



**LAPORAN SKRIPSI – TK141581**

**PENGARUH PROPERTI KOPOLIMER BERBASIS  
*ZWITTERIONIC SULFOBETAINE* TERHADAP  
KEMAMPUAN GELNYA DALAM MENGADSORPSI  
ION LOGAM BERAT**

**Oleh:**

**Septa Ardiansyah**

**NRP. 02211440000041**

**Rizka Aulia Rahmati**

**NRP. 02211440007001**

**Dosen Pembimbing:**

**Dr. Eva Oktavia Ningrum, ST., MS.**

**NIP. 1984 10 23 2009 12 2009**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2018**



**FINAL PROJECT REPORT – TK 141581**

**THE EFFECT OF COPOLYMER PROPERTY BASED  
ON ZWITTERIONIC SULFOBETAINE TO THE  
ABILITY OF ITS GEL TO ADSORB HEAVY METAL  
ION**

**Septa Ardiansyah  
NRP. 0221144000041**

**Rizka Aulia Rahmati  
NRP. 02211440007001**

**Academic Supervisor:  
Dr. Eva Oktavia Ningrum, ST., MS.  
NIP. 1984 10 23 2009 12 2009**

**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2018**

## LEMBAR PENGESAHAN

### PENGARUH PROPERTI KOPOLIMER BERBASIS ZWITTERIONIC SULFOBETAINE TERHADAP KEMAMPUAN GELNYA DALAM MENGADSORPSI ION LOGAM BERAT

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar  
Sarjana Teknik pada  
Program studi S-1 Departemen Teknik Kimia  
Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

**Septa Ardiansyah**

**0221144000041**

**Rizka Aulia Rahmati**

**02211440007001**

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T., M.S.  
(Pembimbing)
2. Dr. Ir. Sumarno, M.Eng.  
(Penguji I)
3. Hikmatun Ni'mah, S.T., MSc., Ph.D  
(Penguji II)
4. Prof. Dr. Ir. Heru Setyawan, M.Eng.  
(Penguji II<sup>1</sup>)



Surabaya, Juli 2018

**PENGARUH PROPERTI KOPOLIMER BERBASIS  
ZWITTERIONIC SULFOBETAINE TERHADAP  
KEMAMPUAN GELNYA DALAM MENGADSORPSI  
ION LOGAM BERAT**

Nama/NRP : Septa Ardiansyah 02211440000041  
Rizka Aulia Rahmati 02211440007001  
Departemen : Teknik Kimia FTI – ITS  
Dosen Pembimbing : Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T.,  
M.S.

**ABSTRAK**

Seiring dengan meningkatnya kebutuhan produk hasil proses *elektroplating* mendorong berkembangnya industri *elektroplating* di Indonesia. Namun demi menjaga kelestarian lingkungan tentu diperlukan juga perkembangan teknologi pengolahan limbah industri tersebut. Adsorben dari kopolimer NIPAM-co-DMAAPS gel yang terdiri dari monomer *N-isopropilacrylamide* (NIPAM) dan *N,N-dimethy(acrylamidopropyl)ammoniumpropane sulfonate* (DMAAPS) dapat digunakan sebagai inovasi penanganan pencemaran logam berat tersebut. DMAAPS bersifat *zwitterionic* dan *thermosensitive*. Zwitterion memiliki dua muatan sekaligus yang dapat menyerap kation maupun anion secara simultan. Sedangkan NIPAM bersifat *thermosensitive* digunakan sebagai *spacer* untuk menghindari ikatan *interchain*, *intrachain* dan *intragroup* antar ion bermuatan pada homopolimer zwitterion poly( DMAAPS). Pada penelitian ini, karakterisasi properti

kopolimer seperti gugus fungsional, struktur molekul, sifat hidrofob atau hidrofil kopolimer, property termal, viskositas, dan sifat fasa transisi *thermosensitive* UCST dan LCST kopolimer [NIPAM-co-DMAAPS] dan kemampuan adsorpsi gelnya dievaluasi dengan variasi konsentrasi monomer NIPAM:DMAAPS 100:0, 95:5, 90:10, 85:15 dan 80:20 dalam media larutan  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  sebagai sumber ion  $\text{Cr}^{3+}$  yang dominan terdapat dalam limbah elektroplating. Kopolimer NIPAM-co-DMAAPS disintesa melalui reaksi polimerisasi radikal bebas dengan *N,N,N',N'-tetramethylenediamine* (TEMED) sebagai akselerator, *Ammonium peroxodisulfate* (APS) sebagai inisiator. Sedangkan untuk kopolimer gel ditambahkan cross-linker berupa *N,N'-Methyl-enebisacrylamide* (MBAA). Spektra IR menunjukkan bahwa proses polimerisasi yang dilakukan berhasil, dan penyerapan ion logam berat terbesar terjadi pada kopolimer dengan perbandingan NIPAM:DMAAPS 80:20.

**Kata kunci :** NIPAM, DMAAPS, Kopolimer gel, zwitterionic, elektroplating

# **THE EFFECT OF COPOLYMER PROPERTY BASED ON ZWITTERIONIC SULFOBETAINE TO THE ABILITY OF ITS GEL TO ADSORB HEAVY METAL ION**

Name/NRP : Septa Ardiansyah 02211440000041  
Rizka Aulia Rahmati 02211440007001  
Department : Chemical Engineering FTI – ITS  
Advisor : Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T., M.S.

## **ABSTRACT**

Along with the development of electroplating process results encourage the development of electroplating industry in Indonesia. However, in order to maintain environmental health is also needed industrial waste processing technology. Adsorbent of NIPAM-co-DMAAPS gel copolymers containing of N-isopropylacrylamide (NIPAM) and N, N-dimethyl(acrylamidopropyl)ammoniumpropane sulfonate (DMAAPS) monomers can be used as an innovative treatment of heavy metal pollution. DMAAPS is zwitterionic and thermosensitive. Zwitterion has two charges at once which can absorb cations or anions simultaneously. While NIPAM is thermosensitive as a spacer to avoid inter-chain, intrachain and intragroup bonds between charged ions on zwitterion poly homopolymers (DMAAPS). In this study, characterization of copolymer properties such as functional groups, molecular structures, hydrophobic or hydrophilic properties of copolymers, thermal properties, viscosities, and UCST/LCST transitional thermosensitive phase properties of copolymers [NIPAM-

co-DMAAPS] and gel adsorption capacity were evaluated by monomer concentrations NIPAM: DMAAPS 100: 0, 95: 5, 90:10, 85:15 and 80:20 in Cr (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution medium as Cr<sup>3+</sup> containing ions which can be found in electroplating water. The NIPAM-co-DMAAPS copolymer is synthesized by free radical polymerization reaction with N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine (TEMED) as an accelerator, Ammonium peroxydisulfate (APS) as the initiator. As for the gel copolymer added cross-linker in the form of N, N'-Methyl-enebisacrylamide (MBAA). The IR spectra showed that the process performed was successful, and maintaining heavy metal ions occurred on the copolymer by selecting NIPAM: DMAAPS 80:20.

**Keywords :** NIPAM, DMAAPS, Copolymer Gel,  
Zwitterionic, Electroplating

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kami sampaikan kehadiran Allah SWT karena hanya dengan rahmat dan berkah-Nya sehingga kami dapat menulis dan telah menyelesaikan laporan skripsi dengan judul “**PENGARUH PROPERTI KOPOLIMER BERBASIS ZWITTERIONIC SULFOBETAINE TERHADAP KEMAMPUAN GELNYA DALAM MENGADSORPSI ION LOGAM BERAT**”.

Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan proposal skripsi ini dapat selesai atas bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada :

1. Bapak Juwari, ST, M.Eng. PhD, selaku Kepala Departemen S1 Teknik Kimia FTI-ITS.
2. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng selaku Kepala Laboratorium Teknologi Material, Ibu Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T., M.S. selaku Dosen Pembimbing atas bimbingan dan arahan yang sudah diberikan.
3. Ibu Dr. Lailatul Qadariah, S.T., M.T, selaku koordinator Tugas Akhir dan Skripsi Departemen Teknik kimia FTI-ITS.
4. Bapak dan Ibu Dosen pengajar dan seluruh karyawan Departemen Teknik Kimia FTI-ITS.
5. Orang tua dan seluruh keluarga yang telah memberikan dukungan, doa, dan kasih sayang kepada kami.
6. Teman-teman di Laboratorium Teknologi Material, para teman – teman yang telah memberikan saran dan motivasi serta seluruh pihak yang tidak dapat penyusun sebutkan satu per satu, yang turut membantu penyusun .

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan laporan skripsi ini masih banyak terdapat kekurangan, sehingga saran dan kritik yang membangun dari semua pihak sangat diharapkan untuk kesempurnaan laporan ini.

Surabaya, 27 Juli 2018

Penulis



## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b>	
<b>LEMBAR PENGESAHAN</b>	
<b>ABSTRAK</b> .....	i
<b>ABSTRACT</b> .....	iii
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	v
<b>DAFTAR ISI</b> .....	vi
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	viii
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	x
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
I.1 Latar Belakang .....	1
I.2 Perumusan dan Pembatasan Masalah .....	4
I.3 Tujuan Penelitian .....	6
I.4 Manfaat Penelitian .....	6
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
II.1 Polimerisasi Radikal Bebas .....	7
II.2 Gel .....	9
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN</b>	
III.1 Bahan yang Digunakan .....	18
III.2 Peralatan Penelitian .....	19
III.3 Variabel Penelitian .....	23
III.4 Karakterisasi Hasil Penelitian .....	23
III.5 Blok Diagram Penelitian .....	27
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	
IV.1 Properti Kopolimer NIPAM- <i>co</i> -DMAAPS .....	32
IV.2 Adsorpsi Gel .....	53
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN</b>	
V.1 Kesimpulan .....	60
V.2 Saran .....	60
<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	xi

**APPENDIKS A**  
**APPENDIKS B**

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar II.1</b>	Tahap Inisiasi pada Polimerisasi Radikal Bebas.....	8
<b>Gambar II.2</b>	Tahap Propagasi pada Polimerisasi Radikal Bebas.....	8
<b>Gambar II.3</b>	Tahap Terminasi pada Polimerisasi Radikal Bebas.....	8
<b>Gambar II.4</b>	Skematik <i>micellular</i> gel.....	9
<b>Gambar II.5</b>	Ilustrasi Model Struktur Variasi Bentuk Fisik <i>Poly</i> (DMAAPS) dalam Larutan Encer (a) Polimer-Gel Transparan (b) Polimer-Gel Buram (c) Larutan Encer dalam Air Transparan (65°C) dan (c) Larutan Encer dalam NaCl Transparan (20°C).....	10
<b>Gambar II.6</b>	Diagram fase yang menunjukkan area konsentrasi aseton dan <i>relative length increase</i> pada gel <i>acrylamide</i> yang terbentuk. ....	11
<b>Gambar II.7</b>	Volume Phase Transition (VPT) dari gel pada berbagai macam stimulus .....	13
<b>Gambar II.8</b>	Tekanan Osmotik pada gel. Komponen yang menentukan yaitu <i>rubber elasticity</i> , <i>polymer-polymer affinity</i> dan <i>hydrogen-ion pressure</i> .....	14
<b>Gambar II.9</b>	<i>Degree of swelling</i> (rasio antara volume <i>equilibrium</i> dengan volume awal dari <i>N-isopropylacrylamide</i> gel ( <i>open circles</i> ) dan <i>acrylamide</i> gel ( <i>filled circles</i> ) dalam campuran air dan dimethylsulfoxide (DMSO) di <i>plot</i> sebagai fungsi komposisi pelarut.....	15
<b>Gambar II.10</b>	<i>Degree of swelling</i> (rasio antara volume <i>equilibrium</i> dengan volume awal dari <i>N-isopropylacrylamide</i> gel ( <i>open circles</i> ) dalam campuran air di <i>plot</i> sebagai fungsi suhu. ....	15
<b>Gambar III.1</b>	Proses Pemurnian <i>N,N</i> -dimethyl laminopropylacrylamide (DMAPAA).....	19

<b>Gambar III.2</b>	Tahapan Proses Pembuatan Monomer DMAAPS.....	21
<b>Gambar III.3</b>	Sketsa pembuatan kopolimer gel [NIPAM- <i>co</i> -DMAAPS] .....	22
<b>Gambar III.4</b>	Ilustrasi <i>Contact Angle</i> .....	24
<b>Gambar IV.1</b>	Spektra FTIR NIPAM .....	33
<b>Gambar IV.2</b>	Spektra FTIR DMAAPS.....	34
<b>Gambar IV.3</b>	Spektra FTIR Copolimer (NIPAM- <i>co</i> -DMAAPS) dengan konsentrasi monomer NIPAM: DMAAPS (a) 100:0 (b) 95:5 (c) 90:10 (d) 85:15 (e) 80:20.....	37
<b>Gambar IV.4</b>	Perbandingan spektra NIPAM, DMAAPS dan Kopolimer.....	38
<b>Gambar IV.5</b>	Hasil Spektra NMR pada kopolimer NIPAM:DMAAPS (a) 95:5 dan (b) 80:20.....	40
<b>Gambar IV.6</b>	Struktur molekul NIPAM- <i>co</i> -DMAAPS .....	42
<b>Gambar IV.7</b>	Suhu Transisi Copolimer 10 g/L, <i>heating rate</i> (1°C/menit) dalam air .....	44
<b>Gambar IV.8</b>	Suhu Transisi Copolimer 10 g/L, <i>heating rate</i> (1°C/menit) dalam Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	45
<b>Gambar IV.9</b>	Hasil Analisa Suhu Transisi secara Visual dengan rasio Monomer NIPAM : DMAAPS (a) 100:0 (b) 95:5 (c) 90:10 (d) 85:15 (e) 80:20 .....	47
<b>Gambar IV.10</b>	Hasil Analisa <i>Contact Angle</i> .....	49
<b>Gambar IV.11</b>	Grafik Viskositas Terhadap Rasio Kopolimer...51	51
<b>Gambar IV.12</b>	Grafik DSC pada Rasio Kopolimer 80:20.....	53
<b>Gambar IV.13</b>	Hasil Adsorpsi terhadap suhu.....	55
<b>Gambar IV.14</b>	Hubungan LCST dengan Adsorpsi Kopolimer gel NIPAM- <i>co</i> -DMAAPS (a) 95:5 (b) 90:10 (c) 85:15 (d)80:20.....	57

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel III.1</b>	Kondisi Sintesa Kopolimer dan Kopolimer Gel .....	20
<b>Tabel IV.1</b>	Komposisi Logam dalam Limbah Elektroplating.....	54
<b>Tabel IV.2</b>	Karakteristik Kopolimer poly(NIPAM) dan NIPAM- <i>co</i> -DMAAPS.....	59

# BAB I

## PENDAHULUAN

### I.1 Latar Belakang

Seiring dengan meningkatnya kemajuan teknologi dalam kegiatan industri, kebutuhan akan produk yang menggunakan proses *elektroplating* mendorong berkembangnya industri *electroplating* di Indonesia. Perkembangan tersebut selain memberikan dampak positif, juga menimbulkan dampak negatif terhadap lingkungan berupa limbah yang dihasilkan. Limbah dari proses *elektroplating* merupakan limbah logam berat yang termasuk dalam limbah B3 (Bahan Beracun Berbahaya) (Nurhasni,2013). Bahan pencemar dalam limbah cair *elektroplating* yang sering menjadi perhatian adalah ion-ion logam berat karena selain sifat toksik dari ion-ion tersebut meskipun berada pada konsentrasi yang rendah (ppm) juga dapat bersifat bioakumulasi dalam siklus rantai makanan (Sharma dan Weng, 2007). Kuantitas limbah yang dihasilkan dalam proses *elektroplating* tidak terlampau besar, tetapi tingkat toksisitasnya sangat berbahaya, terutama krom, nikel dan seng.

Dewasa ini banyak teknologi yang dikembangkan untuk menurunkan kadar logam berat limbah cair industri. Metode konvensional yang umum digunakan dalam pemisahan logam berat limbah cair industri yaitu presipitasi dan netralisasi (Rubio dkk, 2002). Namun metode ini menghasilkan limbah sekunder berupa *sludge* dengan konsentrasi ion logam berat yang tinggi. Selain itu, metode alternatif telah dikembangkan antara lain *Reverse Osmosis* (RO), *Nano Filtration* (NF) yang menggunakan membran sebagai media pemisahan logam berat namun kekurangan dari metode ini memerlukan biaya operasional yang tinggi. Penggunaan adsorben yang mengandung ligan seperti *ion-exchange* grup atau *chelating agent* memiliki kelemahan pada saat proses regenerasi resin kation maupun anion karena memerlukan asam kuat dan basa kuat (Qdais, 2004). Adsorpsi menggunakan adsorben *thermosensitive* gel berbahan baku

polimer *zwitterionic betaine* dipandang sebagai salah satu metode paling efektif untuk penanggulangan kontaminasi ion logam berat. Ion logam berat akan diikat oleh partikel ion *zwitter* yang terdapat pada rantai polimer *betaine* (Liu dkk, 2010). *Zwitterionic betaine* mampu mengikat secara simultan baik anion maupun kation pada limbah cairan (*simultaneous adsorption*) (Ningrum, 2014).

*Zwitterionic betaine* polimer pada umumnya *thermosensitive* di dalam larutan *aqueous*, tidak larut di dalam air di bawah suhu *Upper Critical Solution Temperature* (UCST), namun larut di atas suhu UCST. Pada suhu di bawah UCST, *zwitterionic* polimer berada dalam kondisi *collapse coil* karena adanya interaksi *intra-* dan/atau *inter-chain*. Namun, pada suhu di atas UCST energi termal dapat mengatasi hambatan dari interaksi *intra-* dan/atau *inter-chain* (Salamone dkk, 1978). Terdapat tiga jenis *zwitterionic* polimer yaitu *sulfobetaine*, *phosphobetaine* dan *carboxybetaine* yang terdiri dari *sulfonate*, *phosphate* dan *carboxylate* sebagai grup anionik dan *quaternary ammonium* sebagai grup kationik (Kudaibergenov, 2006). *N,N'-dimethyl(acrylamidopropyl)ammonium propane sulfonate* (DMAAPS) merupakan salah satu contoh dari *zwitterionic sulfobetaine* polimer.

Takahashi dkk (2011) melakukan penelitian karakteristik properti *thermosensitive* polimer NIPAM-co-DMAAPS dalam larutan garam. Konsentrasi monomer yang digunakan adalah 5%, 10% dan 20% DMAAPS. Selain itu, karakterisasi sifat fasa transisi *thermoresponsive poly*(NIPAM-co-DMAAPS) dilakukan pada variasi jenis dan konsentrasi larutan garam NaCl dan  $C_6H_5Na_3O_7$ . LCST *poly*(NIPAM-co-DMAAPS) meningkat seiring peningkatan konsentrasi monomer DMAAPS dan turun seiring peningkatan konsentrasi larutan garam. Ning dkk (2013) melakukan penelitian karakteristik properti *thermosensitive Poly*(*N,N'-dimethyl(acrylamidopropyl)ammonium propane sulfonate*)[*poly*(DMAAPS)] dalam larutan garam natrium klorida (NaCl) 0,1M. Karakterisasi *yield* polimer, viskositas intrinsik,

berat molekul, fraksi gel dan sifat fasa transisi *thermoreponsive* dilakukan pada variasi konsentrasi monomer DMAAPS. Pada konsentrasi monomer yang tinggi, larutan *poly*(DMAAPS) secara fisik membentuk gel karena adanya ikatan *interchain* pada grup *zwitterionic*. Larutan polimer DMAAPS menunjukkan fasa transisi *thermoreponsive* pada temperatur UCST. Febryanita dan Firdaus (2016) melakukan penelitian mengenai pengaruh konsentrasi monomer terhadap properti adsorpsi dan desorpsi *thermosensitive* NIPAM-*co*-DMAAPS gel. Pada penelitian ini menggunakan variasi perbandingan konsentrasi monomer NIPAM:DMAAPS yaitu 8:2, 8,5:1,5 dan 9:1 dengan variasi suhu saat adsorpsi dan desorpsi yaitu 10 °C, 30 °C, 50 °C dan 70 °C dengan menggunakan larutan Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> dan Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Dari penelitian yang telah dilakukan diketahui bahwa adsorpsi terbaik terjadi pada gel dengan konsentrasi monomer 9:1. Akan tetapi pada hasil uji desorpsi didapatkan nilai desorpsi yang rendah pada suhu operasi tinggi. Suharto (2017) melakukan penelitian mengenai pengaruh konsentrasi *cross-linker* terhadap properti adsorpsi dan desorpsi *thermosensitive* NIPAM-*co*-DMAAPS gel. Pada penelitian ini digunakan variasi perbandingan konsentrasi monomer NIPAM:DMAAPS yaitu 8:2 dengan variasi suhu saat adsorpsi dan desorpsi yaitu 10 °C, 30 °C, 50 °C dan 70 °C dengan menggunakan larutan Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Kemampuan adsorpsi dari NIPAM-*co*-DMAAPS gel mengalami penurunan seiring dengan meningkatnya suhu operasi. Kemampuan desorpsi dari NIPAM-*co*-DMAAPS gel naik seiring dengan bertambahnya suhu. Nilai swelling degree dan adsorpsi dari NIPAM-*co*-DMAAPS gel berbanding lurus seiring dengan naiknya suhu. Bagus dan Chynintya (2018) melakukan penelitian mengenai sintesa dan karakterisasi properti kopolimer NIPAM-*co*-DMAAPS. Pada penelitian ini menggunakan variasi perbandingan konsentrasi monomer NIPAM:DMAAPS yaitu 9:1, 8:2 dan 7:3 dengan menggunakan larutan Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Dari penelitian yang telah dilakukan diketahui bahwa pada rasio konsentrasi monomer 9:1, sifat fasa transisi *thermosensitive* LCST kopolimer dalam larutan



Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sebesar 56 °C. Sedangkan pada rasio monomer 8:2 dan 7:3 tidak terdeteksi.

## **I.2 Perumusan dan Pembatasan Masalah**

### **I.2.1 Perumusan Masalah**

Penelitian mengenai kopolimerisasi *sulfobetaine zwitterionic* polimer dan *thermosensitive* gel telah dilakukan oleh beberapa peneliti sebelumnya, sebagian besar penelitian hanya menekankan pada sintesa dan properti dari kopolimer gel. Penelitian terdahulu (Ningrum dkk, 2014) mengenai *zwitterionic* gel tanpa kopolimerisasi dapat diketahui hubungan antara properti *swelling degree* dan kemampuan DMAAPS gel dalam mengadsorb ion pada berbagai larutan, efek dari konsentrasi *cross-linker* pada adsorpsi dan *swelling* dari DMAAPS gel. Dari penelitian yang dilakukan oleh Ningrum dkk (2014) didapatkan hubungan antara konsentrasi *cross-linker* dengan kemampuan adsorpsi DMAAPS gel, dimana semakin tinggi konsentrasi *cross-linker* maka kemampuan adsorpsi DMAAPS gel akan semakin baik. Penelitian mengenai kopolimerisasi DMAAPS dengan NIPAM. Dari penelitian tersebut dapat disimpulkan bahwa dibutuhkan penelitian lebih lanjut untuk memberi *spacer* baik antar molekul maupun DMAAPS antar *charged group* pada molekul DMAAPS. Febryanita dan Firdaus (2016) melakukan penelitian dengan konsentrasi NIPAM:DMAAPS 9:1, 8:2, 7:3.

Penelitian Ningrum (2014), Febryanita-Firdaus (2016) bertujuan untuk mendapatkan adsorben unggul dalam mengadsorpsi ion logam berat pada berbagai jenis larutan. Sedangkan penelitian Suharto (2017) bertujuan untuk mendapatkan adsorben gel yang mempunyai sifat yang unggul dalam mengadsorpsi dan mendesorpsi ion secara reversibel melalui perubahan suhu. Untuk mendukung penelitian Suharto (2017), penelitian Bagus (2018) bertujuan untuk mengetahui data karakteristik properti *thermosensitive* kopolimer NIPAM-co-DMAAPS pada variasi rasio konsentrasi monomer guna mendapatkan spesifikasi adsorben yang unggul dalam

mengadsorpsi dan mendesorpsi ion secara reversibel melalui perubahan suhu.

Adapun pada penelitian ini, karakteristik properti dievaluasi dengan memperkecil range variasi konsentrasi kopolimerisasi dengan konsentrasi monomer NIPAM:DMAAPS 10:0, 9.5 : 0.5, 9:1, 8.5 : 1.5 dan 8:2 serta mempelajari kemampuan gel dalam mengadsorpsi ion logam berat dan aplikasinya dalam mengadsorpsi ion logam pada limbah *elektroplating* dengan media interaksi antara ion dan kopolimer berupa larutan  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . Sehingga kedepannya gel tersebut dapat diaplikasikan untuk mengatasi pencemaran lingkungan akibat ion logam berat.

### **I.2.2 Pembatasan Masalah**

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Kopolimer yang dikarakterisasi dalam penelitian ini disintesa dari monomer *N,N'-dimethyl(acrylamidopropyl)ammonium propane sulfonate* (DMAAPS) dan *N-isopropylacrylamide* (NIPAM) dengan reaksi polimerisasi radikal bebas dengan konsentrasi 1000 mmol/L pada suhu 10°C.
2. Ion logam berat yang digunakan sebagai *sample* ion yang berinteraksi dengan polimer adalah  $\text{Cr}^{3+}$ . Sedangkan larutan garam yang digunakan sebagai media interaksi dalam penelitian ini adalah larutan ionik dan sampel limbah *elektroplating*.
3. Variasi suhu yang digunakan dalam proses adsorpsi ion yaitu 10°C, 30°C, 50°C dan 70°C

### **I.3 Tujuan Penelitian**

Adapun tujuan penelitian ini adalah:

1. Mengetahui pengaruh konsentrasi monomer terhadap karakteristik polimer, dengan mempelajari korelasi antara gugus fungsional, struktur molekul, sifat hidrofob atau hidrofil kopolimer, Temperatur Leleh, viskositas, dan sifat fasa transisi *thermosensitive* UCST dan LCST

kopolimer [NIPAM-*co*-DMAAPS] gel dalam limbah *elektroplating*.

2. Mengetahui pengaruh suhu transisi UCST dan LCST dan hubungannya dengan daya adsorpsi kopolimer gel NIPAM-*co*-DMAAPS dalam limbah *elektroplating*.

#### **1.4. Manfaat Penelitian**

Manfaat dari penelitian ini adalah mengetahui data karakteristik properti *thermosensitive* kopolimer NIPAM-*co*-DMAAPS pada berbagai variasi rasio konsentrasi monomer guna mendapatkan spesifikasi adsorben yang unggul dalam mengadsorpsi melalui perubahan suhu.

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **II.1 Polimerisasi Radikal Bebas**

Reaksi polimerisasi adalah reaksi penggabungan molekul-molekul kecil (monomer) yang membentuk molekul yang besar. Secara garis besar reaksi polimerisasi dibagi menjadi dua jenis yaitu polimerisasi adisi dan polimerisasi kondensasi.

Polimerisasi radikal bebas adalah metode polimerisasi dimana suatu polimer terbentuk dari penambahan berturut-turut gugus radikal bebas atau atom-atom lalu membentuk molekul. Radikal bebas dapat dibentuk melalui sejumlah mekanisme yang berbeda, biasanya melibatkan molekul inisiator terpisah. Setelah penciptaan radikal bebas monomer unit, rantai polimer tumbuh pesat dengan penambahan berurutan dari bangunan gugus ke situs radikal bebas. Polimerisasi radikal bebas adalah rute sintesis kunci untuk mendapatkan berbagai macam polimer yang berbeda dan material komposit. Sifat relatif non-spesifik dari interaksi kimia radikal bebas membuat polimerisasi menjadi salah satu bentuk polimerisasi yang paling berguna.

Berikut adalah contoh mekanisme reaksi polimerisasi polyacrylamide meliputi tahap inisiasi, propagasi dan terminasi.

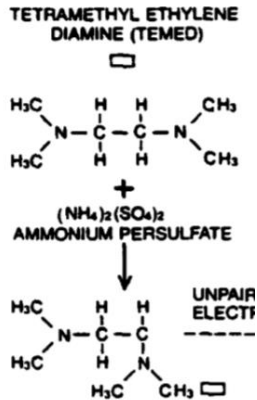
##### **a. Tahap Inisiasi (Tahap Pemicuan)**

Pemicuan dapat dipandang sebagai penguraian pemicu dan adisi molekul monomer pada salah satu radikal bebas yang terbentuk. Pada tahap ini terjadi pengaktifan TEMED oleh *ammonium persulfate* yang menghasilkan molekul TEMED dengan elektron valensi yang tidak berpasangan.

##### **b. Tahap Propagasi (Tahap Perambatan)**

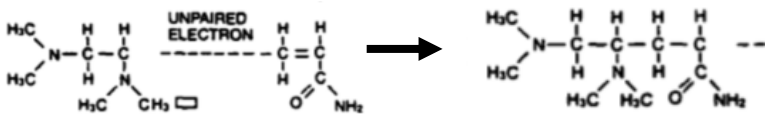
Propagasi terbentuk rantai radikal dan dapat berturut-turut bereaksi dengan monomer sehingga memperbanyak rantai. Pada tahap ini molekul TEMED yang teraktifasi akan berpasangan

dengan monomer *acrylamide* yang ikut teraktifasi. Tahap ini berjalan terus-menerus sampai suplai monomer habis.

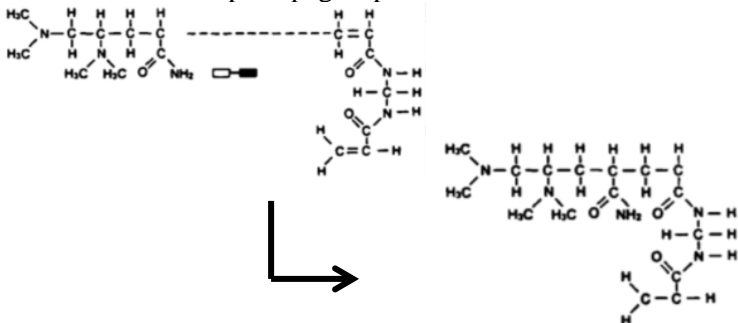


**Gambar II.1** Tahap Inisiasi pada Polimerisasi Radikal Bebas

- tahap propagasi (TEMED dengan *acrylamide*)



**Gambar II.2** Tahap Propagasi pada Polimerisasi Radikal Bebas



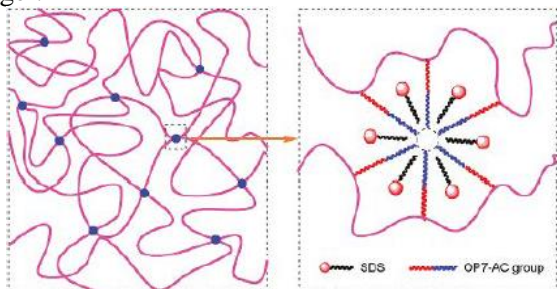
**Gambar II.3** Tahap Terminasi pada Polimerisasi Radikal Bebas

Disproporinasi melibatkan pengalihan atom hidrogen dari satu radikal ke radikal lainnya, menghasilkan dua molekul

polimer tak aktif. Satu mempunyai ikatan rangkap dua pada ujung molekulnya sedangkan yang lain mengandung ikatan jenuh (Cowd, 1991).

## II.2 Gel

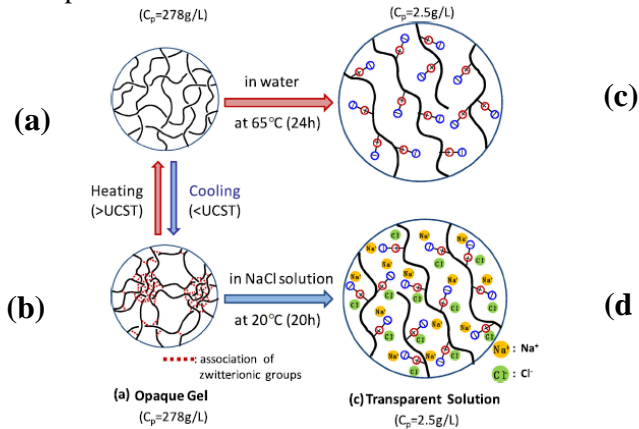
Gel merupakan bentuk *intermediet* dari padatan (*solid*) dan larutan (*liquid*). Gel mengandung polimer atau molekul rantai panjang yang dihubungkan satu dengan lainnya oleh *cross-linker* dan membentuk jaringan berpilin yang terlarut di larutan. Karakteristik dari gel tergantung dari antara dua komponen, yaitu *solid* dan *liquid*. Larutan akan mencegah jaringan polimer *collapse* menjadi massa yang padat, sedangkan jaringan menjaga larutan agar tidak keluar dari gel. Gel dapat mempertahankan bentuknya karena *shear modulus* ketika gel tersebut terdeformasi. Modulus gel berasal dari *cross-linking* dari polimer di dalam jaringan gel.



**Gambar II.4** Skematik *micellular* gel (Evan, 2013)

Skema representasi dari struktur molekul polimer yang secara fisik gel ( $C_m = 1 \text{ M}$ ) dalam kondisi yang disiapkan pada suhu  $20^\circ \text{C}$  ( $< \text{UCST}$ ) ditunjukkan pada **Gambar II.5 (b)** Polimer itu buram akibat adanya sedikit agregasi heterogen dari rantai polimer oleh interaksi ionik. Peningkatan suhu sampai  $50^\circ \text{C}$  ( $> \text{UCST}$ ) menyebabkan perubahan keadaan transparan polimer dimana hanya belitan dari rantai polimer yang beroperasi, karena pasangan ion dari grup zwitterionik tidak ada karena mereka

terdisosiasi pada suhu di atas UCST.

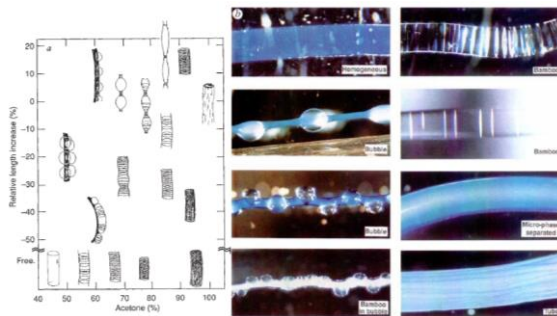


**Gambar II.5** Ilustrasi Model Struktur Fisik *Poly(DMAAPS)* dalam Larutan Encer (a) Polimer-Gel Transparan (b) Polimer-Gel Buram (c) Larutan Encer dalam Air Transparan (65°C) dan (d) Larutan Encer dalam NaCl Transparan (20°C) (Ning, 2013)

Dengan demikian, struktur molekul berubah secara reversibel sebagai respons untuk siklus termal, seperti yang diilustrasikan pada **Gambar II.5 (a) dan (b)**. Selain itu, perendaman polimer yang secara fisik gel *poly(DMAAPS)* dalam larutan NaCl encer menghasilkan pelarutan bahkan di bawah UCST, karena ikatan *interchain zwitterionic* hancur sebagai hasil interaksi ionik baru dari kelompok tersebut dengan ion Na<sup>+</sup> dan Cl<sup>-</sup>. Ilustrasi skematik ditunjukkan pada **Gambar II.5 (c)**. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa *poly(DMAAPS)* diperoleh dengan polimerisasi radikal bebas dalam sistem redoks encer yang ditunjukkan dengan karakteristik *thermoreponsive* tipe UCST dan pembentukan gel dengan jaringan yang terhubung secara fisik saat  $C_m$  lebih tinggi dari  $C_m^*$ . Di sini, perlu dicatat bahwa, karena polimer berfisik gel *poly(DMAAPS)* tidak secara kimiawi tapi secara fisik saling terkait. Padahal, saat polimer-gel ( $C_m = 1\text{ M}$ ) direndam dalam air panas dg jumlah besar (65°C: 110 g H<sub>2</sub>O/g polimer-gel) dan disimpan dalam keadaan tersebut

untuk sementara waktu dengan pengadukan lambat, ditemukan bahwa gel tersebut secara bertahap larut. Ini jelas menunjukkan bahwa jaringan dengan ikatan silang secara fisik, secara bertahap dihancurkan dengan membiarkan gel tetap dalam air panas ( $>UCST$ ), dan gel akhirnya larut sepenuhnya. Demikian pula dengan penambahan NaCl. Model yang mewakili struktur ini disajikan pada **Gambar II.5 (d)** (Ning, 2013).

Polimer gel dapat menjalani fase transisi volume (baik *continuous* atau *discontinuous*) saat stimulus eksternal seperti temperatur atau komposisi pelarut. Selama masa transisi volume dapat berubah hingga seribu kali dan bermacam pola pengembangan pada gel. Pola yang timbul dari *swelling* dan *shrinking* berbeda dikedua penampilan dan mekanisme fisiknya. Mekanisme pembentukan dan perubahan pola pada *swelling* gel akibat ketidakstabilan mekanisme. Sebaliknya pola *shrinking* terlihat sensitif terhadap kedua keadaan awal dan akhir dari transisi. Berikut klasifikasi pola *shrinking* pada gel *acrylamide* dalam bentuk fase diagram.



**Gambar II.6** Diagram fase yang menunjukkan area konsentrasi aseton dan *relative length increase* pada gel *acrylamide* yang terbentuk. (Tanaka, 1981)

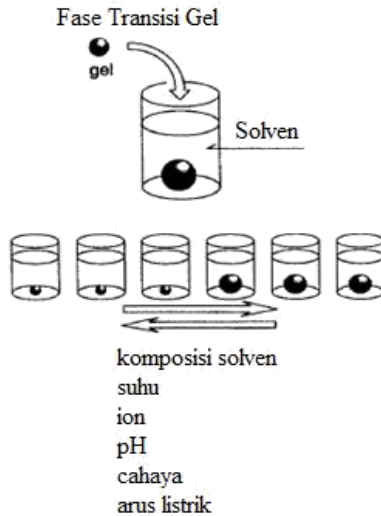
**Gambar II.6** merupakan suatu diagram fase yang menunjukkan pola gel *acrylamide* berdasarkan wilayah konsentrasi aseton dan *final fixed length*. Untuk bagian negatif



dari *relative length increase* menunjukkan bahwa *final fixed length* lebih pendek dibanding *original length*, dimana saat bernilai positif gel *stretched* sebelum *shrinking*. Tanaka et al. melakukan penelitian mengenai pengaruh ionisasi gel dengan membuat gel terionisasi pada kopolimerisasi *acrylamide* dan *natrium acrylate*. Efeknya adalah untuk menggeser diagram fase menuju konsentrasi aseton yang lebih tinggi dan memperluas area dimana gabungan pola *bamboo* dan *bubble* terlihat. Setelah terbentuk pola *bamboo*, *tube* and *bubble* yang stabil dan tidak menghilang untuk waktu yang lama. Area *dilute* dari jaringan polimer dalam semua pola menjadi berongga di beberapa titik yang mengakibatkan rantai polimer terputus. Hal ini memungkinkan gel *swelling* di dalam air (Tanaka, 1981)

Pada umumnya, perubahan kecil stimulus mengakibatkan perubahan signifikan pada volume gel atau disebut dengan *volume phase transition* (VPT), sehingga kemampuan gel ini banyak dimanfaatkan dalam aplikasi aktuator maupun sensor, dan alat pengendali.

Pada tahun 1981 Tanaka memperkenalkan gel dengan matriks polimer yang berasal dari *cross-linked polyacrylamide*. Gel disintesis dengan dua jenis monomer yaitu *acrylamide* dan *bisacrylamide*. *Acrylamide* yaitu monomer dari jenis molekul organik dengan gugus akhir gugus *aminocarbonyl* (-CONH<sub>2</sub>). Sedangkan *bisacrylamide* terdiri dari dua monomer *acrylamide* yang terhubung melalui grup aminokarbonil. Air digunakan sebagai pelarut, dengan inisiator *ammonium persulfate* (APS) dan akselerator *tetramethyl ethylene diamine* (TEMED) yang ditambahkan untuk memulai reaksi polimerisasi.

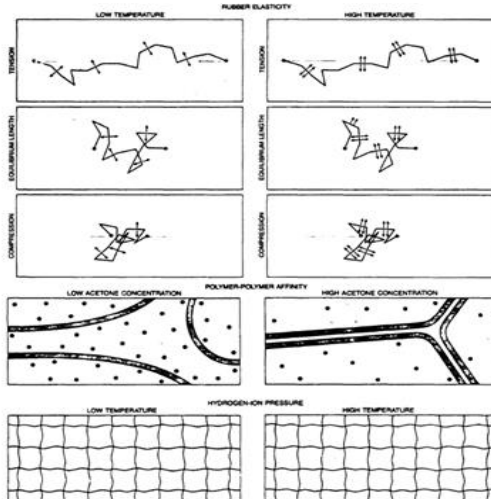


**Gambar II.7** *Volume Phase Transition (VPT)* dari gel pada berbagai macam stimulus. (Tanaka. 1981)

*Osmotic Pressure Gel* adalah faktor yang menentukan gel mengembang (*swelling*) atau mengkerut (*shrinking*) yang merupakan kombinasi dari tiga komponen yaitu *rubber elasticity*, *polymer-polymer affinity*, dan *hydrogen ion pressure*. *Rubber elasticity, elasticity* merupakan kemampuan individual polimer untuk menegang (*stretch*) atau menahan tekanan (*compress*). Apabila untaian polimer ditarik sampai menegang (*stretch*), pergerakan random dari segmen-segmen memberikan dorongan ujung rantai untuk bergerak ke arah dalam. Sedangkan apabila untaian polimer ditekan (*compress*) pergerakan segmen ke arah luar. Jumlah gaya pada tengah rantai polimer menjadi nol karena besarnya gaya dari *rubber elasticity* terhadap suhu absolut.

*Polymer affinity* adalah interaksi antara untaian *polyacrylamide* dengan solven. Polimer lebih larut di dalam air dibandingkan dengan *acetone*. Ketika konsentrasi *acetone* tinggi, dua untaian polimer dapat menurunkan total energinya dengan cara

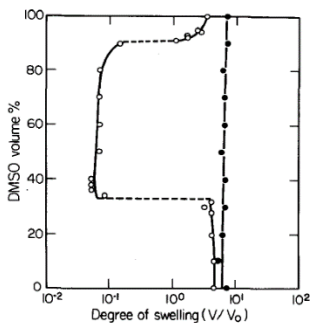
koagulasi dan mengeluarkan solven dari sela-sela polimer. *Polymer-polymer affinity* selalu bertanda negatif yang mengakibatkan penyusutan gel, dan naik seiring dengan kenaikan konsentrasi *acetone* namun tidak bergantung besarnya suhu. Faktor yang ketiga adalah *hydrogen-ion pressure*.



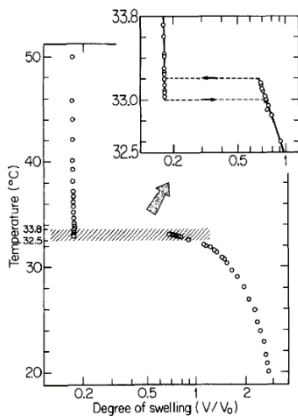
Di dalam gel, muatan positif dari ion hidrogen dinetralkan oleh muatan positif pada jaringan polimer. Ion tersebut dapat bergerak bebas seperti molekul gas namun terjebak di dalam gel. Gerakan termal adalah acak dan besarnya proporsional terhadap suhu absolut. *Hydrogen-ion pressure* juga tergantung pada jumlah ion saat hidrolisis.

Pada **Gambar II.8** derajat *swelling* *N-isopropylacrylamide* dan gel *acrylamide* diplot sebagai fungsi komposisi DMSO dalam campuran. *N-isopropylacrylamide* gel direndam dalam campuran komposisi DMSO 0-33% volume sedikit *swell* dibandingkan dengan volume aslinya. Di atas 33% DMSO gel ini *collapse* ke dalam keadaan padat. Ada volume transisi diskontinyu pada 33% DMSO. Di atas 90% DMSO gel menunjukkan *reswelling* diskontinyu. Berbeda dengan gel

*isopropylacrylamide*, gel *acrylamide* menunjukkan hanya sejumlah kecil dari *swelling* tanpa diskontinuitas.



**Gambar II.9** Degree of swelling (rasio antara volume equilibrium dengan volume awal dari *N-isopropylacrylamide* gel (*open circles*) dan *acrylamide* gel (*filled circles*) dalam campuran air dan dimethylsulfoxide (DMSO) di *plot* sebagai fungsi komposisi pelarut. (Tanaka. 1984)



**Gambar II.10** Degree of swelling (rasio antara volume equilibrium dengan volume awal dari *N-isopropylacrylamide* gel (*open circles*)) dalam campuran air di *plot* sebagai fungsi suhu. (Tanaka. 1981)

Keseimbangan *swelling* gel *N-isopropylacrylamide* dalam air murni sebagai fungsi temperatur. Hasilnya ditunjukkan pada **Gambar II.10** Pada suhu rendah gel mengalami *swell*, pada suhu tinggi gel tersebut *collapse*. Ada volume transisi diskontinyu sekitar 33,2 °C. Perilaku ini berbeda dengan gel *acrylamide* terionisasi yang mengembang pada suhu tinggi. Total entropi dari gel (polimer dan pelarut) harus meningkat pada suhu tinggi (Tanaka. 1981).

### BAB III METODE PENELITIAN

Sintesa *N*-isopropylacrylamide (NIPAM; KJ Chemicals Co., Ltd., Japan) sebagai monomer primer untuk kopolimer gel dimurnikan dengan metode rekristalisasi gel dengan menggunakan *N*-hexane. Sintesa *polyN,N*-dimethyl-(*acrylamido propyl*) ammonium propane sulfonate (DMAAPS) dengan menggunakan metode yang dikenalkan oleh (Lee dan Tsai, 1994) yaitu reaksi *ring opening* dari *N,N*-dimethylaminopropylacrylamide (DMAPAA; KJ Chemicals Co., Ltd., Japan) dan 1,3-propanesultone (PS dan BS; Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Japan). Larutan campuran dari PS (75 g) dan *acetonitrile* (75 g) ditambahkan tetes demi tetes kedalam larutan campuran DMAPAA (100 g) dan *acetonitrile* (200 g) selama 90 menit disertai dengan pengadukan pada suhu 30 °C. Pengadukan dilanjutkan sampai 16 jam, selanjutnya kristal DMAAPS dicuci menggunakan *acetone* 500 mL. Pengadukan dilanjutkan kembali pada suhu kamar selama 2 hari. Kristal putih yang terbentuk kemudian difiltrasi dan dicuci kembali menggunakan 500 mL *acetone*, lalu dikeringkan pada *vacum oven* kurang lebih selama 24 jam pada suhu 50 °C.

Sedangkan kopolimer NIPAM-co-DMAAPS disintesa melalui reaksi polimerisasi radikal bebas. Pertama *N*-isopropylacrylamide (NIPAM), DMAAPS, dan *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED) dilarutkan kedalam *distilled water* hingga volume larutan total mencapai 100 mL. Larutan monomer ini kemudian dituangkan ke dalam *separable flask* berleher empat. Larutan di-*purging* dengan menggunakan *ultra high purity nitrogen gas* untuk menghilangkan oksigen terlarut selama 10 menit, kemudian larutan ammonium peroxodisulfate (APS) sebanyak 20 mL yang telah di-*purging* sebelumnya ditambahkan ke dalam larutan monomer. Reaksi polimerisasi berlangsung selama 6 jam pada suhu 10 °C dengan tetap mengalirkan nitrogen gas selama reaksi berlangsung.

Kondisi sintesa kopolimer dapat dilihat pada tabel 1. Pada penelitian ini, menggunakan solvent air dengan media interaksi berupa larutan ionik dan limbah elektroplating dengan suhu 10°C.

Untuk mendapatkan silinder gel, sintesis gel dilakukan di dalam *separable flask* leher empat dengan menempatkan gelas *tube* berukuran 3 mm (dia) dan 2 cm (p). Reaksi pembentukan gel berlangsung kurang lebih selama 30 detik, dan setelah reaksi polimerisasi selesai gel yang terbentuk di dalam *glass tubes* dipotong dengan panjang 3mm. NIPAM-co-DMAAPS gel kemudian dicuci dengan *distilled water* dan dikeringkan secara perlahan selama beberapa hari pada kertas teflon yang dihamperkan pada *petridish*. *Petridish* ditutupi dengan *plastic film* yang telah diberi lubang-lubang kecil untuk mengurangi penguapan. Hal ini bertujuan untuk mencegah keretakan gel dengan menurunkan laju pengeringannya. Diperlukan adanya uji adsorpsi ion pada kopolimer gel menggunakan analisa *Atomic Absorbtion Spectrophotometry* (AAS).

### III.1 Bahan yang Digunakan

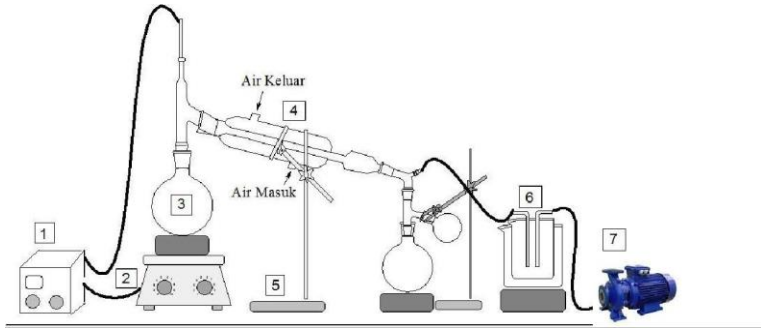
Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah :

1. Monomer : *N-isopropylacrylamide* (NIPAM), *N,N-dimethyl acrylamido propyl ammonium propane sulfonate* (DMAAPS).
2. Akselerator : *N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine* (TEMED)
3. Inisiator : *Ammonium peroxodisulfate* (APS)
4. *N,N-dimethylaminopropylacrylamide* (DMAPAA)
5. *1,3-propanesultone* (PS)
6. *4-methoxyphenol*
7. *Acetonitrile*
8. *Acetone*
9. *Hexane*
10. *Benzene*
11. *Distilate Water*

12. Larutan  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$
13. Nitrogen liquid
14. Nitrogen gas

### III.2 Peralatan Penelitian

#### 1. Pemurnian DMAPAA



**Gambar III.1** Proses Pemurnian *N,N*-dimethylaminopropylacrylamide (DMAPAA)

Keterangan Gambar :

1. *Controller*
2. *Heating Mantle*
3. *Labu Distilasi*
4. *Kondensor Liebig*
5. *Statif*
6. *Vacuum Trap*
7. *Pompa Vacuum*

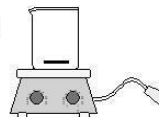


Komponen		Konsentrasi (mmol/L)				
Monomer 1	<i>N,N-dimethyl(acrylamidopropyl) ammonium propane sulfonate (DMAAPS)</i>	0	50	100	150	200
Monomer 2	<i>N-isopropylacrylamide (NIPAM)</i>	1000	950	900	850	800
Linker	<i>N,N'-Methylenebisacrylamide (MBAA)</i>	10				
Akselerator	<i>N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine (TEMED)</i>	10				
Inisiator	<i>Ammonium peroxodisulfate (APS)</i>	2				

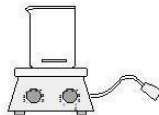
**Tabel III.1** Kondisi Sintesa Kopolimer dan Kopolimer Gel

## 1. Pembuatan monomer DMAAPS

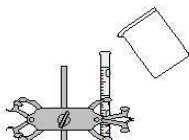
1. Larutan A (DMAPAA 100 gr + *Acetonitril* 200 gr) dengan pengadukan 10 menit



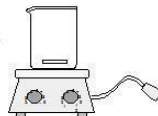
2. Larutan B (1,3 *Propane sultone* 75 gr + *Acetonitril* 75 gr) dengan pengadukan 10 menit



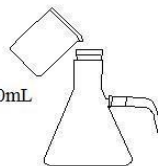
3. Menambahkan tetes demi tetes larutan B ke larutan A selama 90 menit suhu 30°C



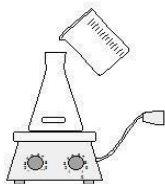
4. Pengadukan larutan pada suhu 30°C selama 16 jam



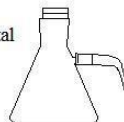
5. Pencucian kristal dengan acetone 500mL



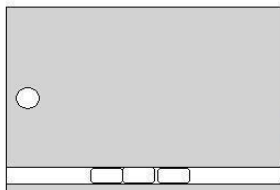
6. Tambahkan acetone 500 mL dan pengadukan selama 2 hari pada suhu kamar



7. Penyaringan kristal

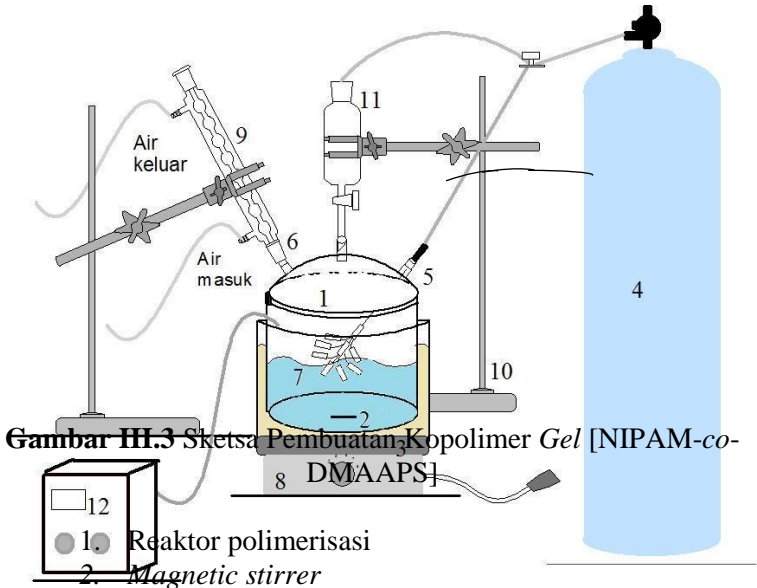


8. Pengeringan DMAAPS pada suhu 50°C selama 2 jam



**Gambar III.2** Tahapan Proses Pembuatan Monomer DMAAPS

## 2. Pembuatan kopolimer *poly*[NIPAM-*co*-DMAAPS]



- Gambar III.3** Sketsa Pembuatan Kopolimer Gel [NIPAM-*co*-DMAAPS]
- 1. Reaktor polimerisasi
  - 2. *Magnetic stirrer*
  - 3. *Water Bath*
  - 4. Tabung N<sub>2</sub>
  - 5. N<sub>2</sub> Inlet
  - 6. Gas Outlet
  - 7. Gas Outlet
  - 8. *Stirrer*
  - 9. Kondensor
  - 10. Statif dan klem holder
  - 11. *Inlet* inisiator

### III.3 Variabel Penelitian

Variabel – variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Variabel tetap

- a. Sintesa kopolimer dilakukan pada temperatur 10 °C
  - b. Konsentrasi total monomer adalah 1000 mmol/L
  - c. Konsentrasi larutan (Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) : 10 mmol/L
2. Variabel Input
- a. Komposisi monomer : NIPAM 1000 mmol/L, DMAAPS 1000 mmol/L, NIPAM dan DMAAPS 950 mmol/L : 50 mmol/L, 900 mmol/L : 100 mmol/L, 850 mmol/L : 150 mmol/L dan 800 mmol/L : 200 mmol/L
  - b. Suhu transisi : 10-70 °C
3. Variabel Respon
- Persentase transmitten terhadap variasi suhu pada *Spectrophotometer UCST*
  - Viskositas kopolimer
  - Persentase berat terhadap variasi suhu pada thermogravimetri
  - Sifat hidrofob atau hidrofil pada *Contact Angle*
  - Konsentrasi ion logam berat dalam sampel dengan adsorpsi

### III.4 Karakterisasi Hasil Penelitian

#### III.4.1 Uji FTIR

*Fourier-transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) dilakukan dengan tujuan mengidentifikasi gugus fungsional dalam senyawa. Pertama mempersiapkan NIPAM, DMAAPS, dan gel kering yang selanjutnya akan di teliti menggunakan *spectrofotometri infrared*. Pada uji ini diperoleh data *wavenumbers* (cm<sup>-1</sup>) dimana dari data tersebut kita dapat mengidentifikasi gugus fungsional dalam senyawa tersebut sesuai dengan data *range* gugus fungsi yang tersedia.

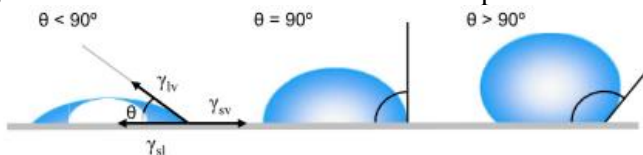
#### III.4.2 Uji NMR

*Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) adalah salah satu

metode analisis yang paling mudah digunakan untuk mengidentifikasi struktur molekul. Pertama mempersiapkan kopolimer dan gel kering yang selanjutnya akan di teliti menggunakan *spectrofotometer Nuclear Magnetic Resonance* (NMR). Pada uji ini diperoleh data *wavenumbers* ( $\text{cm}^{-1}$ ) dimana dari data tersebut kita dapat mengidentifikasi struktur molekul.

### III.4.3 Contact Angle

*Contact Angle* adalah salah satu metode analisis yang paling mudah digunakan untuk mengidentifikasi sifat hidrofob dan hidrofil kopolimer. Pertama mempersiapkan preparat dengan menggunakan Kamera Canon EOS 700D dan imeji. Pada uji ini diperoleh data berupa gambar dimana dari data tersebut kita dapat mengidentifikasi sifat hidrofob dan hidrofil kopolimer.



**Gambar III.4** Ilustrasi *Contact Angle*

(Yuan, 2013)

### III.4.4 Uji Viskositas

The Brookfield Dial Reading Viscometer mengukur viskositas cairan pada tingkat geser yang diberikan. Viskositas adalah ukuran resistensi cairan mengalir. The Dial Viscometer memutar elemen penginderaan dalam cairan dan mengukur torsi yang diperlukan untuk mengatasi resistensi viskos terhadap gerakan yang diinduksi. Ini dilakukan dengan mengendarai elemen terendam, yang disebut spindel, melalui tembaga berilium *spring*.

### III.4.5 Uji Transparansi

Perubahan transmittan sebagai fungsi temperatur diukur

pada panjang gelombang 600 nm menggunakan *UV/VIS Spectrophotometer* dilengkapi dengan *thermostatic cell* untuk larutan polimer encer. *Ultrapure water* digunakan sebagai referensi. UCST atau LCST dapat ditentukan pada saat temperatur dimana transmitan turun atau naik setengah dari sebelumnya. Perubahan transmitansi ditinjau pada laju perubahan suhu 1°C/menit.

#### **III.4.6 Uji DSC**

Analisa sifat termal yang merupakan suatu teknik untuk mengetahui karakteristik suatu bahan berdasarkan fungsi suhu dan waktu (Jandali-Widmann, 1995). Pada teknik ini, sampel dipanaskan atau didinginkan pada laju konstan. DSC atau *Differential Scanning Calorimetry* bertujuan untuk mengukur sejumlah energi panas yang diserap atau dilepaskan oleh suatu sampel ketika dipanaskan, didinginkan atau didiamkan pada suhu konstan serta dapat mengukur suhu sampel pada kondisi tersebut.

#### **III.4.7 Visual**

Uji ini bertujuan untuk melihat secara fisik transisi yang terjadi dari liquid menjadi padatan saat pembuatan gel dengan cara melakukan pengambilan gambar secara berkala maupun melakukan perekaman selama proses pembentukan gel berlangsung.

#### **III.4.8 Uji Adsorpsi**

Pada penelitian ini, larutan yang digunakan pada proses adsorpsi adalah  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ . Satu gram kopolimer gel ditambahkan ke dalam gelas botol yang berisi 20 mL larutan *aqueous* dengan konsentrasi yang diinginkan. Gelas botol kemudian diletakkan di dalam *waterbath* yang disertai pengadukan selama 12 jam pada suhu yang diinginkan untuk mencapai kondisi adsorpsi *equilibrium*. Untuk menghitung konsentrasi kation maupun anion di dalam larutan setelah proses adsorpsi, gel dipisahkan dari larutan dengan *sentrifuge* selama 10 menit. Kemudian gel

difiltrasi dengan *syringe filter*. Untuk uji dilakukan dengan memasukkan gel hasil adsorpsi yang sudah dikeringkan sebelumnya ke dalam larutan yaitu  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$  dan dilanjutkan dengan pengadukan selama 12 jam pada suhu tetap, sehingga didapatkan larutan akhir dengan metode yang sama pada eksperimen adsorpsi.

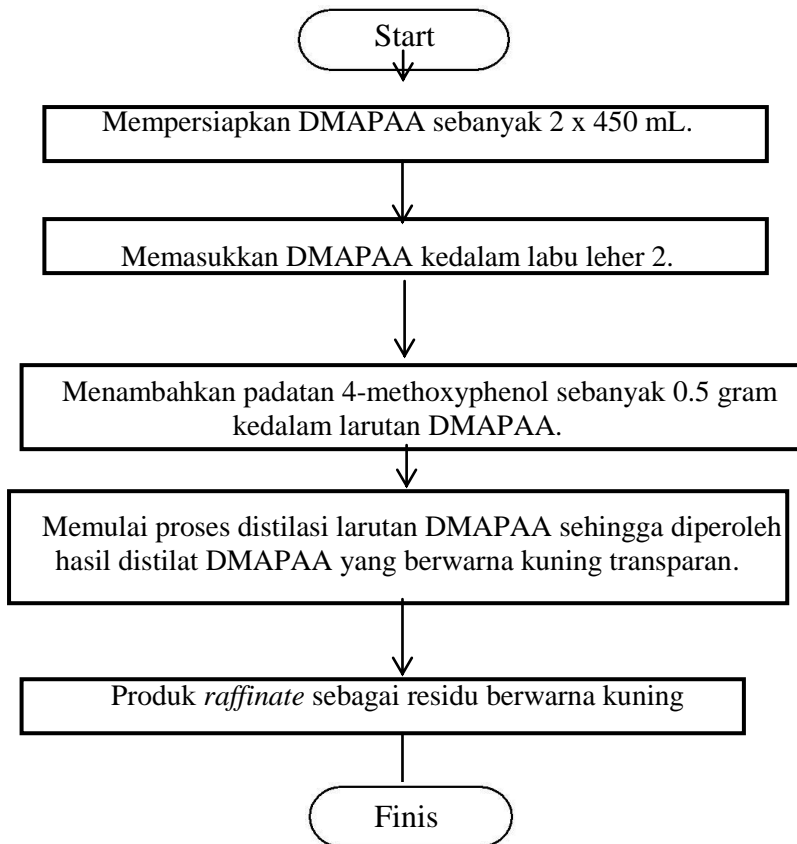
Jumlah ion yang teradsorpsi ke dalam gel dihitung dari konsentrasi kation dan anion sebelum dan sesudah proses adsorpsi dengan menggunakan persamaan 3.1,

$$Q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \dots\dots\dots 3.1$$

dimana  $Q$  adalah jumlah kation atau anion yang teradsorpsi,  $C_0$  adalah konsentrasi dari ion dalam larutan sebelum proses adsorpsi,  $C$  adalah konsentrasi dari ion dalam larutan setelah proses adsorpsi,  $V$  adalah volume larutan, and  $m$  adalah berat *dry gel*. Konsentrasi ion ditentukan dengan menggunakan analisa *Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS)*.

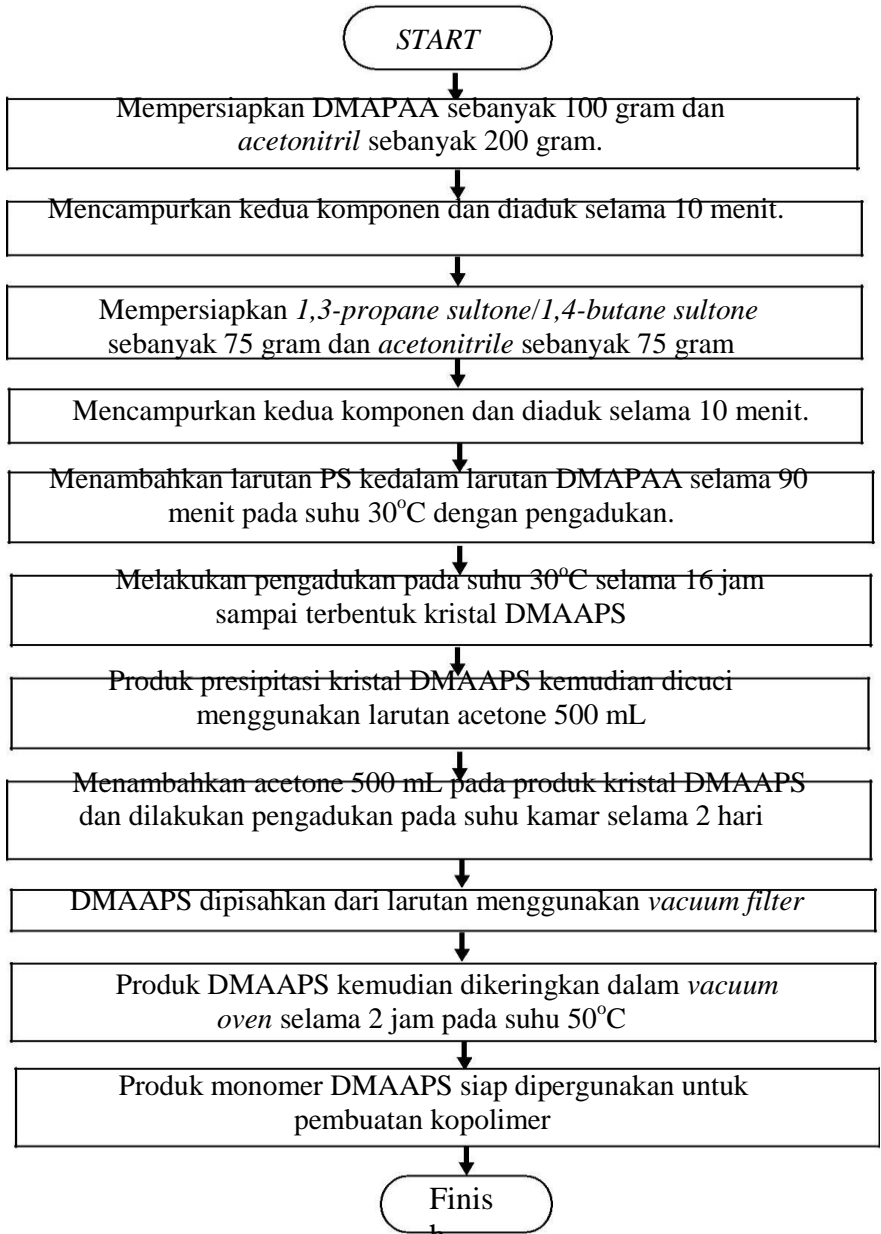
### III.5 Diagram Blok Penelitian

#### 1. Pemurnian DMAPAA

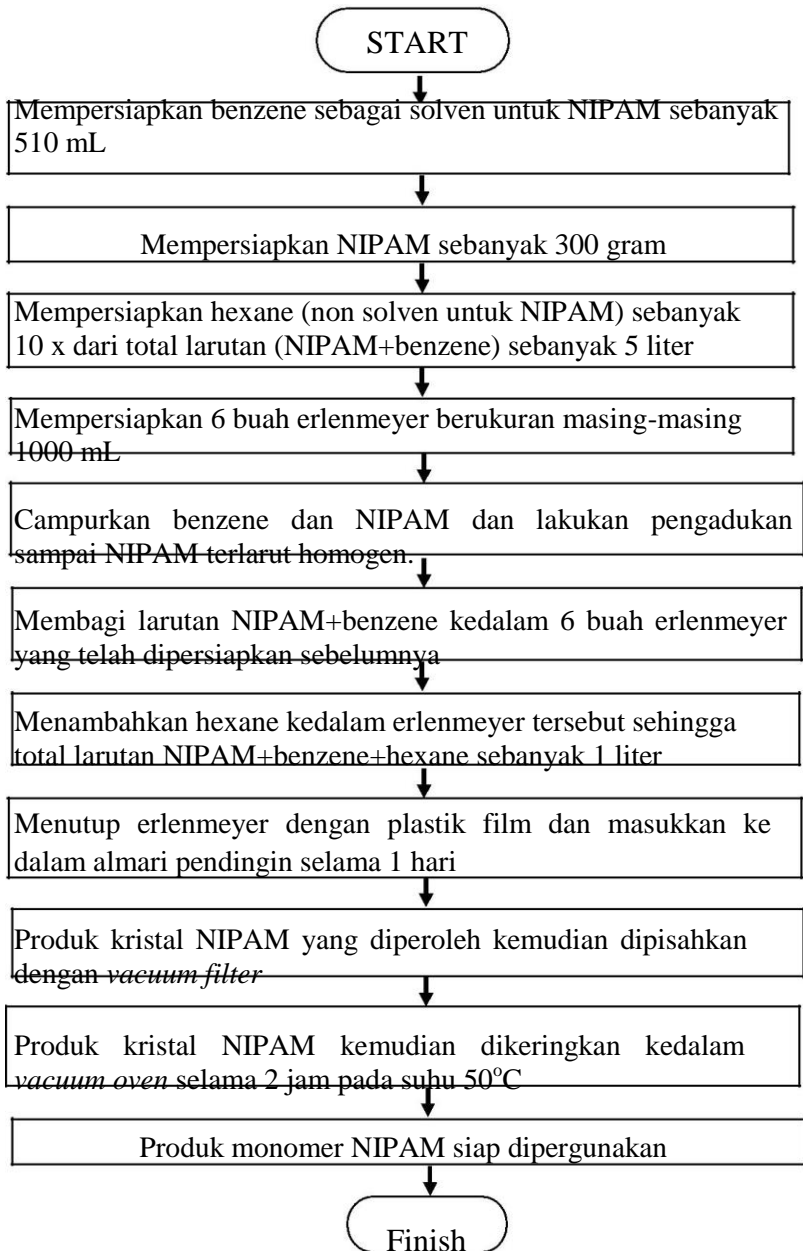




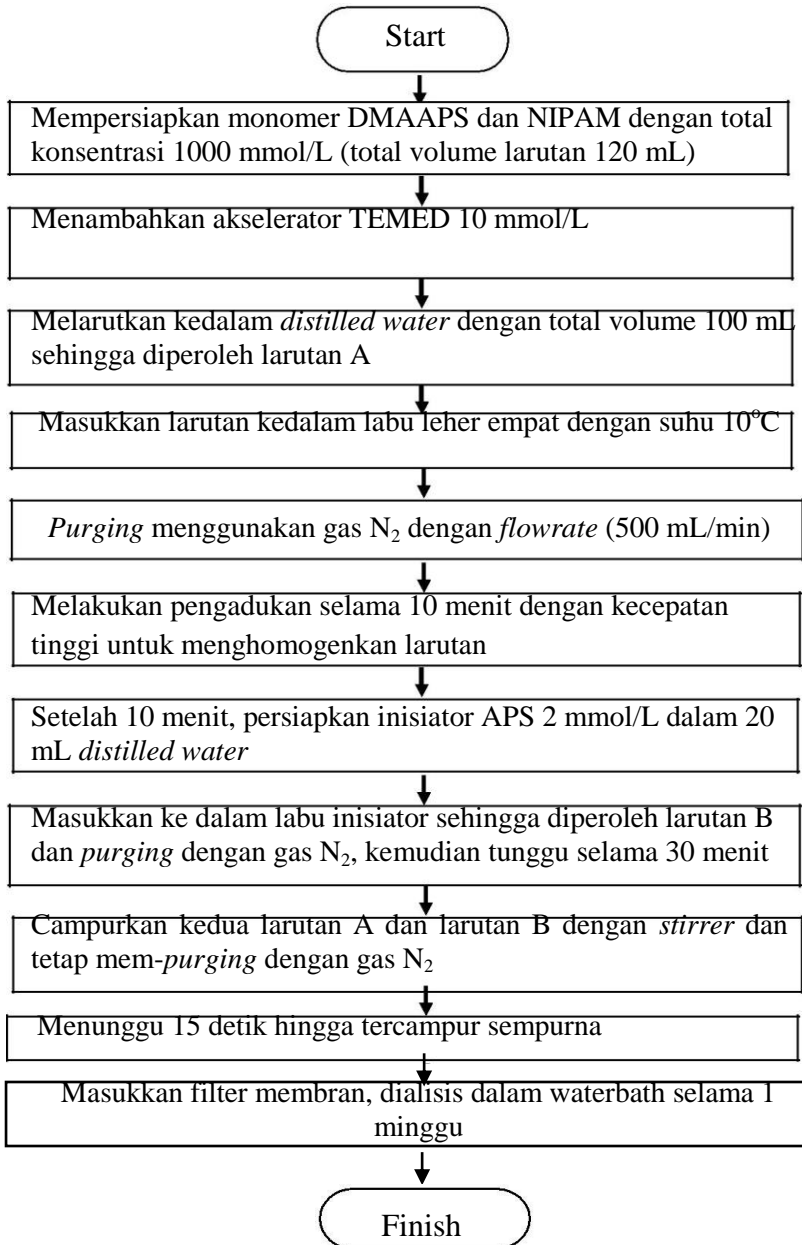
## Pembuatan monomer DMAAPS



### 3. Pemurnian monomer NIPAM



#### 4. Pembuatan kopolimer NIPAM-co-DMAAPS



## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Kopolimer gel yang terdiri dari *zwitterionic betaine* dan *thermosensitive* polimer dimanfaatkan sebagai adsorben yang memiliki sifat unggul dalam mengadsorpsi dan meregenerasi ion logam berat. Dalam penelitian ini agen *thermosensitive* yang digunakan adalah *N-isopropylacrylamide* (NIPAM) dan agen pengadsorpsi ion *N,N'-dimethyl(acrylamidopropyl)ammonium propane sulfonate* (DMAAPS). Pembuatan NIPAM-co-DMAAPS gel dilakukan melalui dua tahap, yaitu tahap pemurnian bahan dan pembuatan kopolimer. Tahap pemurnian bahan meliputi pemurnian NIPAM serta DMAPAA yang dilanjutkan dengan pembuatan monomer DMAAPS melalui reaksi pembukaan rantai (*ring opening*) molekul 1,3-Propanesultone (PS) dengan *N,N'-Dimethyl-aminopropylacrylamide* (DMAPAA). Monomer DMAAPS ini kemudian dipolimerisasi dengan NIPAM membentuk NIPAM-co-DMAAPS dalam bentuk *copolymer* dan gel.

NIPAM dan DMAAPS merupakan *thermosensitive polymer*. poly(NIPAM) mempunyai suhu transisi yang disebut LCST (*Lower Critical Solution Temperature*) pada suhu 32°C. NIPAM gel pada suhu di bawah 32°C akan mengalami *swelling*. Dan sebaliknya, ketika berada di atas suhu 32°C akan mengalami *shrinking* (Hirokawa dkk, 1984). Sementara poly(DMAAPS) memiliki suhu transisi UCST (*Upper Critical Solution Temperature*) yang nilainya tergantung pada konsentrasi monomer, polimer, larutan dan jenis ionnya. poly(DMAAPS) juga tidak larut di dalam air di bawah suhu UCST, tetapi akan larut di atas suhu UCST nya (Salamone dkk, 1978). Pada penelitian ini, tahap sintesa kopolimer gel dilakukan pada suhu 10 °C, dibawah suhu LCST dari NIPAM (32 °C), yang bertujuan untuk mempermudah *solubility* monomer kedalam pelarutnya yaitu air.

Analisa yang dilakukan pada penelitian ini antara lain FTIR

(*Fourier Transform Infra Red*) untuk mengetahui keberadaan gugus-gugus fungsi dari masing-masing monomer dan kopolimer gel, NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) untuk mengetahui struktur molekul kopolimer, visual untuk mengetahui suhu transisi kopolimer secara visual, *contact angle* untuk mengetahui sifat hidrofob/hidrofil dari kopolimer, UV/VIS untuk mengetahui sifat LCST/UCST kopolimer, DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) untuk mengetahui sifat thermal kopolimer, viskositas untuk mengetahui viskositas relative dari larutan kopolimer serta AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*) untuk mengetahui besarnya daya adsorpsi ion didalam larutan pada kopolimer gel.

#### **IV.1 Properti Kopolimer NIPAM-co-DMAAPS**

##### **IV.1.1 Analisa *Fourier Transform Infra Red Spectroscopy* (FTIR)**

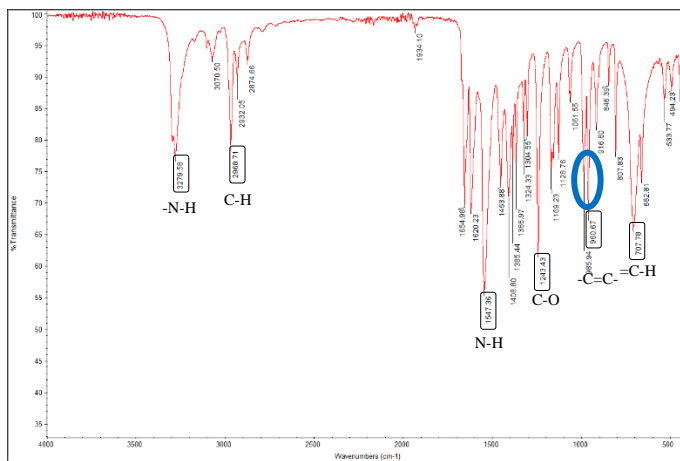
Spektroskopi Infra Merah (IR) digunakan untuk menentukan sifat pusat adsorpsi dan modus interaksinya dengan adsorbat, perubahan yang terjadi akan menyebabkan molekul pada adsorbat oleh muatan adsorben dan sifat senyawa kimia dan ikatan yang terbentuk saat adsorpsi (Bajpai, 1999).

Spektroskopi Infra Merah (IR) adalah jenis spektroskopi yang didasarkan pada vibrasi dari suatu molekul. Spektroskopi ini merupakan suatu metode yang mengamati interaksi molekul dengan radiasi elektromagnetik yang berada pada daerah panjang gelombang 0,75 – 1000  $\mu\text{m}$  atau pada bilangan gelombang 13000–10  $\text{cm}^{-1}$ . Satuan  $\text{cm}^{-1}$  dikenal sebagai wavenumber (1/wavelength) yang merupakan ukuran unit untuk frekuensi. Spektrum inframerah mewakili sidik jari sampel dengan puncak serapan yang sesuai dengan frekuensi vibrasi antara ikatan atom yang menyusun material. Setiap material yang berbeda adalah kombinasi atom yang unik, tidak ada dua senyawa yang menghasilkan spektrum inframerah yang sama persis. Oleh karena itu, spektroskopi ini dapat menghasilkan identifikasi positif

dari setiap jenis material yang berbeda. Prinsip kerja dari spektrofotometer infra merah dengan interaksi energi dengan suatu materi. Analisa ini dilakukan untuk mengetahui adanya gugus-gugus fungsi penyusun monomer NIPAM, DMAAPS dan kopolimer NIPAM-co-DMAAPS. Analisa ini digunakan daerah radiasi infra merah tengah dari panjang gelombang 4000  $\text{cm}^{-1}$  sampai 500  $\text{cm}^{-1}$ .

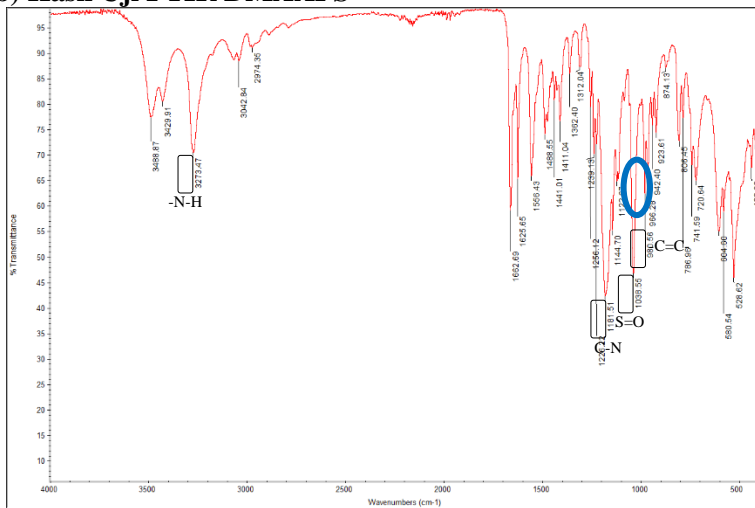
### a) Hasil Uji FTIR NIPAM

**Gambar IV.1** menunjukkan hasil analisa *N-isopropylacrylamide* (NIPAM) yang menunjukkan bahwa NIPAM memiliki ikatan  $\text{O-H}$ ,  $\text{C-H}$ ,  $\text{N-O}$ ,  $\text{C-O}$ ,  $=\text{C-H}$  dan  $\text{CH}_2=\text{CH}$  dimana pada panjang gelombang 3279,58  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan  $\text{O-H}$ . Ikatan  $\text{C-H}$  ditunjukkan pada panjang gelombang 2968,71  $\text{cm}^{-1}$ . Sedangkan pada panjang gelombang 1574,36  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan  $\text{N-O}$ . Ikatan  $\text{C-O}$  terlihat pada panjang gelombang 1243,43  $\text{cm}^{-1}$ . Untuk ikatan  $=\text{C-H}$  dapat dilihat pada panjang gelombang 707,78  $\text{cm}^{-1}$ . Pada panjang gelombang 960,67  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan vinil ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ).



**Gambar IV.1** Spektra FTIR NIPAM

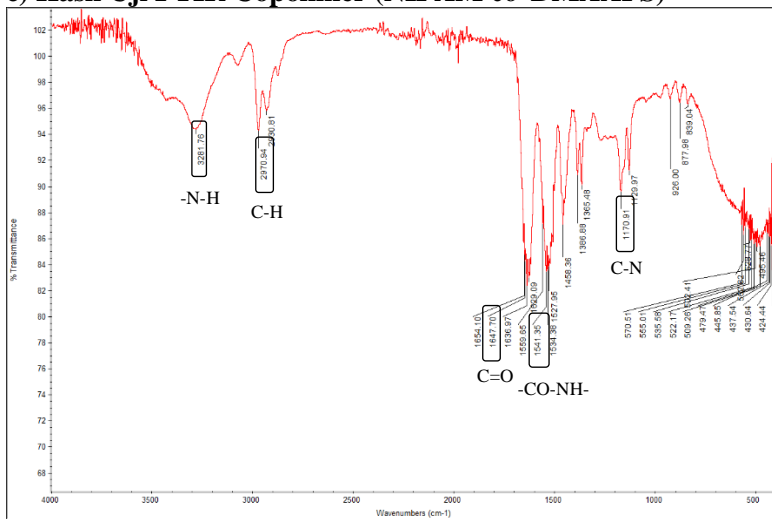
## b) Hasil Uji FTIR DMAAPS



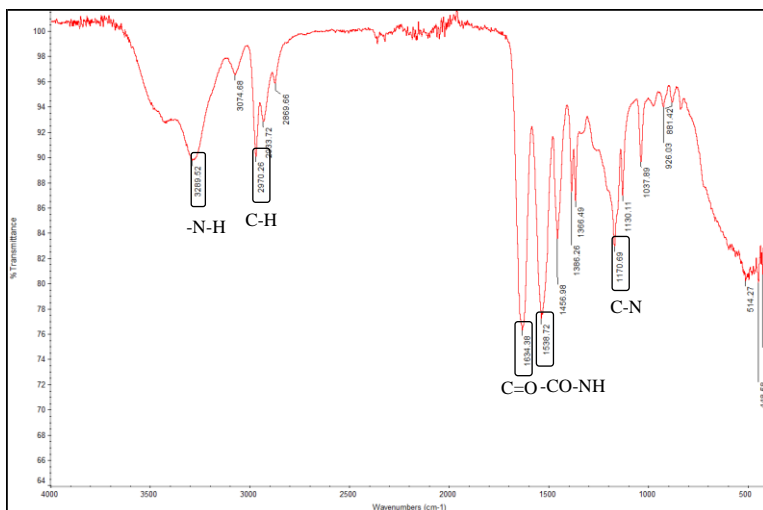
**Gambar IV.2** Spektra FTIR DMAAPS

Hasil analisa monomer *polyN,N-dimethyl-(acrylamido propyl) ammonium propane sulfonate* (DMAAPS) memiliki ikatan –O–H, C–N, S=O dan CH<sub>2</sub>=CH yang jelas terlihat pada **Gambar IV.2..** Pada panjang gelombang 3273,47 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya ikatan –O–H. Ikatan C–N ditunjukkan pada panjang gelombang 1181,51 cm<sup>-1</sup>. Sedangkan ikatan S=O ditunjukkan pada panjang gelombang sebesar 1038,55 cm<sup>-1</sup>. Pada panjang gelombang 980,55 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya ikatan vinil (CH<sub>2</sub>=CH).

### c) Hasil Uji FTIR Copolimer (NIPAM-co-DMAAPS)

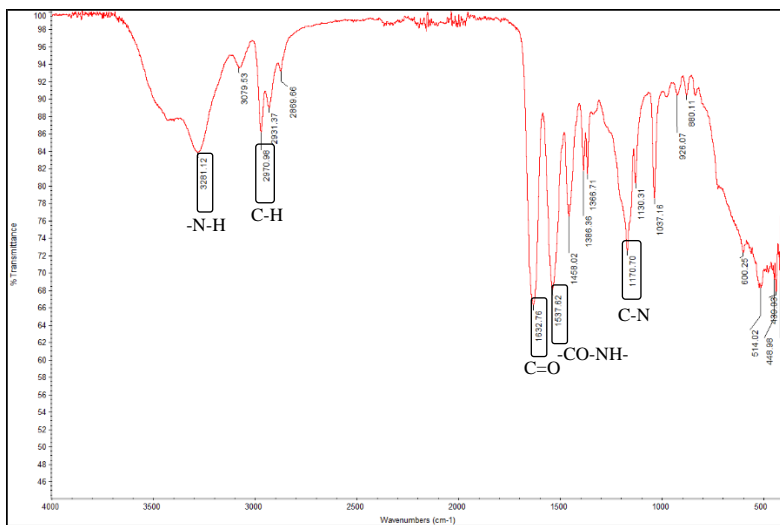


(a)

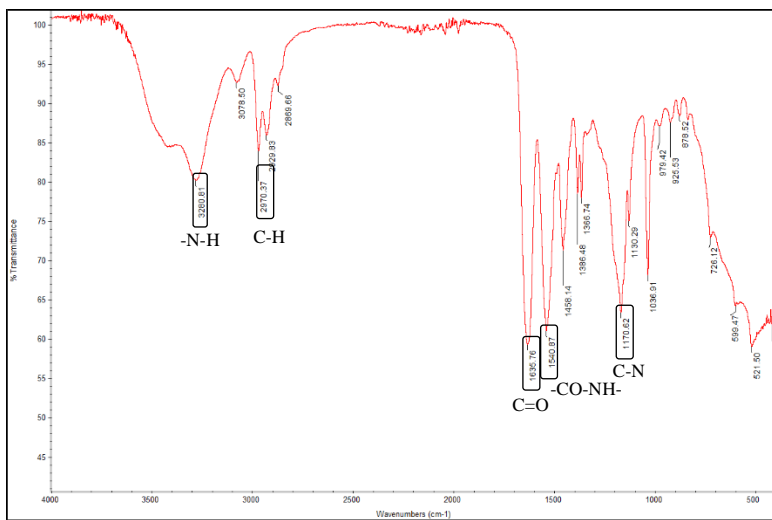


(b)

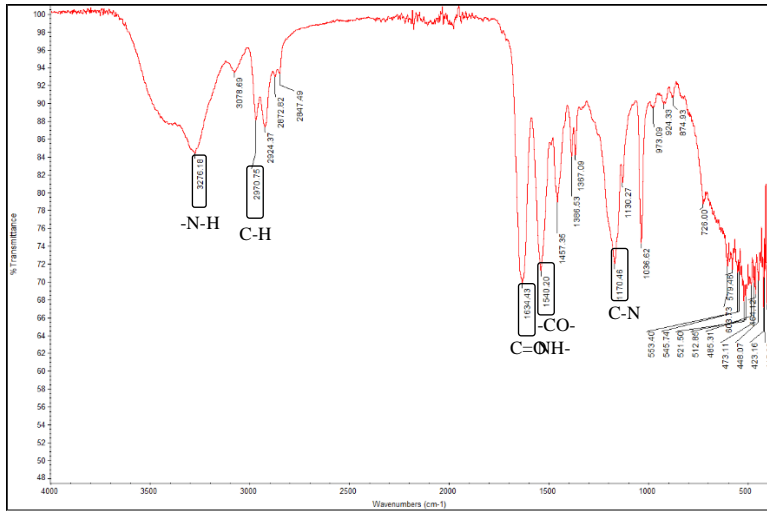




(c)



(d)

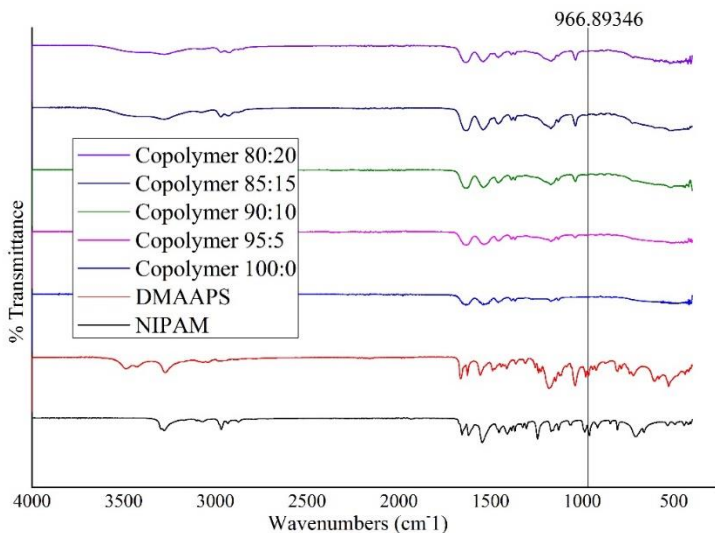


(e)

**Gambar IV.3** Spektra FTIR Copolimer (NIPAM-*co*-DMAAPS) dengan konsentrasi monomer NIPAM : DMAAPS (a) 100:0 (b) 95:5 (c) 90:10 (d) 85:15 (e) 80:20

Hasil analisa copolimer (NIPAM-*co*-DMAAPS) **Gambar IV.3** menunjukkan hasil analisa FTIR yaitu kopolimer dengan konsentrasi monomer NIPAM:DMAAPS 100:0, 95:5, 90:10, 85:15, dan 80:20. Secara berturut-turut, pada panjang gelombang  $3281,76\text{ cm}^{-1}$ ,  $3289,52\text{ cm}^{-1}$ ,  $3281,12\text{ cm}^{-1}$ ,  $3280,81\text{ cm}^{-1}$  dan  $3276,18\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan  $\text{-N-H}$ . Ikatan  $\text{C-H}$  ditunjukkan pada panjang gelombang infra merah sebesar  $2970,94\text{ cm}^{-1}$ ,  $2970,26\text{ cm}^{-1}$ ,  $2970,98\text{ cm}^{-1}$ ,  $2970,37\text{ cm}^{-1}$  dan  $2970,75\text{ cm}^{-1}$ . Sedangkan pada panjang gelombang  $1654,10\text{ cm}^{-1}$ ,  $1634,38\text{ cm}^{-1}$ ,  $1632,76\text{ cm}^{-1}$ ,  $1635,76\text{ cm}^{-1}$  dan  $1634,43\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan  $\text{C=O}$  untuk semua konsentrasi kecuali konsentrasi NIPAM:DMAAPS 100:0. Ikatan  $\text{-CO-NH-}$  ditunjukkan pada panjang gelombang berturut-turut sebesar  $1541,35\text{ cm}^{-1}$ ,  $1538,72\text{ cm}^{-1}$ ,  $1537,62\text{ cm}^{-1}$ ,  $1540,87\text{ cm}^{-1}$  dan  $1540,20\text{ cm}^{-1}$ . Panjang gelombang sebesar  $1170,91\text{ cm}^{-1}$ ,  $1170,69\text{ cm}^{-1}$  dan  $1170,70\text{ cm}^{-1}$ ,  $1170,62\text{ cm}^{-1}$  dan  $1170,46\text{ cm}^{-1}$

menunjukkan adanya ikatan C–N. Pada rentang panjang gelombang 900-1000  $\text{cm}^{-1}$  tidak terlihat adanya peak tajam yang menunjukkan adanya gugus vinyl seperti pada spektra NIPAM dan DMAAPS. Hal ini mengindikasikan bahwa reaksi kopolimerisasi antara NIPAM dan DMAAPS dalam membentuk kopolimer NIPAM-*co*-DMAAPS berhasil dilakukan.



**Gambar IV.4** Perbandingan spektra NIPAM, DMAAPS dan Kopolimer

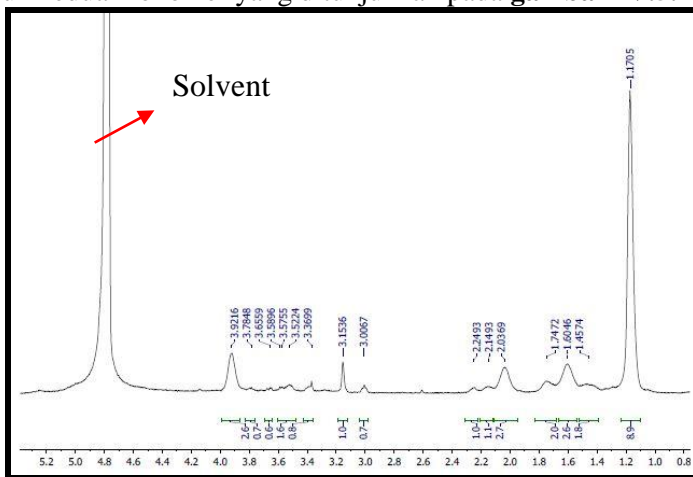
Kopolimer NIPAM-*co*-DMAAPS terbentuk melalui reaksi polimerisasi radikal bebas. **Gambar IV.3** menunjukkan hasil analisa spektrofotometri sinar inframerah dari kopolimer NIPAM-*co*-DMAAPS dengan rasio konsentrasi NIPAM:DMAAPS sebesar 100:0, 95:5, 90:10, 85:15 dan 80:20 dengan total konsentrasi 1000 mmol/L. Bila diamati dengan seksama terlihat bahwa perbandingan spektra kelima kopolimer di atas dengan variasi konsentrasi yang berbeda, terlihat bahwa kopolimer tersebut memiliki bentuk spektra yang sangat mirip namun berbeda dari monomer NIPAM dan DMAAPS itu sendiri. Perbedaan gugus fungsi masing-masing penyusun monomer maupun kopolimer

terlihat pada keberadaan gugus vinil  $\text{CH}_2=\text{CH}$  yang akan menentukan keberhasilan dari reaksi kopolimer tersebut. Ikatan vinil ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) terletak pada rentang panjang gelombang antara 900 hingga  $1000\text{ cm}^{-1}$  (Skoog, 1979). Pada NIPAM ikatan vinil ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) terlihat pada panjang gelombang  $960,67\text{ cm}^{-1}$  (**Gambar IV.1**). Sedangkan pada DMAAPS, ikatan vinil ( $\text{CH}_2=\text{CH}$ ) terlihat pada panjang gelombang  $980,55\text{ cm}^{-1}$  (**Gambar IV.2**). Namun pada hasil analisa FTIR dari NIPAM-*co*-DMAAPS (**Gambar IV.3**) tidak terdapat *peak* yang menunjukkan adanya ikatan  $\text{CH}_2=\text{CH}$ . Hal ini mengindikasikan keberhasilan reaksi kopolimerisasi antara NIPAM dan DMAAPS dalam membentuk kopolimer NIPAM-*co*-DMAAPS. Sedangkan pada **Gambar IV.4** terlihat secara keseluruhan bahwa hasil analisa FTIR kopolimer NIPAM-*co*-DMAAPS menunjukkan bahwa reaksi polimerisasi NIPAM dan DMAAPS telah berhasil dilakukan dimana tidak menunjukkan adanya gugs vinil yang terdapat pada monomer NIPAM dan DMAAPS. Dari **Gambar IV.4** juga diketahui bahwa seiring bertambahnya konsentrasi DMAAPS dalam menyusun kopolimer, maka beberapa gugus fungsi seperti  $\text{SO}_3^-$  yang ditunjukkan pada Panjang gelombang  $1089\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_3\text{-N}^+$  pada  $1150\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  pada  $1680\text{ cm}^{-1}$  dan  $\text{CH}_2\text{-N}$  pada  $1590\text{ cm}^{-1}$  juga mengalami kenaikan pada masing-masing *peak*nya.

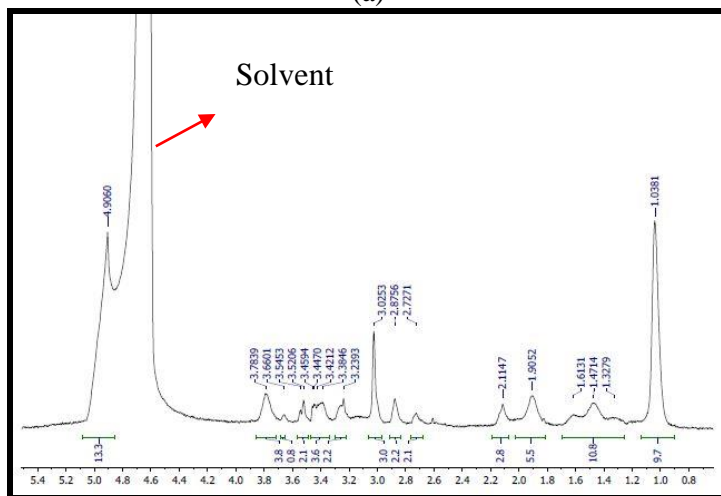
#### **IV.1.2 Analisa Nuclear Magnetic Resonance (NMR)**

*Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectroscopy* merupakan teknik analisa kimia yang digunakan dalam quality control dan para peneliti untuk menentukan kadar dan kemurnian sampel serta struktur molekulnya. Analisa NMR ini dilakukan untuk mengetahui struktur absolut dari polimer yang telah disintesa. Pada uji ini akan diperoleh data gugus fungsi beserta kadarnya. Dalam uji ini, digunakan kopolimer NIPAM-*co*-DMAAPS pada konsentrasi monomer NIPAM:DMAAPS 95:5 dan 80:20 yang merupakan kopolimer dengan perbandingan monomer NIPAM tertinggi dan DMAAPS tertinggi. Uji

dilakukan menggunakan spectrometer BRUKER dengan melarutkan 20 mg kopolimer kedalam 1 mL pelarut D<sub>2</sub>O (20 g/L D<sub>2</sub>O). Didapatkan hasil karakterisasi pada <sup>1</sup>H NMR (500 MHz) untuk kedua monomer yang ditunjukkan pada **gambar IV.5**.



(a)



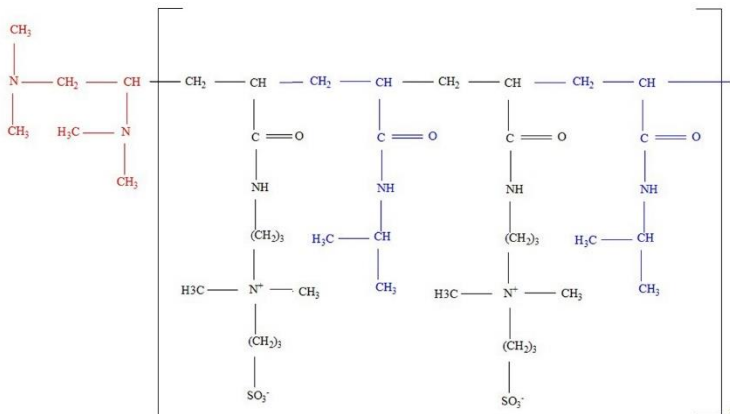
(b)

**Gambar IV.5** Hasil spektra NMR pada kopolimer NIPAM :  
DMAAPS (a) 95:5 dan (b) 80:20

Hasil spektra NMR pada kopolimer 95:5 adalah sebagai berikut.  $^1\text{H}$  NMR [500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$   $\delta/\text{ppm}$ ] : 1,1-1,23 (s, 6H, ( $\text{CH}_3\text{-C-}$ )), 1,4-1,84 (m, 3H, ( $-\text{CH}_2\text{-CH-}$ )), 1,95-2,2 (m, 2H, ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ )), 2,22-2,3 (t, 2H, ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ )), 3,0-3,06 (t, 2H, ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}^3\text{-}$ )), 3,13-3,2 (s, 6H, ( $\text{CH}_3\text{-N}^+\text{-CH}_3$ )), 3,35-3,4 (t, 2H, ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\text{-}$ )), 3,5-3,63 (t, 2H, ( $-\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ )), 3,75-3,82 (t, 2H, ( $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ )), 3,85-4,0 (s, 1H, CH)).

Hasil spektra NMR pada kopolimer 80:20 adalah sebagai berikut.  $^1\text{H}$  NMR [500 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$   $\delta/\text{ppm}$ ] : 0,91-1,13 (s, 6H, ( $\text{CH}_3\text{-C-}$ )), 1,25-1,68 (m, 3H, ( $-\text{CH}_2\text{-CH-}$ )), 1,8-2,05 (m, 2H, ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ )), 2,1-2,2 (t, 2H, ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ )), 2,5-2,7 (t, 2H, ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}^3\text{-}$ )), 2,92-3,08 (s, 6H, ( $\text{CH}_3\text{-N}^+\text{-CH}_3$ )), 3,22-3,3 (t, 2H, ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+\text{-}$ )), 3,34-3,46 (t, 2H, ( $-\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ )), 3,5-3,56 (t, 2H, ( $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ )), 3,7-3,86 (s, 1H, CH)).

Terlihat dari **gambar IV.5** bahwa sinyal yang ditunjukkan oleh sinyal dengan kode (a) dan (j) merupakan sinyal resonansi untuk proton yang menyusun monomer NIPAM yaitu  $\text{CH}_3$  dan  $\text{CH-N}$  sedangkan sinyal yg ditunjukkan oleh kode (b), (c), (d), (e), (f), (g) dan (h) merupakan sinyal proton yang menyusun monomer DMAAPS yaitu  $\text{CH}_2\text{-CH}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-SO}^3$ ,  $\text{CH}_3\text{-N}^+\text{-CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}$  dan  $\text{NH-CH}_2$  (Changha, 2017). Dari hasil spektra NMR kedua sampel diatas dapat di pastikan kemungkinan struktur molekul dari kopolimer berbasis NIPAM-co-DMAAPS sebagai berikut :



**Gambar IV.6** Struktur molekul NIPAM-*co*-DMAAPS

dapat perbedaan intensitas pada *peak* yang terdapat pada spektra kopolimer 95:5 dan 80:20 menunjukkan perbedaan senyawa penyusun kopolimer. Untuk kopolimer 95:5 dengan konsentrasi NIPAM lebih banyak maka intensitas *peak* untuk sinyal menyusun NIPAM yaitu sinyal (a) dan (j) lebih tinggi daripada sinyal (a) dan (j) pada kopolimer 80:20. Sedangkan untuk intensitas sinyal dari senyawa penyusun DMAAPS lebih tinggi pada kopolimer 80:20 karena senyawa DMAAPS sebagai penyusun kopolimer konsentrasinya lebih besar. Untuk intensitas *peak* sinyal (b) pada kopolimer 95:5 dan 80:20 keduanya mempunyai kecenderungan yang sama karena struktur NH<sub>2</sub>-NH merupakan komponen yang dimiliki oleh kedua monomer tersebut (Roth, 2015).

### IV.1.3 Analisa Transparansi

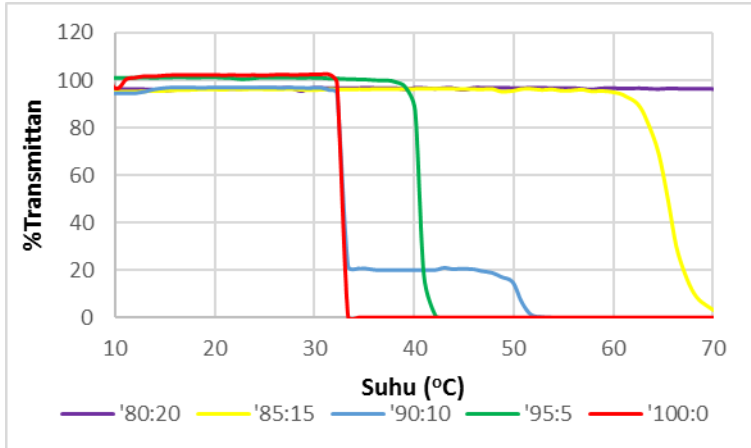
UCST (*Upper Critical Solution Temperature*) didefinisikan sebagai temperatur ketika transmitan berkurang setengahnya dari nilai awal. Diatas temperatur UCST larutan akan bersifat miscible (larut sempurna). Pada sifat UCST larutan akan mengalami perubahan dari transparan menjadi putih buram seiring dengan penurunan suhu (Ning, 2013). Sedangkan LCST (*Lower Critical Solution Temperature*) didefinisikan sebagai

temperatur ketika transmittansi bertambah setengahnya dari nilai awal. Di bawah temperatur LCST larutan akan bersifat miscible (larut sempurna). Pada sifat LCST larutan akan mengalami perubahan dari transparan menjadi putih buram seiring dengan kenaikan suhu. Perubahan transmittansi sebagai fungsi temperatur diukur pada panjang gelombang 600 nm menggunakan spektrofotometer UV/VIS yang dilengkapi *thermostatic cell* untuk larutan polimer. *Ultrapure water* digunakan sebagai referensi karena menunjukkan nilai absorbansi 0.

poly(DMAAPS) mempunyai sifat transisi UCST pada suhu 30 °C (10 g/L polimer) (Ning, 2013) dan poly(NIPAM) mempunyai sifat transisi LCST pada suhu 32°C (10 g/L polimer). NIPAM gel pada suhu di bawah 32°C akan mengalami *swelling*. Dan sebaliknya, ketika berada di atas suhu 32°C akan mengalami *shrinking* (Hirokawa dkk, 1984). Dalam penelitian ini, sifat transisi kopolimer NIPAM-co-DMAAPS diperiksa apakah copolimer dapat mempunyai dua sifat transisi sekaligus, LCST dan UCST. Perubahan transmittansi diobservasi untuk kopolimer NIPAM-co-DMAAPS dengan komposisi rasio monomer yang berbeda.

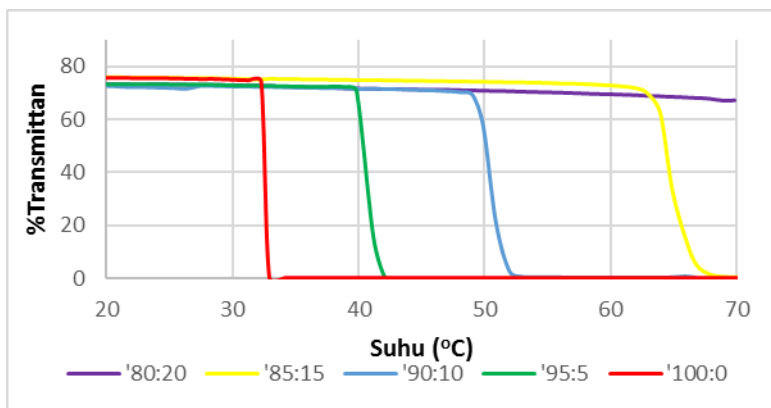
Dengan perbandingan konsentrasi monomer NIPAM lebih besar dari pada DMAAPS maka kondisi pengukuran didasarkan hipotesa bahwa sifat LCST NIPAM cenderung mendominasi, sehingga pencatatan perubahan transmittansi dilakukan selama proses *heating* dengan laju 1°C. Proses *heating* diaplikasikan karena umumnya transisi beraturan dapat dengan mudah diobservasi pada pemanasan dari temperatur di bawah LCST ketika polimer terlarut sempurna.





**Gambar IV.7** Suhu Transisi Copolimer 10 g/L, heating rate (1°C/menit) dalam air

**Gambar IV.7** menunjukkan perubahan fasa transisi larutan kopolimer terhadap perubahan temperatur pada medium kontak berupa air. Dari gambar diketahui jika pada rasio monomer NIPAM:DMAAPS = 100:0 poly(NIPAM), 95:5, 90:10 dan 85:15 secara berturut-turut transmittan menurun (sampai 50%) pada temperatur 32,91°C, 41,42°C, 33,31°C dan 65,64°C. Penurunan transmittan terlihat signifikan, artinya perubahan fasa transisi dapat terlihat dengan jelas. Hasil dari uji UV-Vis dari kopolimer sesuai dengan fenomena perubahan warna yang terjadi pada analisa visual yang akan dibahas pada pembahasan setelah ini pada perbandingan kopolimer 100:0, 95:5 dan 85:15. Sedangkan pada perbandingan 90:10 hasil yang ditunjukkan berbeda dan cenderung mengikuti sifat kopolimer 100:0. Hal ini tidak sesuai dengan hasil yang terjadi pada kopolimer 90:10 pada larutan  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  maupun dari hasil uji visual, yang disebabkan karena pembacaan yang dilakukan pada kopolimer tersebut kurang tepat. Untuk kopolimer NIPAM-co-DMAAPS dengan perbandingan konsentrasi monomer NIPAM lebih banyak, nilai LCST akan bergeser ke kanan seiring dengan penambahan jumlah konsentrasi monomer DMAAPS (Ning, 2013).



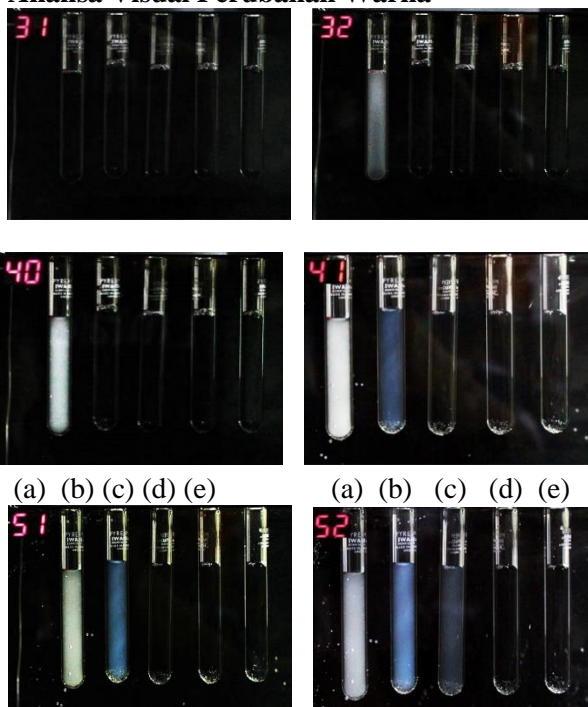
**Gambar IV.8** Suhu Transisi Copolimer 10 g/L, heating rate ( $1^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ ) dalam  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

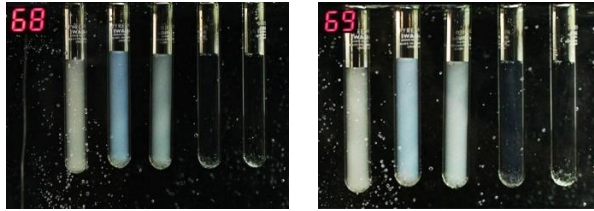
**Gambar IV.8** menunjukkan perubahan fasa transisi larutan kopolimer terhadap perubahan temperatur pada medium kontak berupa  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . Dari gambar diketahui jika pada rasio monomer NIPAM:DMAAPS = 100:0 poly(NIPAM), 95:5, 90:10 dan 85:15 secara berturut-turut transmittan menurun (sampai 50%) pada temperatur 33,05°C, 41,45°C, 51,01°C dan 64,72°C. Penurunan transmittan terlihat signifikan, artinya perubahan fasa transisi dapat terlihat dengan jelas. Untuk perbandingan 80:20 penurunan transmittan secara signifikan tidak terlihat.

Fenomena yang terjadi pada kopolimer NIPAM-co-DMAAPS perbandingan 95:5, 90:10 dan 85:15 yang mengalami perubahan fasa transisi baik dalam air maupun larutan  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  disebabkan karena sifat LCST NIPAM yang lebih dominan. Dibawah LCST rantai kopolimer diketahui sebagai koil karena ikatan hidrogen dari kelompok amida dengan air. Tetapi di atas LCST, dianggap bahwa ikatan hidrogen melemah karena energi kinetik molekul menjadi lebih besar dari pada energi ikatan hidrogen antara air dan molekul. Dengan demikian, interaksi hidrofobik antara *backbone* hidrofobik dan kelompok iso-propil menjadi dominan dan menyebabkan perubahan dalam konformasi polimer. (Jain, 2015).

Fenomena yang terjadi berbeda dengan kopolimer NIPAM-*co*-DMAAPS perbandingan 80:20 yang tidak mengalami perubahan fasa transisi baik dalam air maupun larutan  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ . Dengan kenaikan rasio DMAAPS pada kopolimer, menyebabkan sifat LCST menjadi bergeser ke arah kanan yang menyebabkan naiknya suhu LCST dari kopolimer.

#### IV.1.4 Analisa Visual Perubahan Warna





**Gambar IV.9** Hasil Analisa Suhu Transisi secara Visual dengan rasio Monomer NIPAM:DMAAPS (a) 100:0 (b) 95:5 (c) 90:10 (d) 85:15 dan (e) 80:20

**Gambar IV.9** menunjukkan pengaruh perubahan transparansi larutan *poly*[NIPAM-*co*-DMAAPS] untuk perbandingan konsentrasi 100:0, 95:5, 90:10, 85:15 dan 80:20 terhadap perubahan suhu secara kualitatif. Fraksi fase transisi ditunjukkan oleh perubahan warna pada larutan. Apabila larutan dalam kondisi tidak berwarna (transparan), diketahui komponen terlarut sempurna (*miscible*). Apabila larutan berwarna putih susu (*milky white*) maka diketahui komponen tersebut tidak terlarut (*immiscible*).

Perubahan warna pada larutan diukur dengan menggunakan metode visual. Metode ini dilakukan dengan memanaskan larutan uji dengan konsentrasi 1 g/L dalam suatu bejana yang dilengkapi dengan *thermocouple* dan *thermocontroller*. Pengukuran suhu selama proses *heating* dilakukan dengan laju 1°C. Karena rasio NIPAM:DMAAPS yang dijadikan variabel peubah lebih besar NIPAM dibanding DMAAPS. Maka kondisi pengukuran didasarkan hipotesa bahwa sifat LCST NIPAM yang termoresponsif dan adanya ion dalam larutan mampu merubah fasa transisi ketika dinaikkan temperaturnya cenderung mendominasi sifat dari *poly*[NIPAM-*co*-DMAAPS]. (Takahashi, 2011).

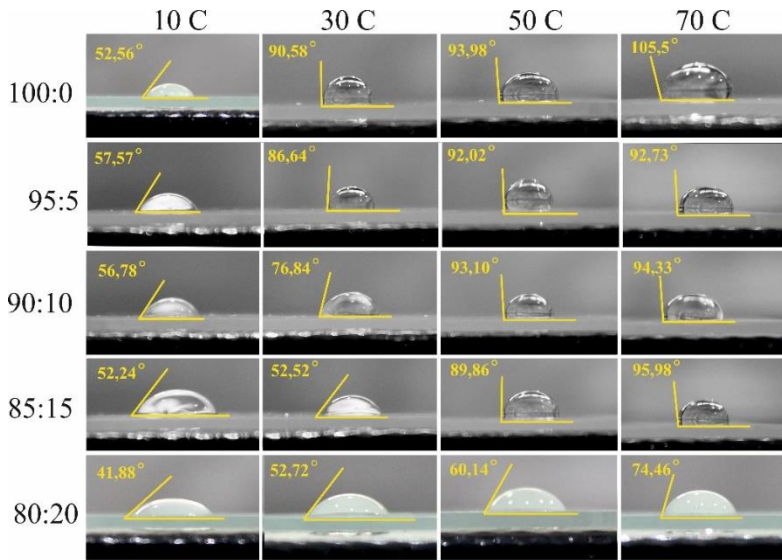
Larutan NIPAM-*co*-DMAAPS untuk semua perbandingan rasio dilarutkan dalam air. Dari **Gambar IV.9** diketahui jika pada rasio monomer NIPAM:DMAAPS = 100:0 menunjukkan perubahan warna pada suhu 32°C. Hal ini sesuai dengan

penelitian yang dilakukan oleh Kamiya et al pada tahun 2015 yang mengatakan fase transisi *PolyNIPAM* yang dilarutkan dalam air terjadi pada suhu 32°C. Pada rasio monomer NIPAM:DMAAPS = 95:5 perubahan warna terjadi pada suhu 41°C. Untuk rasio monomer NIPAM:DMAAPS = 90:10 perubahan warna terjadi pada suhu 52°C. Untuk rasio monomer NIPAM:DMAAPS = 85:15 menunjukkan perubahan warna pada suhu 70°C. Sedangkan pada rasio monomer NIPAM:DMAAPS = 80:20 tidak menunjukkan adanya perubahan warna selama proses *heating* hingga mencapai suhu 80°C. Hal ini disebabkan oleh interaksi antar ion dalam kopolimer itu sendiri. Ikatan yang didominasi oleh ikatan *intra-group*, *inter-chain*, dan *intra-chain* ini membuat kopolimer NIPAM:DMAAPS = 80:20 *miscible* dalam air.

Percobaan ini mendukung pernyataan pada pembahasan sebelumnya bahwa sifat dari NIPAM-*co*-DMAAPS dipengaruhi oleh sifat LCST dari monomer NIPAM karena rasio NIPAM yang lebih besar, namun seiring dengan penambahan monomer DMAAPS yang semakin besar mengakibatkan perubahan warna pada larutan terjadi pada suhu yang semakin tinggi. Jadi sifat perubahan warna kopolimer dipengaruhi oleh rasio komposisi monomer yang digunakan (Ning, 2013).

#### **IV.1.5 Analisa Contact Angle (Sudut Kontak)**

Sudut kontak statis merupakan sudut kontak dimana area kontak antara cairan dan padat tidak berubah selama pengukuran. Pengukuran sudut kontak statis yang terbentuk antara tetesan air dan permukaan kopolimer dapat digunakan untuk mengkarakterisasi sifat-sifat *wettability* atau hidrofilik/hidrofobik dari kopolimer NIPAM-*co*-DMAAPS. Jika nilai sudut kontak kurang dari 90° permukaannya bersifat hidrofilik sedangkan jika lebih besar dari 90° permukaannya bersifat hidrofobik. permukaan dengan sudut kontak antara 150° dan 180° disebut super hidrofobik (Rivero, 2017).



**Gambar IV.10** Hasil Analisa *Contact Angle*

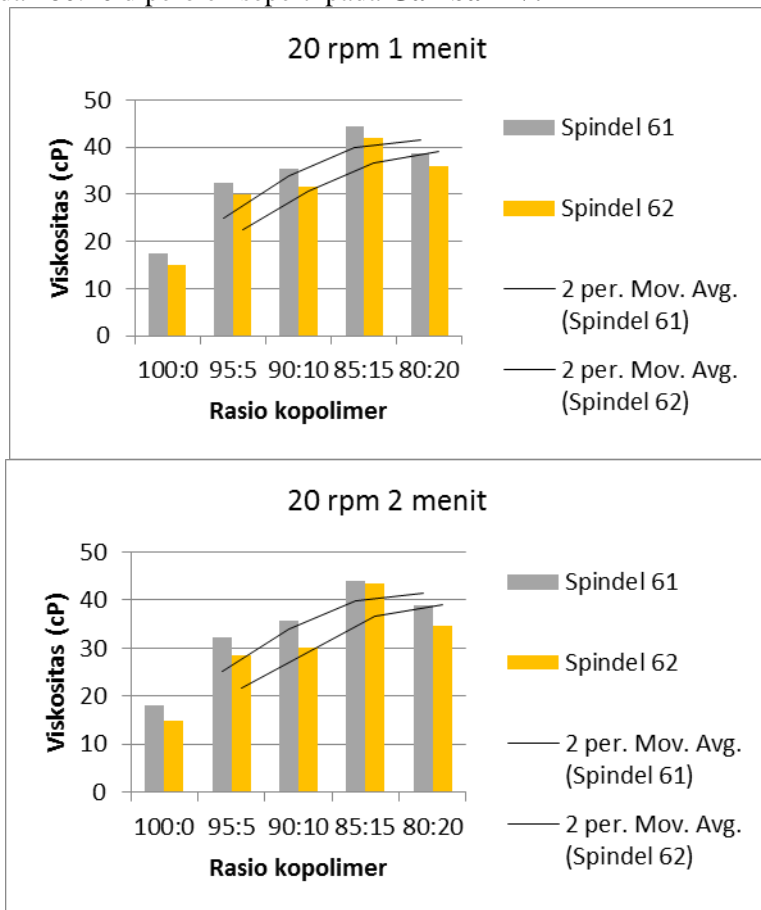
**Gambar IV.10** menunjukkan hasil analisa *Contact Angle* untuk kopolimer NIPAM-*co*-DMAAPS dengan variabel suhu yaitu 10 °C, 30 °C, 50 °C dan 70 °C. Hasil analisa *contact angle* akan berhubungan dengan hasil analisa sifat transisi LCST pada pembahasan sebelumnya, dimana analisa kuantitatif ini akan menunjukkan sudut kontak <90° di bawah suhu LCST dan >90° pada suhu di atas LCST. Untuk konsentrasi NIPAM:DMAAPS = 100:0 dengan variasi suhu 10 °C, 30 °C, 50 °C dan 70 °C secara berturut-turut memiliki sudut kontak sebesar 52,56°, 90,58°, 93,98° dan 105,5°. Pada suhu 10 °C menunjukkan sifat hidrofilik sedangkan pada suhu 30 °C, 50 °C dan 70 °C menunjukkan sifat hidrofobik. Untuk konsentrasi NIPAM:DMAAPS = 95:5 dengan variasi suhu 10 °C, 30 °C, 50 °C dan 70 °C secara berturut-turut memiliki sudut kontak sebesar 57,57°, 86,64°, 92,02° dan 92,73°. Pada suhu 10 °C dan 30 °C menunjukkan sifat hidrofilik sedangkan pada suhu 50 °C dan 70 °C menunjukkan sifat hidrofobik. Untuk konsentrasi NIPAM:DMAAPS = 90:10 dengan variasi suhu 10 °C, 30 °C, 50 °C dan 70 °C secara

berturut-turut memiliki sudut kontak sebesar  $56,78^\circ$ ,  $76,84^\circ$ ,  $93,10^\circ$  dan  $94,33^\circ$ . Pada suhu  $10^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  menunjukkan sifat hidrofilik sedangkan pada suhu  $50^\circ\text{C}$  dan  $70^\circ\text{C}$  menunjukkan sifat hidrofobik. Untuk konsentrasi NIPAM:DMAAPS = 85:15 dengan variasi suhu  $10^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  dan  $70^\circ\text{C}$  secara berturut-turut memiliki sudut kontak sebesar  $52,24^\circ$ ,  $52,52^\circ$ ,  $89,86^\circ$  dan  $95,98^\circ$ . Sifat hidrofilik ditunjukkan pada suhu  $10^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  dan  $50^\circ\text{C}$  sedangkan sifat hidrofobik ditunjukkan pada suhu  $70^\circ\text{C}$ . Sedangkan untuk konsentrasi NIPAM:DMAAPS = 80:20 dengan variasi suhu  $10^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  dan  $70^\circ\text{C}$  secara berturut-turut memiliki sudut kontak sebesar  $41,88^\circ$ ,  $52,72^\circ$ ,  $60,14^\circ$  dan  $74,46^\circ$  yang menunjukkan bahwa konsentrasi tersebut memiliki sifat hidrofilik hingga batas suhu yang telah diujikan. Bila dihubungkan dengan sifat LCST kopolimer, pada beberapa kasus analisa ini ditemukan bahwa kopolimer yang seharusnya masih bersifat hidrofilik memiliki sudut kontak lebih besar dari  $90^\circ$ , hal tersebut dapat disebabkan oleh suhu droplet air yang dipengaruhi suhu lingkungan saat analisa dilakukan atau suhu droplet air yang lebih tinggi dari *variable* suhu yang diinginkan (Rivero, 2017).

#### **IV.1.6 Analisa Viskositas**

Viskositas suatu larutan polimer tergantung pada konsentrasi dan ukuran (yaitu, berat molekul) dari polimer terlarut. Peningkatan viskositas suatu larutan polimer terjadi pada polimer yang memiliki berat molekul semakin tinggi. Peningkatan tersebut disebabkan oleh gesekan internal yang kuat antara makromolekul acak melingkar dan mengembang dan molekul pelarut di sekitarnya tergantung pada karakteristik *rheology* antara polimer dan pelarut. Berdasarkan persamaan Sherwood, zat dengan viskositas yang rendah menyebabkan nilai koefisien perpindahan massa pada fasa cair semakin meningkat. Begitu pula sebaliknya, zat dengan nilai viskositas tinggi memiliki koefisien perpindahan massa yang rendah.

Pengukuran viskositas dilakukan dengan menggunakan *Viscometer Brookfield Digital* dengan menggunakan *spindle* 61. Konsentrasi larutan kopolimer yang digunakan sebesar 1 g/l dengan kecepatan *spindle* 10 rpm dan lama rotasi 1 menit. Dari hasil analisa viskositas sampel kopolimer dengan variabel perbandingan NIPAM:DMAAPS 100:0 ; 95:5 ; 90:10 ; 85:15 ; dan 80:20 diperoleh seperti pada **Gambar IV.11**



**Gambar IV.11** Grafik Viskositas Terhadap Rasio Kopolimer



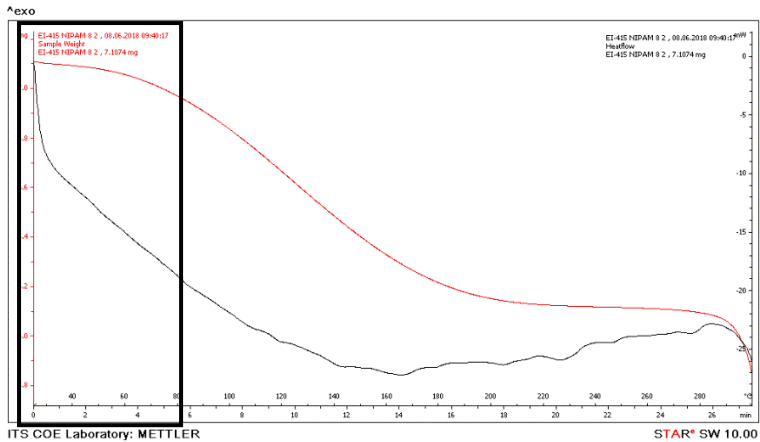
**Gambar IV.11** terlihat bahwa terjadi kenaikan viskositas pada rasio monomer 100:0 ke 95:5 dan 90:10 ke 85:15. Namun pada rasio monomer 80:20 terjadi penurunan .

poli (NIPAM), adalah polimer non-ionik linier dalam kelompok poliakrilamida. Kehadiran kelompok isopropil pada rantai polimer memberikan makromolekul karakter hidrofobik. Oleh karena itu, ketika polimer dilarutkan dalam air, interaksi hidrofobik menyebabkan molekul air akan mengatur kembali dan merakit struktur seperti kurungan di sekitar kelompok isopropil (Falk, 1973). Semakin tinggi rasio DMAAPS maka interaksi yang terjadi semakin besar karena jumlah ion yang bermuatan akan saling berikatan satu sama lain.

#### **IV.1.7 Analisa DSC**

Differential scanning calorimetry (DSC) adalah teknik yang digunakan untuk menyelidiki respons polimer terhadap pemanasan. Uji ini digunakan untuk mempelajari pelelehan dari polimer kristal atau transisi. Pengaturan DSC terdiri dari ruang pengukuran dan komputer. Dua bejana dipanaskan di ruang pengukuran. Bejana berisi materi yang sedang diselidiki dan yang satunya biasanya kosong, digunakan sebagai referensi. Komputer digunakan untuk memonitor suhu dan mengatur laju perubahan suhu panas. Tingkat pemanasan sekitar 10°C / menit (Humboldt, 2012).

Hasil analisa termal menunjukkan hasil perubahan suhu transisi dari masing-masing komponen dalam kopolimer yang sesuai dengan perbandingan monomer NIPAM dan juga DMAAPS yang ditambahkan saat proses kopolimerisasi. Hasil suhu transisi komponen penyusun kopolimer dengan analisa thermal menggunakan TGA/DSC dapat dilihat pada **gambar IV.12**



**Gambar IV.12** Grafik DSC pada Rasio Kopolimer 80:20

Berdasarkan **gambar IV.12** analisa termal yang dilakukan pada kopolimer dengan rasio 80:20 yang diamati pada range suhu 25-300°C tidak ditemukan sebuah *peak* yang tajam yang ditunjukkan oleh grafik tersebut pada suhu sampai 80 °C. hal tersebut sesuai dengan hasil suhu transisi kopolimer 80:20 yang menunjukkan bahwa pada suhu tersebut kopolimer belum mencapai suhu LCSTnya.

## IV.2 Adsorpsi Gel

Untuk uji adsorpsi dilakukan dengan menambahkan satu gram produk kopolimer gel ke dalam botol sampel yang berisi 20 ml larutan  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  dengan konsentrasi 10 mmol/L. Kemudian gelas sampel tersebut diletakkan ke dalam *waterbath* pada suhu yang telah ditentukan dan disertai dengan pengadukan selama 12 jam untuk mencapai equilibrium adsorpsi. Untuk mengetahui konsentrasi akhir dari ion yang teradsorpsi oleh kopolimer gel, gel dipisahkan dari larutannya dengan menggunakan kertas saring. Larutan ini kemudian dianalisa dengan menggunakan AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) untuk mengetahui besarnya konsentrasi ion yang teradsorpsi oleh kopolimer gel. Suhu yang digunakan dalam uji adsorpsi yaitu 10 °C, 30 °C, 50 °C, dan 70°C.

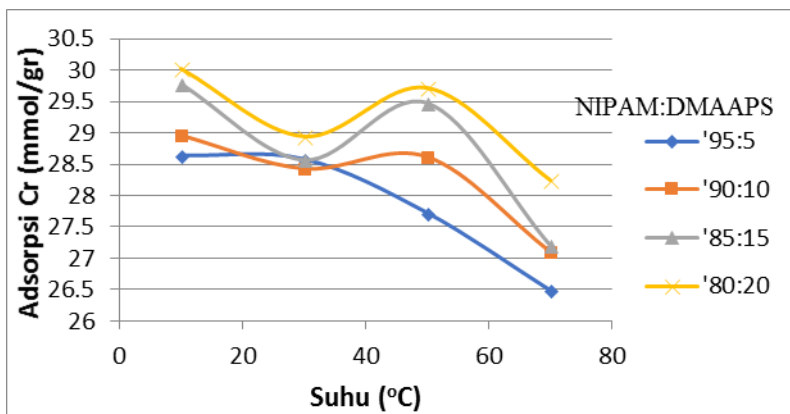
Pada uji ini pula dapat diketahui pengaruh suhu terhadap daya adsorpsi dari kopolimer gel dengan variasi konsentrasi yang berbeda. Daya adsorpsi terbaik dari hasil analisa akan digunakan untuk uji adsorpsi ion logam berat berupa Cr yang terkandung di dalam limbah elektroplating.

Beberapa unsur logam yang terdapat dalam limbah cair elektroplating antara lain besi, krom, seng, nikel, mangan, dan tembaga. Kuantitas limbah yang dihasilkan dalam proses elektroplating tidak terlampau besar, tetapi tingkat toksisitasnya sangat berbahaya, terutama krom, nikel dan seng (Roekmijati, 2002).

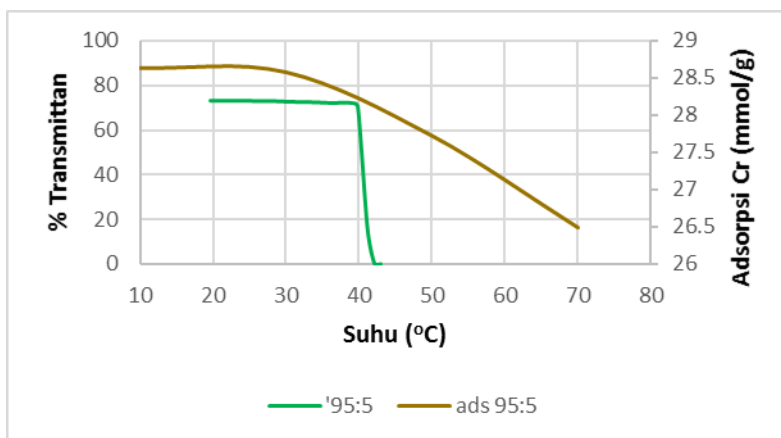
Dari hasil analisa dengan menggunakan AAS sampel uji limbah elektroplating dengan faktor pengenceran 10 kali mengandung komposisi sesuai pada **Tabel IV.1** menunjukkan bahwa kandungan ion logam berat yang paling mendominasi dalam sampel uji tersebut adalah Kromium (Cr).

**Tabel IV.1** Komposisi Logam dalam Limbah Eлектроplating

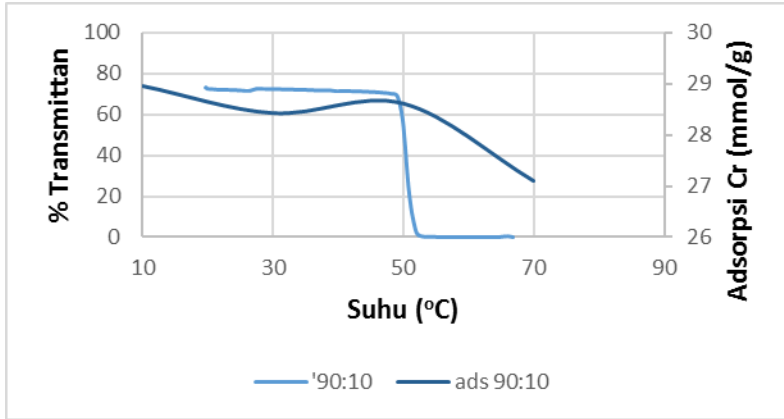
No.	Komposisi Logam	Hasil Analisa (ppm)	% komposisi
1	Seng (Zn)	1,70	0,0155
2	Besi (Fe)	390,00	3,566
3	Mangan (Mn)	7,73	0,0707
4	Tembaga (Cu)	0,15	0,0014
5	Kromium (Cr)	10.536,67	96,346



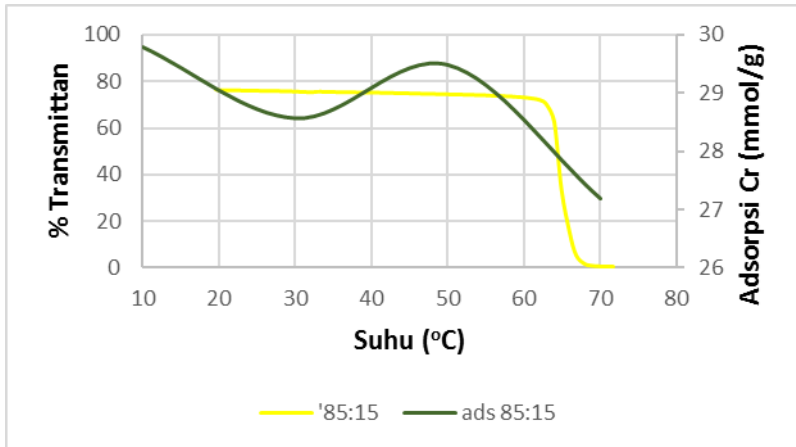
Gambar IV.13 Hasil Adsorpsi terhadap suhu



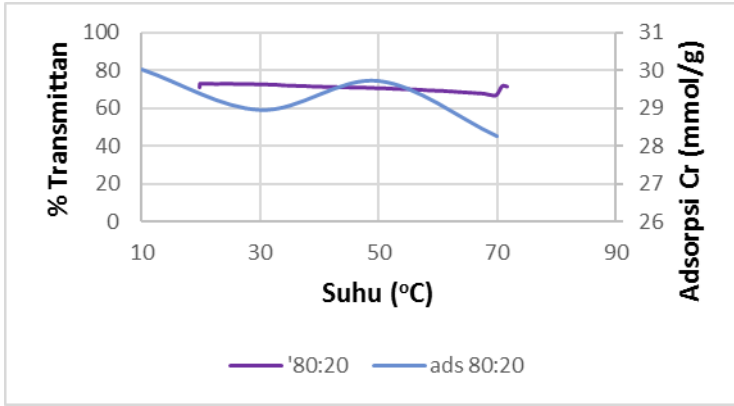
(a)



(b)



(c)



(d)

**Gambar IV.14** Hubungan LCST dengan Adsorpsi Kopolimer gel NIPAM-*co*-DMAAPS

(a) 95:5 (b) 90:10 (c) 85:15 (d) 80:20

**Gambar IV.14** menunjukkan bahwa ion Cr yang teradsorpsi dengan jumlah yang besar terjadi pada suhu 10°C. Jumlah ion Cr yang teradsorpsi oleh gel NIPAM-*co*-DMAAPS menurun seiring dengan kenaikan suhu. Naiknya suhu akan melemahkan ikatan antara ion dengan grup bermuatan pada gel, sehingga ikatan dalam gel lebih didominasi oleh ikatan *intra-group*, *inter-chain*, dan *intra-chain*.

NIPAM merupakan polimer *thermosensitive* yang akan mengalami *swelling* pada suhu rendah dan *shrinking* pada suhu tinggi, sehingga ketika NIPAM mengalami *swelling*, jarak antar molekul DMAAPS akan bertambah sehingga ikatan *intra-chain*, *inter-chain* dan *intra-group* akan berkurang. Dengan berkurangnya ikatan tersebut, gugus-gugus bermuatan yang tidak berikatan akan mengikat ion yang ada dalam larutan. Seperti yang telah disebutkan sebelumnya bahwasanya kemampuan adsorpsi menurun seiring dengan terjadinya kenaikan suhu sehingga menyebabkan pada suhu tinggi kemampuan adsorpsi gel menjadi rendah, hal tersebut dikarenakan melemahkan interaksi antar ion larutan dan gugus-gugus bermuatan di dalam gel. Namun, ketika

NIPAM mengalami *shrinking*, gel akan menjadi lebih padat. Saat *shrinking* ion-ion di dalam gel akan didesak keluar karena adanya ikatan *inter-chain*, *intra-chain*, dan *intra-group*. Selain itu, *thermal motion* dapat pula melemahkan kekuatan ikatan antar ion (Ningrum, 2015).

Konsentrasi rasio monomer NIPAM yang lebih besar dari pada DMAAPS menyebabkan sifat LCST NIPAM mendominasi sehingga proses adsorpsi yang terjadi juga saling berhubungan satu sama lain. Ketika suhu diatas LCST, agregat terbentuk dikarenakan interaksi *inter-chain* dan/atau *intra-chain* pada rantai samping polimer lebih besar dari pada *molecular motion*. Oleh karena itu, ketika suhu dibawah LCST maka polimer akan larut dalam air dikarenakan *thermal motion* akan menjadi lebih besar dari pada interaksi antara rantai samping polimer (Takahashi, 2011).

Ketika suhu diatas LCST, gel tidak mampu menyerap ion logam dengan baik dikarenakan sifat hidrofobik pada kondisi tersebut menyebabkan gel membutuhkan energi dengan jumlah besar untuk berinteraksi dengan ion logam. Namun ketika kondisi suhu dibawah LCST, gel mampu menyerap ion logam dengan baik dikarenakan sifat hidrofilik gel pada kondisi tersebut tidak membutuhkan energi yang besar saat berinteraksi dengan ion logam.

Dari hasil analisa sesuai **Tabel IV.2** diperoleh bahwa penurunan konsentrasi secara signifikan terjadi pada konsentrasi monomer 80:20 pada suhu adsorpsi 10°C, dimana konsentrasi awal larutan sebelum adsorpsi sebesar 10 mmol/L dan setelah adsorpsi menjadi 8,354608 mmol/L dengan % adsorpsi sebesar 83,546%.

**Tabel IV.2** Hasil Adsorpsi Ion Cr dalam larutan  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

Rasio Monomer	Tempetarur Transisi LCST ( $^{\circ}\text{C}$ )		Temperatur Perubahan warna( $^{\circ}\text{C}$ )	Viskositas (cP)	Suhu ( $^{\circ}\text{C}$ )	Sudut kontak	Adsorpsi	
	Air	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$					(mmol/L)	
100:0	32,91	33,05	32	16,35	10	52,56 $^{\circ}$	-	
					30	90,58 $^{\circ}$	-	
					50	93,98 $^{\circ}$	-	
					70	105,5 $^{\circ}$	-	
95:5	41,42	41,45	41	30,75	10	57,57 $^{\circ}$	7,969	
					30	86,64 $^{\circ}$	7,953	
					50	92,02 $^{\circ}$	7,715	
					70	92,73 $^{\circ}$	7,370	
90:10	33,31	51,01	52	33,15	10	56,78 $^{\circ}$	8,060	
					30	76,84 $^{\circ}$	7,91	
					50	93,10 $^{\circ}$	7,965	
					70	94,33 $^{\circ}$	7,542	
85:15	65,64	64,72	69	43,5	10	52,24 $^{\circ}$	8,288	
					30	52,52 $^{\circ}$	7,950	
					50	89,86 $^{\circ}$	8,204	
					70	95,98 $^{\circ}$	7,568	
80:20	>80	>80	>70	37,05	10	41,88 $^{\circ}$	8,354	
					30	52,72 $^{\circ}$	8,056	
					50	60,14 $^{\circ}$	8,270	
					70	74,46 $^{\circ}$	7,864	

]



## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **V.1 KESIMPULAN**

Adapun kesimpulan yang diperoleh dari hasil penelitian ini adalah sebagai berikut;

1. Sintesa kopolimer berhasil dilakukan terlihat dari tidak adanya gugus vnyil pada rantai kopolimer. Semakin tinggi konsentrasi monomer NIPAM, sifat LCST yang dimiliki NIPAM akan mendominasi sehingga apabila kopolimer berada pada kondisi dibawah LCST bersifat hidrofilik dan apabila berada diatas LCST bersifat hidrofobik terlihat dari perubahan larutan transparan menjadi *milky white*. Sedangkan bila semakin tinggi konsentrasi monomer DMAAPS, maka kopolimer akan semakin bersifat hidrofilik dan viskositas semakin tinggi.
2. Suhu transisi kopolimer [NIPAM-*co*-DMAAPS] memiliki sifat LCST sehingga mampu mempengaruhi daya adsorpsi. Seiring dengan kenaikan suhu menyebabkan daya adsorpsi gel semakin menurun sesuai dengan sifat LCST masing - masing konsentrasi monomer kopolimer gel [NIPAM-*co*-DMAAPS]. Dari hasil analisa larutan  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  yang telah diadsorpsi diperoleh adsorpsi terbaik terjadi pada suhu  $10^\circ\text{C}$  dengan rasio monomer NIPAM:DMAAPS = 80:20 sebesar 83,5%

#### **V.2 SARAN**

Adapun saran yang dapat diberikan untuk menunjang penelitian selanjutnya yaitu;

1. Menambah variasi suhu pada proses sintesa kopolimer.

## DAFTAR PUSTAKA

- Bagus A dan Chynintya G.2018. “Sintesa dan Karakterisasi Kopolimer Berbasis *Zwitterionic Sulfobetaine* dan *Thermosensitive* dalam Larutan Ionik”.*Skripsi*. Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Bajpai, AK, Rajpoot, M. 1999. “*Adsorption Techniques*”*Journal of Scientific and Industrial Research*. Vol 58, hal 844-860.
- Cowd, M.A. 1991. “*Kimia Polimer*”. Bandung : Penerbit ITB.
- Falk, M. and Knop, O. 1973. “*Water A Comprehensive Treatise* (Ed. F. Frank), Vol. 2”. New York. Plenum Press.
- Febryanita, Renna dan Muhammad Sa’i Firdaus.2017. “Pemanfaatan *thermosensitive* NIPAM-co-DMAAPS Gel sebagai alternatif *reversible adsorben* ion logam berat”. *Skripsi*. Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Hart, Harold. 2003. *Kimia Organik* (suatu kuliah singkat) edisi ke-11. Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Hirokawa Y dan Toyochi Tanaka. 1984. “*Volume phase transition in a nonionic gel*”.*J.Chem.Phys*.Vol 81, hal 71-73.
- Humboltz, Universitats. 2012. “*Investigation of Polymer with DSC*”. Institut Fur Physic.
- Ju, Changha.2017. ”*Zwitterionic Polymer Showing Upper Critical Solution Temperature Behavior as Draw Solute for Forward Osmosis*”. *Advanced Polymer*. Vol. 7, hal 56426-56432.

- Kudaibergenov, Sarkyt. 2006. "Polymer Betaine : Syntesis, Characterization, and Application". Advance Polimer Science. Hal 157-218.
- Liu J, Ma Y, Xu T, Shao G. 2010. "*Preparation of zwitterionic hybrid polymer and its application for the removal of heavy metal ions from water*". Journal of Hazardous Materials Vol.178, hal 1021–1029.
- Ning J, Kubota K, Li G, Haraguchi K. 2013. "*Characteristic of Zwitterionic Sulfobetaine Acrylamide Polymer and the Hydrogels Prepared by Free-Radical Polymerization and Effects of Physical and Chemical Crosslinks on the UCST*". Journal Of Reactive & Functional Polymers. Vol. 73, hal 969-978.
- Ningrum EO, Murakami Y, Ohfuka Y, Gotoh T, Sakohara S. 2014. "*Investigation of ion adsorption properties of sulfobetaine gel and relationship with its swelling behavior*". Polymer. Vol.55, hal 5189–97.
- Neagu V, Vasiliu S, Racovita S. 2010. "*Adsorption studies of some inorganic and organic salts on new zwitterionic ion exchangers with carboxybetaine moieties*". Chem Eng J. Vol.162, hal 965–73.
- Palar, H. 1994." Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat". Jakarta : Rineka Cipta.
- Rivero, Rebecca. 2017. "*Physicochemical properties of ionic and non-ionic biocompatible hydrogels in water and cell culture conditions: Relation with type of morphologies of bovine fetal fibroblasts in contact with the surfaces*". Colloids and Surface. Vol 158 hal 488-597.

- Roth, Peter J dkk. 2015. “*Design of Thermoresponsive Polymers with Aqueous LCST, UCST, or Both: Modification of a Reactive Poly(2-vinyl-4,4-dimethylazlactone) Scaffold*”. *Macromolecul.*
- Rubio J, Sauza ML, Smith RW. 2001. “*Overview of flotation as a wastewater treatment technique*”. *Minerals Engineering*. Vol.15, hal 135-155.
- Salamone JC, Volksen W, Olson AP, Israel SC. 1978. “*Aqueous solution properties of a poly(vinyl imidazolium sulphobetaine)*”. *Polymer*. Vol.19, hal 1157–62.’
- Suharto, Toni..2017. “Pengaruh Perubahan Konsentrasi *Cross-Linker* Terhadap Properti Reversibilitas *Thermosensitive* Nipam-Co-Dmaaps Gel, Homopolimer Dmaaps Gel Dan Homopolimer Dmaabs Gel”. *Skripsi*. Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Takahashi A, Hamai K, Okada Y, Sakohara S. 2011. “*Thermosensitive properties of semi-IPN gel composed of amphiphilic gel and zwitterionc.*
- Tanaka Toyochi 1981. “*Gels*” *J.Chem.Phys*. Vol 81, hal 45-59.
- Tuncel, A. 2000. “*Polymer*”. *Polymer Science*. Vol. 41 hal 1239-1664.
- Qdais HA, Moussa H. 2004. “*Removal of heavy metal from wastewater by membrane processes: a comparative study*”. *Desalation* Vol. 164, hal 105-110.

## APPENDIKS A PERHITUNGAN PEMBUATAN LARUTAN

### A.1 Pembuatan Larutan Sintesa Kopolimer

Larutan yang digunakan dalam membuat kopolimer yaitu NIPAM, DMAAPS, TEMED, dan APS

Contoh Perhitungan Massa Larutan yang Dibutuhkan

Perhitungan jumlah massa yang dibutuhkan dalam pembuatan larutan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$M = \frac{m}{BM} \times \frac{1000}{V} \quad (A1)$$

Keterangan :

M = Konsentrasi Larutan (mmol/L)

m = Massa (gram)

BM = Berat Molekul

V = Volume Larutan (mL) (120mL)

Sehingga,

$$m = \frac{M \times BM \times V}{1000}$$

APS dengan onsentrasi 2 mmol/L

$$m \text{ (gram)} = \frac{10 \left( \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right) \times 228,18 \times 120(\text{mL})}{1000}$$

m = 0,0547 gram

**Tabel A.1** Perhitungan massa yang dibutuhkan dalam pembuatan larutan

Bahan	BM	Volume (L)	Kebutuhan (mmol/L)	massa (mg)	Gr
TEMED	116.21	0.12	10	139.452	0.139452
APS	228.15	0.12	2	54.76	0.0547
NIPAM	113.16	0.12	1000	13579.2	13.5792
DMAAPS	278	0.12	50	1668.00	1.668
NIPAM	113.16	0.12	950	12900.24	12.90024
DMAAPS	278	0.12	100	3336.00	3.336
NIPAM	113.16	0.12	900	12221.28	12.22128
DMAAPS	278	0.12	150	5004.00	5.004
NIPAM	113.16	0.12	850	11542.32	11.54232
DMAAPS	278	0.12	200	6672.00	6.672
NIPAM	113.16	0.12	800	10863.36	10.86336

### A.1 Pembuatan Larutan Sintesa Kopolimer Gel

Larutan yang digunakan dalam membuat kopolimer yaitu NIPAM, DMAAPS, TEMED, APS dan MBAA

#### Contoh Perhitungan Massa Larutan yang Dibutuhkan

Perhitungan jumlah massa yang dibutuhkan dalam pembuatan larutan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$M = \frac{m}{BM} \times \frac{1000}{V} \quad (A1)$$

Keterangan :

M = Konsentrasi Larutan (mmol/L)

m = Massa (gram)

BM = Berat Molekul

V = Volume Larutan (mL) (120mL)

Sehingga,

$$m = \frac{M \times BM \times V}{1000}$$

APS dengan onsentrasi 2 mmol/L

$$m \text{ (gram)} = \frac{10 \left( \frac{\text{mmol}}{\text{L}} \right) \times 228,18 \times 120(\text{mL})}{1000} = 0,0547 \text{ gram}$$

**Tabel A.2** Perhitungan massa yang dibutuhkan dalam pembuatan larutan

Bahan	BM	Volume (L)	Kebutuhan (mmol/L)	massa (mg)	gr
TEMED	116.21	0.12	10	139.452	0.139452
APS	228.18	0.12	2	54.7632	0.0547632
MBAA	154	0,12	30	554.4	0.5544
DMAAPS	278	0.12	50	1668.00	1.668
NIPAM	113.16	0.12	950	12900.24	12.90024
DMAAPS	278	0.12	100	3336.00	3.336
NIPAM	113.16	0.12	900	12221.28	12.22128
DMAAPS	278	0.12	150	5004.00	5.004
NIPAM	113.16	0.12	850	11542.32	11.54232
DMAAPS	278	0.12	200	6672.00	6.672
NIPAM	113.16	0.12	800	10863.36	10.86336

### A.3 Pembuatan Larutan Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

$$\text{BM Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 400.15$$

$$\text{BM Cr(NO}_3)_3 = 238.15$$

Konsentrasi yang diinginkan = 10 mmol/L, maka

$$\text{Konsentrasi} = \frac{\text{Massa}}{\text{BM}}$$

$$10 \text{ mmol} = \frac{\text{Massa}}{238.15 \text{ mg/mmol}}$$

$$\text{Massa yang diinginkan} = 2381.5 \text{ mg}$$

Sehingga,

*Massa*

$$= \frac{BM \text{ Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{BM \text{ Cr(NO}_3)_3} \times \text{massa yang diinginkan}$$

$$\text{Massa} = \frac{400.15}{238.15} \times 2381.5$$

$$\text{Massa} = 4001.5 \text{ g}$$

$$\text{Massa} = 4.0015 \text{ mg}$$



## BIODATA PENULIS



### **Rizka Aulia Rahmati,**

Penulis dilahirkan di Sigli, 12 Mei 1996, merupakan anak ketiga dari 5 bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di TK Cut Nyak Dhien, SDN 3 Sigli, MTsS Jeumala Amal, SMAN 1 Sigli. Setelah lulus dari SMAN 1 Sigli tahun 2014, Penulis mendapatkan beasiswa Pemerintah Daerah Aceh dan diterima di Teknik Kimia FTI-ITS pada tahun 2014 melalui jalur PKM dan terdaftar dengan NRP. 02211440007001

Pada tahun terakhir, penulis masuk di Laboratorium Teknologi Material untuk menyelesaikan tugas Pra Desain Pabrik dan Skripsi. Penulis menyelesaikan tugas Pra Desain Pabrik yang berjudul “***Crude Palm Oil (CPO) dari Kelapa Sawit***” serta Skripsi yang berjudul “**Pengaruh Properti Kopolimer Berbasis *Zwitterionic Sulfobetaine* Terhadap Kemampuan Gelnnya Dalam Mengadsorpsi Ion Logam Berat**”

Alamat email: rizkaaulirahmati@gmail.com

## BIODATA PENULIS



### **Septa Ardiansyah,**

Penulis dilahirkan di Blitar, 30 September 1995, merupakan anak pertama dari 2 bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di TK Al-Hidayah, SDN 1 Nglegok, SMPN 1 BBlitar, SMAN 1 Blitar. Setelah lulus dari SMAN 1 Blitar tahun 2014, Penulis mengikuti Seleksi Nasional Masuk Perguruan Tinggi Negeri (SNMPTN) 2014 dan diterima di Teknik Kimia FTI-ITS pada

tahun 2014 dan terdaftar dengan NRP. 02211440000041

Pada tahun terakhir, penulis masuk di Laboratorium Material untuk menyelesaikan tugas Pra Desain Pabrik dan Skripsi. Penulis menyelesaikan tugas Pra Desain Pabrik yang berjudul **“Crude Palm Oil (CPO) dari Kelapa Sawit”** serta Skripsi yang berjudul **“Pengaruh Properti Kopolimer Berbasis Zwitterionic Sulfobetaine Terhadap Kemampuan Gelnya Dalam Mengadsorpsi Ion Logam Berat”**

Alamat email: [septardiansyahk54@gmail.com](mailto:septardiansyahk54@gmail.com)