelarut, untuk mempelajari pengaruh pelarut pada proses grafting monomer asam fosforus pada serat rayon maka proses grafting dilakukan pada campuran pelarut air dan Sodium Dodecyl Sulfonat (SDS) atau alkohol. Pada penelitian terdahulu dengan menggunakan pelarut air dan methanol menunjukkan persen grafting menurun dengan meningkatnya konsentrasi methanol dan konsentrasi 10% methanol merupakan kondisi optimum grafting. Kecilnya persen grafting pada kondisi 100% alkohol menunjukkan keberadaan air

sangat penting pada grafting monomer hidropilik (5). Konsentrasi 2% SDS ditentukan dari percobaan pendahuluan dimana pada konsentrasi tersebut monomer asam fosforus terlarut dengan baik, jernih dan homogen. Pengaruh pelarut air dengan 2% SDS atau 10 % alcohol dapat dilihat pada gambar 4.

Persen grafting diantara SDS dan deret alkohol adalah SDS > n-propanol > ethanol > methanol. Telah dilaporkan bahwa pelarut dapat berpengaruh pada proses grafting melalui tiga cara yaitu pengaruh swelling, media transfer rantai dan kelarutan monomer dan polimer. Pengaruh ketiga hal tersebut diatas saling berkompetisi dan berlangsung secara simultan selama proses grafting. Kelarutan dan homogenitas monomer fosforus di dalam pelarut dalam air dan 2%SDS/10% alkohol

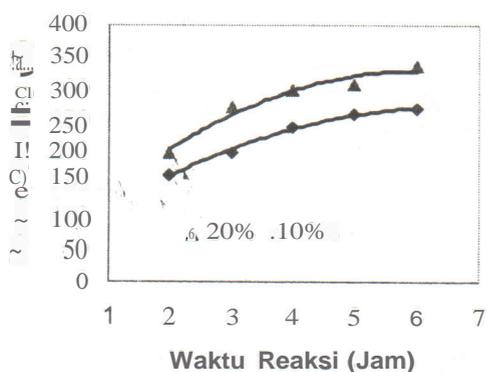


Gambar 4. Pengaruh jenis pelarut pada persen grafting

air dan 2% SDS 0% alkohol adalah 2% SDS > n-propanol > ethanol > methanol.. Meningkatkan kelarutan menyebabkan tingginya ketersediaan monomer untuk reaksi grafting yang menghasilkan peningkatan persen grafting. Persen grafting pada methanol rendah karena kemampuan methanol berdifusi ke dalam serat rayon. Tingginya Ukuran partikel metanol yang lebih kecil dibanding alcohol lain akan meningkatkan perpindahan rantai dan menyebabkan berkurangnya radikal pada substrat dan mengakibatkan menurunnya persen grafting. Dari grafik diatas untuk kondisi grafting dengan dosis 10 kGy, 10 % monomer dengan pelarut air dan 2% SDS. dipilih sebagai kondisi optimum grafting karena memiliki persen grafting yang tinggi.

c. Konsentrasi Monomer

Pengaruh konsentrasi monomer pada persen grafting dapat dilihat pada gambar 5, untuk dosis iradiasi 10kGy, konsentrasi monomer 10% atau 20 % dalam pelarut air dan 2% SDS, suhu reaksi 40°C dan pada rentang waktu reaksi tertentu. Pada grafik tersebut terlihat persen grafting meningkat dengan meningkatnya konsentrasi monomer, hal ini dapat dipahami yaitu dengan meningkatnya konsentrasi monomer maka keberadaan monomer untuk proses grafting akan meningkat seiring bertambahnya konsentrasi monomer. Persen grafting tertinggi didapat adalah 270 and 335 % untuk 6 jam waktu reaksi untuk konsentrasi monomer 10% dan 20%. Konsentrasi monomer optimal adalah 10% dimana besarnya persen grafting memenuhi unsur keperluan absorpsi logam dan pada



Gambar 5. Pengaruh konsentrasi monomer pada persen grafting

monomer konsentrasi rendah akan lebih ekonomis.

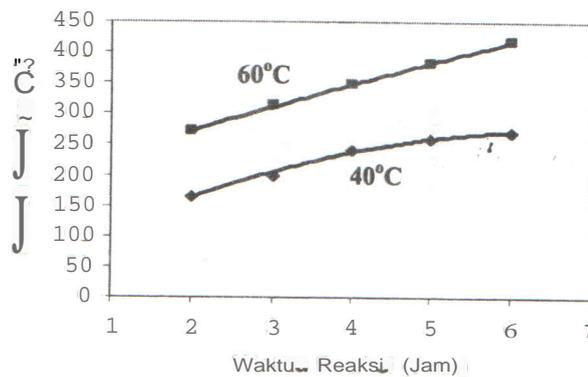
dipilih temperatur 40°C sebagai kondisi optimum.

d. Temperatur Reaksi

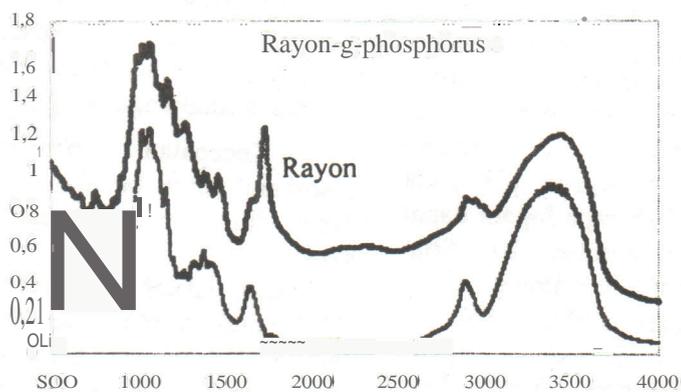
Temperatur reaksi merupakan faktor penting pada reaksi grafting. Gambar 6 menunjukkan pengaruh temperature reaksi terhadap persen grafting untuk kondisi grafting dengan dosis 10 kGy, konsentrasi monomer 10% dengan temperatur reaksi 40°C dan 60°C. Grafik diatas menunjukkan persen grafting meningkat dengan meningkatnya temeratur reaksi. Perubahan temperatur dari 40°C menjadi 60°C, untuk waktu reaksi 4 jam, persen grafting meningkat dari 242 and 347%. Peningkatan temperatur akan meningkatkan difusi monomer ke matrik polimer dan pada akhirnya akan meningkatkan persen grafting. Persen grafting untuk temperatur 60°C secara umum tinggi, maka untuk keperluan sintesis adsorbent

e. Karakterisasi dengan FTIR dan SEM

Karakterisasi dengan FTIR digunakan untuk memastikan gugus fungsional phosporus tergrafting pada polimer (rayon) dan SEM digunakan untuk melihat pengaruh grafting pada diameter dan kondisi serat rayon. Spektra dari serat rayon asli dan tergrafting dapat dilihat pada gambar 7. Spektra serat rayon memiliki puncak pada panjang gelombang 1060 cm⁻¹ mewakili gugus fungsi C - O stretching dari ikatan P-1,4 glycosides dan ikatan karbonil terlihat pada puncak 1640 cm⁻¹ and streching hidroksil terlihat puncak pada 3400 cm⁻¹. Untuk serat rayon tergrafting ikatan karbonil bergeser ke panjang gelombang 1732 cm⁻¹ yang merupakan indikator tergraftingnya monomer



Gambar 6. Pengaruh temperature pada persen grafting

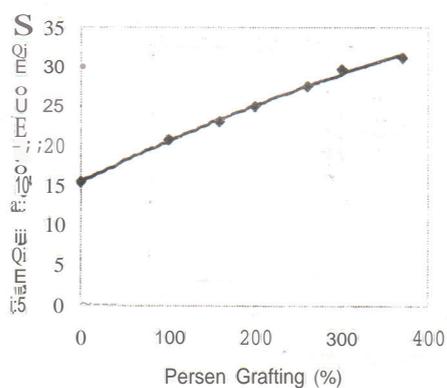


Gambar 7. Spektrum IR Rayon dan Tergrafting

phosphorus dan selain itu terlihat puncak pada 1262 cm^{-1} and 1160 cm^{-1} yang berturut-turut mewakili ikatan dari gugus P=O dan O-P-O.

Diameter serat rayon asli dan tergrafting yang diamati dengan SEM dapat dilihat pada gambar 8a. rerata diameter serat polimer asli dan tergrafting 100%, 200%

dan 300% adalah berturut turut 15.5, 20.7, 25 and 29.6 μm . dan dari gambar SEM juga terlihat tidak terjadi kerusakan pada serat rayon yang tergrafting sampai dengan 300%. Hal itu mempengaruhi penentuan kondisi optimum diambil pada persen grafting maksimum 300%



Gambar 8. Relasi antara Prsen grafting dan diameter serat rayon



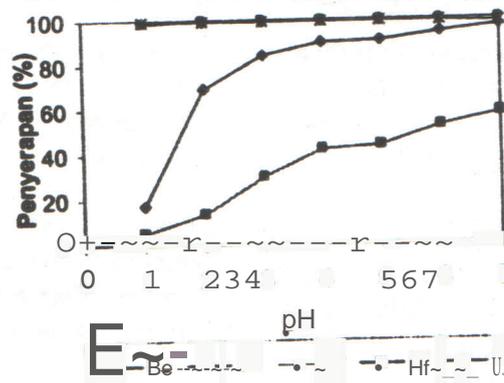
Gambar 9. Foto SEM serat rayon asli dan 160% persen grafting

f. Penyerapan logam secara batch

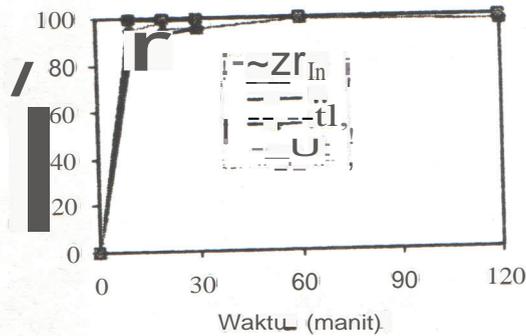
Untuk melihat kemampuan penyerapan logam dari rayon adsorbent dengan gugus fungsi phosphorus maka dilakukan pengujian dengan mempelajari pengaruh pH dan kecepatan penyerapan. Pengaruh pH pada penyerapan beberapa logam dapat dilihat pada gambar 10. Sifat protonasi dan deprotonasi pada adsorbent menyebabkan nilai pH larutan sangat berpengaruh pada proses penyerapan logam. Pada rentang pH 1-7 persen penyerapan

logam adalah $Co < Be < U, Zr,$ dan Hf. Untuk logam U, Zr dan Hf pada rentang terserap lebih besar dari 99%, maka adsorbent dapat digunakan walaupun tingkat keasaman lingkungan tinggi.

Kecepatan penyerapan adsorbent untuk beberapa logam dapat dilihat pada gambar 10. Konsentrasi logam yang digunakan adalah 100 ppb pada pH 2 untuk waktu reaksi sampai dengan 120 menit. Dari grafik diatas terlihat setelah 20 menit



Gambar 10. Pengaruh pH terhadap penyerapan logam



Gambar 11. Kecepatan penyerapan logam

reaksi lebih dari 95% logam terserap, hal ini menunjukkan rayon adsorbent dengan gugus phosphorus memiliki kecepatan reaksi yang tinggi.

Penutup

Sintesis adsorbent dengan menggunakan bahan dasar serat rayon yang di grafting phosphorus dengan proses radiasi memiliki kondisi optimum grafting yang lebih baik bila dibandingkan dengan bahan polimer poliethilen. Untuk bahan poliethelen kondisi optimum grafting adalah dosis 200 kGy, konsentrasi monomer 20%, temperatur reaksi 60°C dan

waktu reaksi 8 jam dengan persen grafting sebesar 189% [6], dengan digunakan serat rayon kondisi optimum grafting berubah menjadi dosis 10 kGy, konsentrasi monomer 10%, temperatur reaksi 40°C dan waktu reaksi 4 jam dengan persen grafting sebesar 242%. Dengan digunakannya serat rayon maka lebih ekonomis dan lebih potensial untuk penerapannya pada skala industri. Selain kondisi optimum grafting yang lebih baik, adsorbent phosphorus berbahan dasar rayon juga memiliki kecepatan penyerapan yang lebih baik karena kemampuan swelling yang lebih baik.

Daftar Pustaka

- Chauhan G.S., Jaswal S.C, Verma M. Carbohydrate polymers 66, 435-443, 2006
- Seko.N, Tamada M, Yoshii F, Nuc.Inst.. and Methods in Physics Research B,236,21-29,2005
- Merdivan M., Buchmeiser M.R., Bonn G., Analytica Chimica Acta, 402, 91-97, 1999
- Alexandratos S.D., Subramanian Natesan, Eur. Polym. J, 35,431-436, 1999
- Trochimzcuk A.W., Eur. Polym. J, 35, 1457-1464, 1999
- Basuki F. Seko N, Tamada M, Sugo T, Kume T, J.ion Exchange,14, A, 209-212,2003
- Seko N, Basuki F, Tamada M, Yoshii F, Reactive Func. Polymers, 59, 235-241,2004