

PENGEMBANGAN MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER (MIP) SEBAGAI ADSORBEN SELEKTIF ION LOGAM KADMIUM (Cd^{2+})

DEVELOPMENT OF MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER (MIP) AS SELECTIVE ADSORBEN FOR CADMIUM METAL ION (Cd^{2+})

Oleh: Neny Rahmawati, Siti Marwati, Regina Tutik Padmaningrum, Annisa Fillaeli, & Isana SYL.

Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA Universitas Negeri Yogyakarta

Email: neny.rahmawati.94@gmail.com, siti_marwati@uny.ac.id, regina_tutik@uny.ac.id, fillelly@yahoo.com, & isanasy12000@yahoo.com

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik gugus fungsi Cd-MIP hasil sintesis, waktu pengadukan optimum, pH larutan simulasi optimum, kapasitas adsorpsi Cd-MIP terhadap ion logam kadmium (Cd^{2+}), dan selektivitas adsorpsi Cd-MIP terhadap ion logam kadmium (Cd^{2+}) dengan ion logam kompetitor (Zn^{2+}). Pembuatan Cd-MIP dilakukan dengan teknik polimerisasi ruah yang melibatkan 2-vinylpyridine sebagai monomer fungsional, ion logam kadmium sebagai *template*, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) sebagai *crosslinker*, dan benzoyl peroksida sebagai inisiator. Karakterisasi Cd-MIP menggunakan FTIR. Kondisi optimum adsorpsi Cd-MIP terhadap ion logam kadmium (Cd^{2+}) ditentukan melalui uji adsorptivitas dengan variasi waktu pengadukan dan pH larutan simulasi. Selektivitas Cd-MIP diketahui menggunakan uji selektivitas dengan ion logam seng (Zn^{2+}) sebagai kompetitor. Penentuan konsentrasi ion logam kadmium (Cd^{2+}) menggunakan AAS. Hasil karakterisasi dengan FTIR menunjukkan adanya gugus fungsi C-H alkana, C=O ester, C=C alkena, C-O ester, ikatan hidrogen, $-\text{CH}_2-$ metilen. Kondisi optimum adsorpsi Cd-MIP terhadap ion logam kadmium (Cd^{2+}) diperoleh selama 1 jam dan pada pH 6. Kapasitas adsorpsi adsorpsi Cd-MIP terhadap ion logam kadmium (Cd^{2+}) pada kondisi optimum adalah 2,4365 mg/g. Cd-MIP selektif terhadap ion logam kadmium (Cd^{2+}) dengan ion logam Zn^{2+} sebagai kompetitor.

Kata kunci: Adsorpsi, MIP, adsorben selektif, kadmium, 2-vinylpyridine.

Abstract

This research aimed to determine functional groups characteristic of Cd-MIP produced, optimum shaking time, optimum pH of simulation solution, adsorption capacity of Cd-MIP to cadmium metal ion (Cd^{2+}), and selectivity of Cd-MIP to cadmium metal ion (Cd^{2+}) with Zn^{2+} metal ion as competitor. Cd-MIP was made by bulk polymerization using 2-vinylpyridine as functional monomer, cadmium metal ion (Cd^{2+}) as template, ethylen glycol dimethacrylate (EGDMA) as crosslinker, and benzoyl peroxide as initiator. Characterization of Cd-MIP was performed using FTIR. The optimum condition of adsorption was obtained by adsorptivity test with variation of shaking time and pH of simulation solution. Selectivity of Cd-MIP determined by selectivity test with other metal ion as competitor (Zn^{2+}). Measurement of cadmium metal ion concentration (Cd^{2+}) before and after adsorption was analyzed by AAS. Characterization by FTIR showed some functional groups of C-H alkanes, C=O ester, C=C alkenes, C-O ester, hydrogen bonding, $-\text{CH}_2-$ methylen. The optimum condition of Cd-MIP adsorption to cadmium metal ion (Cd^{2+}) was for an hour and at pH 6. The adsorption capacity of Cd-MIP to cadmium metal logam was 2,4365 mg/g. Cd-MIP was selective to cadmium metal ion (Cd^{2+}) with Zn^{2+} ion as competitor.

Keywords: adsorption, MIP, selective adsorben, cadmium, 2-vinylpyridine.

PENDAHULUAN

Kadmium merupakan salah satu komponen yang dapat mencemari lingkungan dan memerlukan penanganan khusus karena toksisitasnya yang tinggi (Padmaningrum & Prodjosantoso, 2011). Logam kadmium (Cd) dapat dihasilkan dari alam secara alami ataupun hasil

dari kegiatan manusia. Namun hasil dari kegiatan manusia, seperti limbah industri juga ikut bertanggung jawab atas bertambahnya keberadaan logam kadmium di alam (Istarani & Pandebesie, 2014).

Oleh karena itu, perlu dilakukan usaha untuk mengurangi keberadaan logam kadmium di

lingkungan. Metode yang biasa digunakan untuk mengurangi kandungan logam berat adalah metode secara kimia, antara lain pengendapan, penyerapan, penyaringan, dan koagulasi (Nurhasni, Nurifitriyani, & Salimin, 2013). Di antara metode tersebut, metode yang efektif untuk mengurangi keberadaan logam berat di lingkungan adalah metode penyerapan (O'Connell, Birkinshaw, & O'Dwyer, 2008).

Penelitian yang telah dilakukan oleh Yusuf, et al (2010) menunjukkan bahwa polimer tercetak (*Molecularly Imprinted Polymer*) dapat digunakan menjadi adsorben selektif untuk ion logam timbal (II) dengan kapasitas adsorpsi sebesar 150 µg/mg. Hal tersebut disebabkan oleh bentuk MIP yang melingkar dan memiliki bentuk rongga khusus sesuai dengan bentuk molekul target (Wan, Ma, & Lu, 2015).

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) sama halnya dengan polimer biasa yang dibuat dari monomer fungsional, inisiator, dan *crosslinker*. MIP berbasis *2-vinylpyridine* sebagai monomer fungsionalnya dapat menjadi adsorben logam berat karena pada struktur *2-vinylpyridine* terdapat atom nitrogen dalam cincin heterosiklik. Adanya atom nitrogen tersebut menjadikan senyawa *2-vinylpyridine* bersifat basa lemah dan pasangan elektron bebas pada atom nitrogen ini dapat berinteraksi dengan logam (Rao & Pattabi, 2001). Selain itu, ikatan rangkap pada senyawa *2-vinylpyridine* juga dapat berinteraksi dengan logam (Rafique, et al, 1996).

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui karakteristik Cd-MIP hasil sintesis, mengetahui waktu adsorpsi optimum Cd-MIP terhadap ion logam kadmium (Cd^{2+}), mengetahui pH optimum adsorpsi Cd-MIP terhadap ion logam

kadmium (Cd^{2+}), dan mengetahui selektivitas adsorpsi Cd-MIP terhadap ion logam kadmium (Cd^{2+}) dengan ion logam kompetitor (Zn^{2+}).

METODE PENELITIAN

Material

Kadmium asetat dihidrat ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *2-vinylpyridine*, etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), benzoil peroksida (BPO), tetrahidrofuran (THF), gas nitrogen (N_2), metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), akuades, asam nitrat (HNO_3), natrium hidroksida (NaOH), seng nitrat tetrahidrat ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), kertas saring.

Prosedur

Pembuatan NIP berbasis *2-vinylpyridine*

Sebanyak 4 mmol *2-vinylpyridine* dan EGDMA sebanyak 20 mmol ditambahkan secara berturut-turut ke dalam botol flakon. Selanjutnya sebanyak 50 mg BPO ditambahkan ke dalam botol flakon lalu dialiri gas nitrogen selama 10 menit. Botol flakon ditutup rapat, lalu dimasukkan ke dalam *waterbath* untuk melangsungkan proses polimerisasi. Polimerisasi dilakukan selama 24 jam pada suhu konstan yaitu suhu 70 °C sambil diaduk. Setelah polimer terbentuk kemudian polimer dicuci dengan campuran etanol dan akuades (1:10) untuk menghilangkan monomer *2-vinylpyridine* yang tidak bereaksi. Polimer dikeringkan pada suhu kamar dan selanjutnya digerus. *Non Imprinted Polymer* (NIP) yang diperoleh kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR.

Pembuatan Cd-MIP berbasis 2-vinylpyridine

Sebanyak 2,5 g NIP kering dilarutkan dalam 50 mL tetrahidrofuran (THF). Larutan garam logam kadmium 5 % dalam campuran air dan metanol (1:3) ditambahkan ke dalam NIP yang telah larut tetes demi tetes sambil diaduk. Selanjutnya endapan yang terbentuk didiamkan selama 1,5 jam dan disaring. Endapan dicuci dengan campuran etanol dan air (1:10). Endapan dikeringkan dan digerus agar tidak menggumpal. Pelepasan ion logam kadmium (Cd^{2+}) atau *template* dilakukan dengan cara direndam dalam larutan HNO_3 0,2 M dalam jumlah yang berlebih serta dicuci menggunakan metanol pula. Prosedur ini diulang berkali-kali sampai *template* ion logam kadmium (Cd^{2+}) terlepas semua. Penentuan ion logam kadmium (Cd^{2+}) telah terlepas menggunakan *Atomic Absorption Spectrophotometer* (AAS). Hasil yang diperoleh berupa Cd-MIP yang selanjutnya akan dikarakterisasi menggunakan FTIR.

Optimasi waktu pengadukan

Sebanyak 25 mL larutan simulasi yang berisi ion kadmium (Cd^{2+}) 40 mg/L dimasukkan ke dalam botol. Sebanyak 50 mg Cd-MIP ditimbang dan dimasukkan ke dalam botol. Botol tersebut digojok menggunakan *shaker* selama 1 jam. Setelah 1 jam, filtrat dan residu dipisahkan dengan cara disaring. Konsentrasi ion logam kadmium (Cd^{2+}) dalam filtrat diuji menggunakan AAS. Perlakuan tersebut diulang dengan variasi waktu pengadukan 2, 3, dan 4 jam. Perlakuan di atas diulang kembali dengan mengganti Cd-MIP dengan NIP. Kapasitas adsorpsi ion logam kadmium (Cd^{2+}) ditentukan tiap variasi waktu pengadukan.

Optimasi pH larutan simulasi

Sebanyak 25 mL larutan simulasi yang berisi ion kadmium (Cd^{2+}) 40 mg/L dimasukkan ke dalam botol. pH larutan simulasi diatur menjadi pH 4. Sebanyak 50 mg Cd-MIP ditimbang dan dimasukkan ke dalam botol. Botol tersebut digojok menggunakan *shaker* selama waktu pengadukan optimum. Filtrat dan residu dipisahkan dengan cara disaring. Konsentrasi ion logam kadmium (Cd^{2+}) dalam filtrat diuji menggunakan AAS. Perlakuan tersebut diulang dengan variasi pH 4, 6, dan 7. Perlakuan di atas diulang kembali dengan mengganti Cd-MIP dengan NIP. Kapasitas adsorpsi ion logam kadmium (Cd^{2+}) ditentukan tiap variasi pH larutan simulasi.

Penentuan Selektivitas

Sebanyak 25 mL larutan simulasi yang berisi ion logam kadmium (Cd^{2+}) dan ion logam kompetitor (Zn^{2+}) dengan konsentrasi masing-masing ion logam sebesar 40 mg/L disiapkan. Larutan simulasi tersebut dimasukkan ke dalam botol. pH larutan simulasi diatur hingga pH optimum. Sebanyak 25 mg Cd-MIP ditambahkan ke dalam botol. Botol tersebut digojok menggunakan *shaker* selama 1 jam dan dilanjutkan dengan penyaringan. Konsentrasi ion logam kadmium (Cd^{2+}) dan ion logam kompetitor (Zn^{2+}) akan diuji menggunakan AAS. Perlakuan di atas diulang dengan mengganti Cd-MIP dengan NIP. Koefisien distribusi dan koefisien selektivitas ditentukan relatif terhadap ion logam kompetitor (Zn^{2+}).

Teknik Analisis Data

Hasil uji adsorptivitas berupa data kapasitas adsorpsi. Kapasitas adsorpsi dapat dihitung dengan persamaan rumus berikut (Madikizela, Mdluli, & Chimuka, 2016):

$$q = \frac{V (C_0 - C_1)}{m}$$

Keterangan:

q : kapasitas adsorpsi maksimum (mg/g)

V : volume larutan (L)

C₀ : konsentrasi kadmium awal dalam larutan simulasi (mg/L)

C₁ : konsentrasi kadmium dalam larutan simulasi setelah proses adsorpsi (mg/L)

m : massa MIP yang digunakan (g)

Selektivitas ditunjukkan dengan besarnya koefisien distribusi (K_d) dan koefisien selektivitas (k) yang dapat ditentukan melalui persamaan rumus seperti berikut (Madikizela, Mdluli, & Chimuka, 2016):

$$K_d = \frac{(C_0 - C_1)}{C_1} \times \frac{V}{m}$$

Keterangan:

K_d : koefisien distribusi

V : volume larutan (L)

C₀ : konsentrasi awal larutan (mg/L)

C₁ : konsentrasi larutan setelah proses adsorpsi (mg/L)

m : massa MIP yang digunakan (g)

$$k = \frac{K_d \text{ analit}}{K_d \text{ kompetitor}}$$

Keterangan:

k : koefisien selektivitas

K_d analit : koefisien distribusi analit

K_d kompetitor : koefisien distribusi kompetitor

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Pembuatan NIP berbasis 2-vinylpyridine

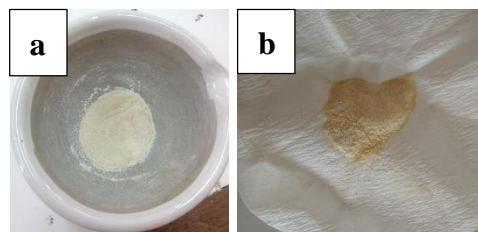
Polimerisasi yang telah dilakukan selama 24 jam dalam *waterbath* menghasilkan NIP dalam bentuk padatan berwarna gelap cokelat tua. Padatan digerus hingga diperoleh NIP dalam bentuk serbuk berwarna kecoklatan seperti dalam Gambar 1.



Gambar 1. Serbuk NIP

Pembuatan Cd-MIP berbasis 2-vinylpyridine

Cd-MIP dibuat dengan memasukkan ion logam kadmium (Cd²⁺) sebagai *template* ke dalam NIP. Selanjutnya *template* dilepaskan kembali sehingga akan terbentuk rongga spesifik. Cd-MIP yang telah mengalami pelepasan *template* berwarna lebih kekuningan daripada Cd-MIP sebelum dilepas *template*-nya. *Template* yang terlepas sebesar 4,5839 %. Serbuk Cd-MIP dapat dilihat pada Gambar 2.

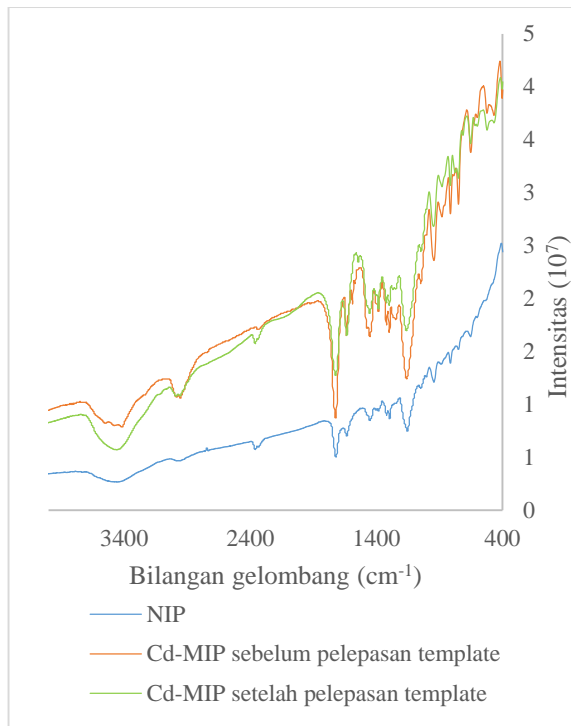


Gambar 2. Serbuk Cd-MIP Sebelum (a) dan Setelah (b) Pelepasan *template*

Karakterisasi Cd-MIP dan NIP

Karakterisasi menggunakan FTIR bertujuan untuk mengidentifikasi gugus fungsional dalam Cd-MIP dan NIP. Sampel yang dianalisis antara lain Cd-MIP sebelum dan setelah pelepasan

template serta NIP. Spektra yang diperoleh ditunjukkan dalam Gambar 3.



Gambar 3. Spektra FTIR

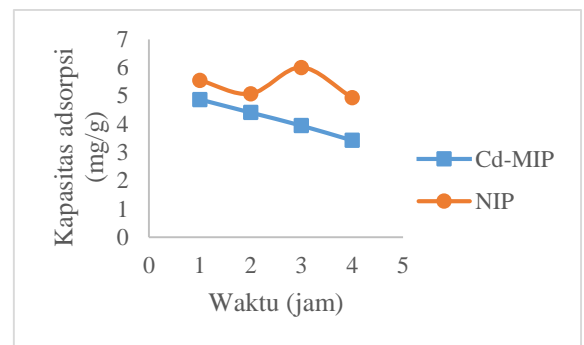
Spektra FTIR menunjukkan adanya serapan kuat yang ditemukan dalam ketiga sampel pada panjang gelombang sekitar 3400 cm^{-1} . Serapan ini mengindikasikan adanya interaksi berupa ikatan hidrogen. Selain itu pada panjang gelombang sekitar 1720 cm^{-1} terdapat serapan tajam yang menunjukkan adanya gugus C=O ester. Hal tersebut diperkuat dengan adanya serapan pada panjang gelombang sekitar 1100 cm^{-1} yang mengindikasikan adanya gugus C-O ester. Serapan ini ditemukan dalam ketiga sampel.

Serapan pada panjang gelombang sekitar 1600 cm^{-1} mengindikasikan adanya gugus alkena yang dapat ditemukan dalam ketiga sampel. Selanjutnya terdapat serapan pada panjang gelombang sekitar 2900 cm^{-1} yang hanya muncul pada Cd-MIP sebelum dan setelah pelepasan *template*, sedangkan dalam spektra NIP tidak muncul. Serapan ini mengindikasikan adanya gugus C-H alkana. Hal tersebut diperkuat dengan

munculnya serapan pada panjang gelombang sekitar 1450 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus metilen ($-\text{CH}_2-$).

Optimasi waktu pengadukan

Penentuan waktu pengadukan optimum dilakukan pada variasi waktu 1, 2, 3, dan 4 jam. Hasil adsorpsi dapat dilihat dalam Gambar 4.



Gambar 4. Grafik Hubungan antara Waktu Pengadukan dan Kapasitas Adsorpsi

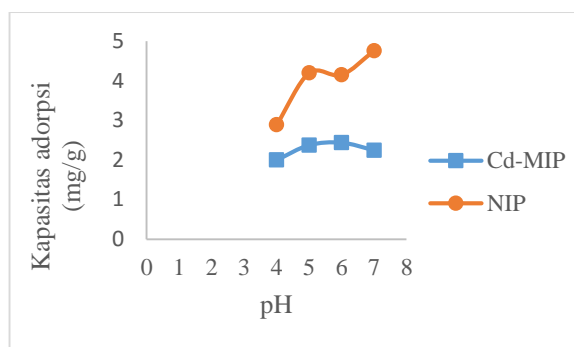
Gambar 4 menunjukkan bahwa semakin bertambahnya waktu, semakin kecil pula kapasitas adsorpsi Cd-MIP karena *template* belum terlepas secara maksimal sehingga selain proses adsorpsi juga terjadi desorpsi, meski dalam pelarut air (Ulfin, et al, 2015). Waktu optimum adsorpsi Cd-MIP adalah 1 jam karena kapasitas adsorpsi yang dihasilkan paling tinggi. Selain itu, kapasitas adsorpsi NIP lebih tinggi dari kapasitas adsorpsi Cd-MIP karena tidak adanya *template* pada NIP sehingga dapat melakukan proses adsorpsi terus-menerus serta pelepasan *template* yang kurang optimal pada Cd-MIP.

Optimasi pH larutan simulasi

Penentuan pH larutan simulasi optimum dilakukan pada variasi pH 4, 5, 6, dan 7. Hasil adsorpsi dapat dilihat dalam Gambar 5.

Kondisi asam (pH rendah) mengakibatkan kapasitas adsorpsi yang kecil karena adanya

kompetisi antara proton (H^+) dengan *template* (Cd^{2+}) yang masuk ke dalam rongga Cd-MIP.



Gambar 5. Grafik Hubungan antara pH Larutan Simulasi dan Kapasitas Adsorpsi

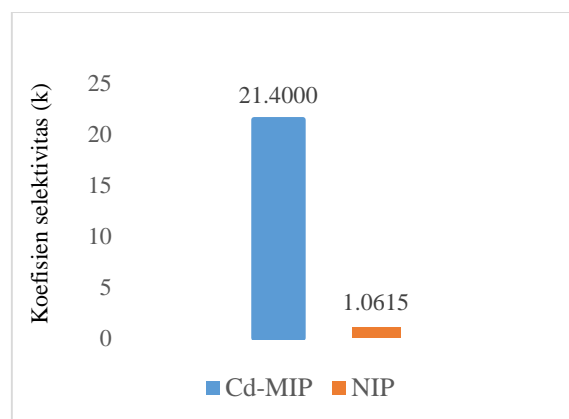
Kapasitas adsorpsi akan meningkat dengan bertambahnya pH hingga mencapai optimum karena interaksi dengan proton (protonasi) yang menurun (Yusof, 2010). pH larutan simulasi optimum adsorpsi Cd-MIP terhadap ion logam kadmium (Cd^{2+}) adalah pH 6. Penentuan pH larutan simulasi optimum tidak dilakukan pada variasi pH di atas 7 karena dikhawatirkan terjadi hidrolisis yang dapat membentuk endapan hidroksida pada kondisi basa sehingga dapat mengganggu proses adsorpsi (Zhai, et al, 2007 dan Singh & Mishra, 2009).

Penentuan Selektivitas

Uji selektivitas dilakukan dengan menggunakan ion logam seng (Zn^{2+}) sebagai kompetitor. Ion logam seng dipilih sebagai kompetitor karena dalam bentuk unsurnya, seng dan kadmium merupakan unsur dalam satu golongan yang sama yaitu golongan IIB. Unsur dalam golongan yang sama, umumnya memiliki kemiripan, baik sifat kimia maupun sifat fisika (Day & Selbin, 1987). Hasil uji selektivitas disajikan dalam Gambar 6.

Gambar 6 menunjukkan koefisien selektivitas Cd-MIP lebih tinggi dibandingkan dengan koefisien selektivitas NIP. Dengan kata

lain, Cd-MIP lebih selektif daripada NIP terhadap ion logam kadmium (Cd^{2+}).



Gambar 6. Diagram koefisien selektivitas Cd-MIP dan NIP

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa karakteristik gugus fungsi yang dianalisis menggunakan FTIR pada Cd-MIP sebelum & setelah pelepasan *template* serta NIP memiliki gugus fungsional yang hampir sama. Perbedaannya terletak pada tidak adanya gugus C-H alkana pada NIP. Kondisi optimum adsorpsi Cd-MIP terhadap ion logam kadmium (Cd^{2+}) ialah selama waktu pengadukan 1 jam dan pada larutan simulasi pH 6. Cd-MIP selektif terhadap ion logam kadmium (Cd^{2+}) dengan ion logam Zn^{2+} sebagai kompetitor

Saran

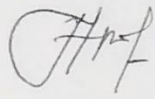
Beberapa saran yang dapat diajukan terkait penelitian yang telah dilakukan antara lain perlu dilakukan penelitian lebih lanjut dengan optimasi pelepasan *template* pada MIP agar dapat menjerap ion logam lebih maksimal, perlu dilakukan pula karakterisasi dengan instrumen yang lain sehingga interaksi antara monomer fungsional, *template*, dan *crosslinker* dapat terlihat, serta perlu adanya

penambahan variasi jenis ion logam sebagai kompetitor.

DAFTAR PUSTAKA

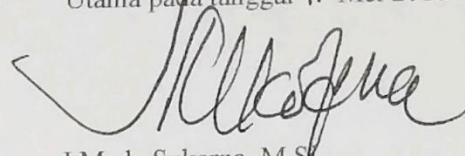
- Day, M.C. & Selbin, J. (1987). *Kimia Anorganik Teori*. (Terjemahan Wisnu Susetyo). Yogyakarta: Gadjah Mada University Press.
- Istarani, F. & Pandebesie, E.S. (2014). Studi Dampak Arsen (As) dan Kadmium (Cd). *Jurnal Teknik Pomits*, 3(1), 53–58.
- Madikizela, L.M., Mdluli, P.S., & Chimuka, L. (2016). Experimental and Theoretical Study of Molecular Interactions between 2-Vinyl Pyridine and Acidic Pharmaceuticals Used as Multi-Template Molecules in Molecularly Imprinted Polymer. *Reactive and Functional Polymer*.
- Nurhasni, Salimin, Z., & Nurifitriyani, I. (2013). Pengolahan Limbah Industri Elektroplating dengan Proses Koagulasi Flokulasi. *Valensi*, 3(1), 41–47.
- O'Connell, D.W., Birkinshaw, C., & O'Dwyer, T.F. (2008). Heavy Metal Adsorbents Prepared from the Modification of Cellulose: a Review. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6709–6724.
- Padmaningrum, R.T. & Prodjosantoso, A.K. (2011). *Kimia Lingkungan*. Yogyakarta: Kanisius.
- Rafique, U., Mazhar, M., Ali, S., et al. (1996). Analytical and Electrical Studies on Poly (2-Vinylpyridine) Complexes. *Synthetic Metals*, 78, 73–77.
- Rao, K.M. & Pattabi, M. (2001). Effect of Polymer-Metal Particle Interaction on the Structure of Particulate Silver Films Formed on Softened Polymer Substrates. *New Material Electrochemical Systems*, 4, 11-15.
- Singh, D.K. & Mishra, S. (2009). Synthesis, Characterization and Removal of Cd(II) Using Cd(II)-Ion Imprinted Polymer. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1547–1551.
- Ulfin, I., Juwono, H., Anggraini, Y.M., et al. (2015). Penurunan Kadar Ion Cd^{2+} dari Larutan Menggunakan Biomassa dan Karbon Aktif dari Tempurung Biji Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L). Makalah disajikan dalam Seminar Nasioanl Kimia dan Pendidikan Kimia VII FKIP Universitas Negeri Sebelas Maret 18 April 2015. ISBN: 978-602-73159-0-7.
- Wan, Y., Ma, H., & Lu, B. (2015). *MIPs in Aqueous Environments*. Diambil pada tanggal 05 April 2017 dari <https://doi.org/10.1007/10>.
- Yusof, N.A., Beyan, A., Haron, Md.J., et al. (2010). Synthesis and Characterization of a Molecularly Imprinted Polymer for Pb^{2+} Uptake Using 2-vinylpyridine as the Complexing Monomer. *Sains Malaysiana*, 39(5), 829–835.
- Zhai, Y., Liu, Y., Chang, X., et al. (2007). Selective Solid-Phase Extraction of Trace Cadmium (II) with an Ionic Imprinted Polymer Prepared from a Dual-Ligand Monomer. *Analytica Chimica Acta*, 593, 123–128.

Artikel ini telah disetujui untuk diterbitkan
oleh Pembimbing pada tanggal 15 Mei 2018



Siti Marwati, M.Si.
NIP. 19770103 200604 2 001

Artikel ini telah di-review oleh Penguji
Utama pada tanggal 11 Mei 2018



I Made Sukarna, M.Si.
NIP. 19530901 198601 1001