

OPTIMASI PEMBUATAN MIKROKAPSUL KALSIMUM-ALGINAT-EDTA SEBAGAI ADSORBEN UNTUK LOGAM KADMIUM

OPTIMIZATION OF CALCIUM-ALGINATE-EDTA MICROCAPSULE AS ADSORBENT FOR CADMIUM METAL

Sani Widyastuti Pratiwi^{1*}, Ayu Triastuti¹, Ratna Nurmalasari² dan Inggis Pinarti¹

¹Program Studi Kimia Sekolah Tinggi Analisis Bakti Asih Bandung, Indonesia

²Program Studi Analisis Kesehatan Sekolah Tinggi Analisis Bakti Asih Bandung, Indonesia

*Email: sani.widyastuti@gmail.com

Diterima: 19 Mei 2020. Disetujui: 20 Mei 2020. Dipublikasikan: 30 September 2020

Abstrak: Kadmium adalah salah satu logam yang dikelompokkan dalam jenis logam berat nonesensial yang tergolong karsinogenik dan merupakan salah satu pencemar dalam lingkungan terutama perairan. Kandungan kadmium dalam air cenderung memiliki kadar yang sangat rendah, sehingga diperlukan teknik tertentu untuk menentukan kadarnya yaitu dengan prakonsentrasi. Dalam teknik prakonsentrasi diperlukan adsorben yang dapat menyerap kadmium, salah satunya adalah mikrokapsul kalsium-alginat yang dimodifikasi dengan EDTA. Kalsium-Alginat dimodifikasi dengan EDTA untuk meningkatkan kemampuan mikrokapsul dalam menyerap logam kadmium. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui kondisi optimum pembuatan mikrokapsul Kalsium-Alginat-EDTA dalam mengadsorpsi Kadmium. Tahapan pada penelitian ini adalah optimasi pembuatan mikrokapsul Kalsium-Alginat-EDTA dengan variable berupa konsentrasi Kalsium klorida (0,05 M; 0,1; 0,5 M; 1 M; dan 2 M), massa EDTA (0,50 g; 0,75 g; 1 g; 2 g dan 2,5 g) dan konsentrasi natrium-alginat (0,5%; 1 %, 1,5%; 2%, dan 3 %); Karakterisasi gugus fungsi mikrokapsul dengan spektrofotometri infra merah dan penentuan kapasitas retensi mikrokapsul Kalsium-Alginat-EDTA terhadap penyerapan kadmium dengan spektrometri serapan atom. Hasil karakterisasi infra merah menunjukkan adanya perubahan transmitansi pada gugus fungsi C-O dan C-N yang terjadi pada mikrokapsul setelah mengikat logam kadmium pada bilangan gelombang 1436,97 cm⁻¹. Kondisi optimum pada pembuatan resin Kalsium-Alginat-EDTA yaitu pada kondisi konsentrasi Kalsium klorida 0,1 M, konsentrasi natrium-alginat 1 % dan massa EDTA 0,75 g EDTA dengan kapasitas retensi sebesar 0.0301 mg/g.

Kata Kunci: Adsorben, Adsorpsi, Kadmium, Kalsium-alginat-EDTA, Mikrokapsul

Abstract: Cadmium was one of the metals classified in the type of nonessential heavy metal that classified as carcinogenic and is one of the pollutants in the environment, especially water. The content of cadmium in water tends to have very low levels, so certain techniques are needed to determine the level of pre concentration. In the pre concentration technique adsorbents were needed which could absorb cadmium, one of which is calcium-alginate microcapsule modified with EDTA. Calcium-alginate was modified with EDTA to increase the ability of the microcapsule to absorb cadmium metal. The purpose of this study was to determine the optimum conditions for making Calcium-alginate-EDTA microcapsule in adsorbing cadmium. The stages of this research were optimization of Calcium-alginate-EDTA resin with variable in the form of Calcium chloride concentration (0.05 M; 0.1 M; 0.5 M; 1 M; and 2 M), EDTA mass (0.50 g ; 0.75 g; 1 g; 2 g and 2.5 g) and the concentration of sodium-alginate (0.5%; 1%, 1.5%; 2%, and 3%); Characterization of microcapsule functional groups by infrared spectrophotometry and determination of the retention capacity of Calcium-Alginate-EDTA microcapsule for cadmium absorption by atomic absorption spectrophotometry. The results of infrared characterization showed a change in transmittance in the functional groups C-O dan C-N that occurred in the microcapsule after binding to cadmium metal at wave number 1436.97 cm⁻¹. The optimum conditions for making Calcium-alginate-EDTA resins were in conditions of 0.1 M Calcium chloride concentration, 1% sodium-alginate concentration and EDTA mass 0.75 g EDTA with retention capacity of Cd was 0.0301 mg/g.

Keywords: Adsorbent, Adsorption, Cadmium, Calcium-Alginate-EDTA, Microcapsule

PENDAHULUAN

Setiap tahunnya perkembangan industri di Indonesia semakin meningkat. Selain memberikan efek positif bagi kehidupan masyarakat industri pun memberikan efek negatif untuk lingkungan, terutama hasil limbah yang dapat mencemari lingkungan, baik perairan, udara maupun daratan. Salah satu limbah yang mencemari lingkungan adalah limbah cair yang mengandung logam berat yang memiliki efek buruk

bagi makhluk hidup dan lingkungan [1]. Logam berat merupakan jenis pencemar yang sangat berbahaya dalam sistem lingkungan hidup karena bersifat tak dapat terbiodegradasi, toksik, serta mampu mengalami bioakumulasi dalam rantai makanan [2]. Salah satu contoh logam berat yang sangat berbahaya adalah logam kadmium (Cd). Kadmium adalah salah satu logam yang dikelompokkan dalam jenis logam berat non-esensial. Kadmium menurut Peraturan

Pemerintah Nomor 82 tahun 2001 untuk pengolahan kualitas air dan pengendalian pencemaran air dengan batas maksimum sebesar 0,01 ppm. Pencemaran oleh kadmium juga menimbulkan dampak negatif terhadap ekosistem dan kehidupan manusia. Kadmium bila terakumulasi dalam tubuh dalam jangka panjang dapat mengganggu sistem reproduksi, ginjal dan juga kerusakan sistem saraf [3][4]. Oleh karena itu diperlukan cara untuk mengurangi kadar logam berat terutama dalam perairan. Beberapa teknik yang digunakan untuk mengurangi kadar kadmium dalam air diantaranya adalah pengendapan, koagulasi, penukar ion, elektrokimia dan pemisahan dengan menggunakan membran namun metode-metode tersebut memiliki beberapa kekurangan diantaranya adalah penggunaan bahan baku yang banyak dan memerlukan energi yang besar, kurang efektif khususnya pada perlakuan logam dengan konsentrasi rendah [4][5]. Kadmium dalam sumber air cenderung terdapat dalam kadar yang sangat rendah (*trace metals*). Oleh karena itu diperlukan adanya teknik tertentu dalam penentuan konsentrasi logam tersebut salah satunya adalah prakonsentrasi. Prakonsentrasi adalah suatu metode pemekatan sampel berkadar rendah menjadi tinggi atau dengan kata lain mempertinggi kepekaan analisis dalam pengukuran dengan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA). Teknik prakonsentrasi memberikan solusi terhadap keterbatasan kepekaan alat instrument dalam penentuan logam berat pada konsentrasi yang sangat rendah. Tahapan prakonsentrasi dengan teknik adsorpsi dipilih karena murah, mudah, efisien dan sederhana dan tidak saja meningkatkan konsentrasi analit tetapi juga dapat menghilangkan efek matriks yang dapat mengganggu proses [5][6][7].

Dalam proses adsorpsi digunakan adsorben yang pada umumnya material yang berpori yang memiliki gugus tertentu yang dapat berikatan dengan logam. Salah satunya adsorbennya adalah alginat. Alginat merupakan salah satu jenis polimer alami yang diperoleh dari proses ekstraksi rumput laut coklat yang mengandung polisakarida pada dinding sel berupa asam alginat yang mudah didapatkan dan biokompatibel[7]. Alginat memiliki gugus fungsi asam karboksilat yang merupakan senyawa aktif yang mampu berikatan dengan suatu logam [8]. Karboksil pada alginat dengan kation multivalensi Ca^{2+} memungkinkan terjadi pembentukan gel. Kation selain Ca^{2+} tidak bisa digunakan dikarenakan kurang stabil. Kalsium paling banyak digunakan karena beberapa alasan seperti membentuk gel yang stabil dengan alginat, harganya murah, ketersediannya yang mudah didapatkan dan sifatnya yang non-toksik. Pembentukan gel ini juga dapat meningkatkan kemampuan penyerapan hal ini disebabkan memiliki volume pori yang besar dibandingkan dengan bentuk serpihan sehingga Alginat ini sangat efektif untuk proses adsorpsi logam melalui adanya coupling dengan karbon nanotube, maupun yang dimodifikasi dengan agen pengkhelet [5][7][8].

Etilen diamina tetraasetat (EDTA) adalah asam karboksilat poliamino, berwarna putih dan larut pada air merupakan agen pengompleks yang memiliki enam atom koordinasi (empat atom O dan dua atom N). EDTA bersifat pengkhelet yang dapat mengikat logam berat, sehingga dapat berfungsi sebagai adsorben terhadap logam berat dalam pengolahan limbah. Modifikasi EDTA dengan penambahan alginat diharapkan dapat meningkatkan kemampuan dan kapasitas penyerapan terhadap logam [9].

Penelitian-penelitian sebelumnya telah cukup banyak mengkaji penggunaan alginat sebagai adsorben dengan berbagai modifikasi untuk penyerapan logam berat. Modifikasi alginat dengan menggunakan abu kulit singkong sehingga dihasilkan resin abu kulit singkong–Ca–Alginat digunakan pada tahapan prakonsentrasi yang mampu menyerap logam Cd dengan kondisi pH 4, konsentrasi HCl 1 M, volume ion Cd^{2+} 10 mL, volume eluen HCl 4 mL dengan kapasitas retensi 1,3705 mg/g [6]. *Saccharomyces cerevisiae*–Alginat sebagai biosorben yang efektif untuk menyerap logam Cd dengan efisiensi penyerapan sebesar 83% [5]. Alginat yang berikatan dengan EDTA membentuk aerogel mampu secara selektif untuk menyerap berbagai logam berat, terutama Cd dengan kapasitas adsorpsi maksimum mencapai 177,3 mg/g sehingga dapat dimanfaatkan untuk penjernihan limbah logam berat [9]. Penggunaan Ca-Alginat-EDTA mampu untuk menyerap logam-logam berat seperti Cu dan Pb dengan kapasitas retensi masing-masing sebesar 1,8989 mg/g dan 0,6546mg/g [7][10].

Berdasarkan latar belakang di atas maka pada penelitian ini akan dipelajari kondisi terbaik pada komposisi konsentrasi $CaCl_2$, berat EDTA dan konsentrasi Na-alginat dalam pembuatan resin Ca-alginat-EDTA sehingga kemampuan dan karakteristik resin Ca-alginat-EDTA dalam menyerap logam Cd dapat diketahui. Karakteristik resin Ca-alginat yang termodifikasi EDTA dianalisis *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR) untuk mengetahui gugus fungsi resin sebelum dan sesudah dikontakan dengan logam Cd, sementara pengukuran logam Cd dideteksi menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA). Penggunaan resin ini diharapkan bermanfaat untuk tahapan prakonsentrasi logam Cd dalam menanggulangi keterbatasan yang dimiliki oleh instrumen analisis.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini diantaranya adalah *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR) (Perkin Elmer) digunakan untuk karakterisasi gugus fungsi pada Ca-Alginat-EDTA yang terbentuk, seperangkat Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) (Perkin Elmer) untuk menentukan Cd yang tidak teradsorpsi oleh Ca-Alginat-EDTA, Neraca analitik (Mettler Toledo),

magnetik stirrer, oven dan seperangkat alat gelas untuk proses pembentukan Ca-Alginat-EDTA.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu, Akuadest digunakan sebagai pelarut, CaCl₂ (Merck), EDTA (Merck), Na-alginat (Molecularinno) sebagai bahan utama pembentuk mikrokapsul Ca-Alginat-EDTA, HNO₃ (Merck) sebagai pelarut untuk pengukuran dengan SSA. Sampel larutan terkontrol yang mengandung Cd 1 ppm (SPEX CertiPrep)

Prosedur Kerja

Pembuatan Mikrokapsul Ca-alginat-EDTA

Pengaruh Konsentrasi CaCl₂

Sebanyak 50 mL larutan CaCl₂ dengan variasi konsentrasi 0,05 M; 0,1 M; 0,5 M; 1 M; dan 2 M dimasukkan ke dalam masing masing *beaker glass* 100 mL, kemudian ditambahkan 1 g EDTA dan diaduk dengan *magnetic stirrer*. Na-alginat 1% ditambahkan setetes demi setetes dengan buret pada larutan yang telah mengandung CaCl₂ dan EDTA sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* hingga terbentuk mikrokapsul Ca-alginat-EDTA. Butiran-butiran mikrokapsul Ca-Alginat-EDTA dikeringkan pada suhu ruang selama ± 24 jam. Sebanyak 1 g resin Ca-alginat-EDTA direndam dalam 10 mL larutan Cd yang mengandung 1 mg/L selama ± 24 jam lalu disaring, filtrat hasil penyaringan diukur absorbansi dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom. Dari hasil pengukuran didapatkan konsentrasi CaCl₂ yang optimum dalam menyerap logam Cd.

Pengaruh Berat EDTA

Sebanyak 50 mL larutan CaCl₂ dengan konsentrasi optimum dimasukkan ke dalam masing-masing *beaker glass* 100 mL, kemudian ditambahkan EDTA dengan variasi berat EDTA 0,50 g; 0,75 g; 1 g; 2 g dan 2,5 g dan diaduk dengan *magnetic stirrer*. Na-alginat 1% ditambahkan setetes demi setetes dengan buret buret pada larutan yang telah mengandung CaCl₂ dan EDTA sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* hingga terbentuk mikrokapsul Ca-alginat-EDTA. butiran-butiran mikrokapsul Ca-alginat-EDTA dikeringkan pada suhu ruang selama ± 24 jam. Sebanyak 1 g resin Ca-alginat-EDTA direndam dalam 10 mL larutan Cd yang mengandung 1 mg/L selama ± 24 jam lalu disaring, filtrat hasil penyaringan diukur absorbansi dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom. Dari hasil pengukuran akan didapatkan berat EDTA yang optimum dalam menyerap logam Cd.

Pengaruh Konsentrasi Na-Alginat

Sebanyak 50 mL larutan CaCl₂ dengan konsentrasi optimum dimasukkan ke dalam masing-masing *beaker glass* 100 mL, kemudian ditambahkan EDTA dengan variasi berat EDTA optimum sambil diaduk dengan *magnetic stirrer*. Na-alginat dengan variasi konsentrasi 0,5%; 1 %, 1,5%; 2%, dan 3 % ditambahkan setetes demi setetes dengan buret buret pada larutan yang telah mengandung CaCl₂ dan EDTA sambil diaduk dengan *magnetic stirrer* hingga

terbentuk mikrokapsul Ca-alginat-EDTA. Butiran-butiran mikrokapsul Ca-Alginat-EDTA dikeringkan pada suhu ruang selama ± 24 jam. Sebanyak 1 g resin Ca-alginat-EDTA direndam dalam 10 mL larutan Cd yang mengandung 1 mg/L selama ± 24 jam lalu disaring, filtrat hasil penyaringan diukur absorbansi dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom. Dari hasil pengukuran akan didapatkan berat EDTA yang optimum dalam menyerap logam Cd.

Penentuan Kapasitas Retensi Ca-alginat-EDTA

Sebanyak 1 g resin Ca-alginat-EDTA direndam dalam 10 mL larutan Cd dengan variasi konsentrasi 0,5; 0,75; 1; 3; 5; 7; 10; 12; 15 dan 20 mg/L selama ± 24 jam lalu disaring, filtrat yang diperoleh diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom. Dari hasil pengukuran didapatkan kapasitas retensi resin terhadap logam Cd.

Karakterisasi Mikrokapsul Ca-alginat-EDTA

Mikrokapsul yang telah dibuat pada keadaan bebas air yakni dioven ± 2 jam pada suhu 40°C, kemudian dianalisis untuk ditentukan gugus fungsinya menggunakan *Fourier Transform-Infra Red* (FT-IR).

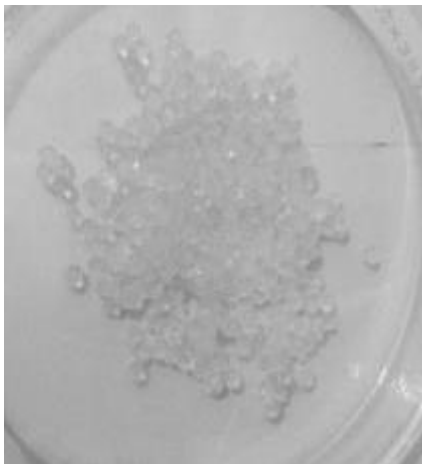
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan Mikrokapsul Ca-alginat-EDTA

Mikrokapsul Ca-alginat-EDTA dibentuk dari mereaksikan Na-Alginat dengan CaCl₂ dan EDTA, dengan tujuan mendapatkan suatu adsorben yang memiliki daya serap yang tinggi terhadap logam berat terutama logam Cd yang ekonomis, stabil dan aman bagi lingkungan itu sendiri. Senyawa alginat memiliki struktur kopolimer yang terdiri dari monomer asam β-D-Mannuronat (M) dan asam α-L-Guluronat (G) yang dapat membentuk gel dengan adanya ion kalsium. Dalam pembentukan gel, asam β-D-Mannuronat (M) memberikan sifat kuat namun rapuh sedangkan asam α-L-Guluronat (G) bersifat lebih lemah dibandingkan dengan asam β-D-Mannuronat namun lebih fleksibel [11]. Gugus karboksil berfungsi sebagai situs aktif alginat untuk mengikat logam berat. Interaksi ion logam dengan gugus COO⁻ dari alginat terjadi pada inter dan intra molekul. Alginat yang tidak larut menunjukkan reaksi seperti resin penukar ion. Kemampuan dari ion-ion logam divalent berikatan dengan alginat tergantung pada jumlah relatif dari unit asam D-mannuronat dan L-guluronat dalam alginat. Pembentukan gel alginat terjadi karena adanya pertukaran ion Na²⁺ dengan kation divalent, sehingga dari yang bersifat larut dalam air menjadi tidak larut dalam air. Beberapa kation divalent yang mampu berikatan dengan alginat seperti Ba²⁺, Ca²⁺ dan Sr²⁺, namun dibandingkan dengan ion divalen Ca²⁺ memiliki tingkat kestabilan yang cukup baik bila dipasangkan dengan alginat sedangkan untuk Ba²⁺ dan Sr²⁺ mengalami penurunan tingkat kestabilan ketika dipasangkan dengan alginat. Penambahan Ca²⁺ dapat meningkatkan sifat mekanik

dari alginat [12]. EDTA bersifat pengkhelat yang dapat mengikat logam berat sehingga dapat berfungsi sebagai adsorben terhadap logam berat. EDTA memiliki enam atom koordinasi (empat atom O dan dua atom N) yang digunakan untuk berikatan dengan logam. Modifikasi EDTA menjadi bentuk gel dengan Ca-alginat dapat meningkatkan kemampuan dan kapasitas serap terhadap logam berat. Hal ini disebabkan karena bentuk gel mempunyai volume pori yang lebih besar dibandingkan dengan bentuk serpihan. Dimana dalam tahap ini mikroenkapsulasi digunakan untuk memperbaiki bentuk EDTA berupa serpihan menjadi butiran yang mempunyai bentuk dan ukuran yang seragam sehingga dapat digunakan sebagai resin dalam menyerap logam Cd.

Pembuatan mikrokapsul Ca-Alginat termodifikasi EDTA dilakukan dengan cara EDTA ditambahkan pada larutan CaCl_2 yang kemudian ditambahkan Na-alginat hingga terbentuk mikrokapsul Ca-Alginat-EDTA. Kecepatan alir dan pengadukan akan mempengaruhi bentuk dan ukuran mikrokapsul. Pada pengadukan yang lambat akan menghasilkan mikrokapsul dengan ukuran partikel yang lebih besar karena selama proses pengadukan terbentuk tetesan-tetesan dengan ukuran yang besar. Sebaliknya pada pengadukan yang lebih tinggi dan laju alir yang cepat dapat menyebabkan bentuk mikrokapsul yang tidak baik dikarenakan tumbukan antar partikel. Kesempurnaan mikrokapsul juga ditentukan dari lamanya proses pengadukan. Mikro kapsul yang terbentuk dari Ca-Alginat-EDTA pada penelitian ini ditunjukkan pada gambar 1.

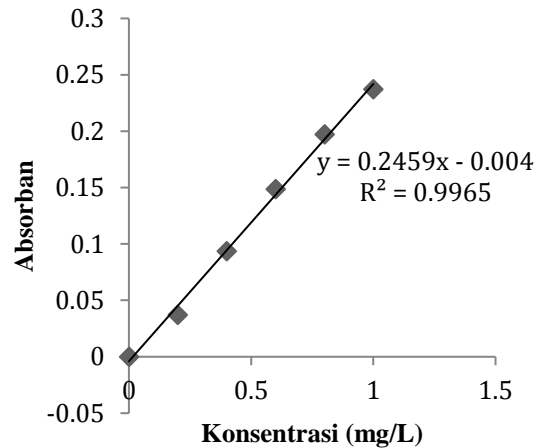


Gambar 1. Mikrokapsul Ca-Alginat-EDTA

Kurva Kalibrasi logam Cd

Dalam penentuan kadar logam Cd yang tidak terserap oleh Ca-Alginat-EDTA digunakan alat spektrofotometer serapan atom dalam pengukurannya sehingga dibuatlah kurva kalibrasi untuk mencari daerah linearitas suatu pengukuran antara konsentrasi analit dalam sampel dengan daerah ukur yang

diberikan. Linearitas dievaluasi dari grafik yaitu dengan memplotkan absorbansi sebagai fungsi dari konsentrasi analit yang biasa digunakan disebut kurva kalibrasi. Berdasarkan hasil pengukuran dapat dilihat pada gambar 2 diperoleh persamaan garis regresi $y = 0,2459x - 0,004$ dengan $R = 0,9982$.

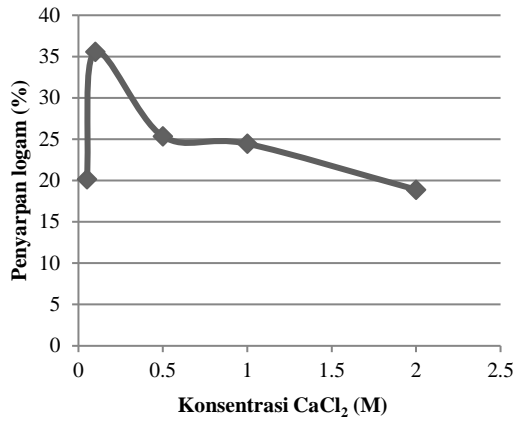


Gambar 2. Kurva kalibrasi standar logam Cd pada rentang konsentrasi 0-1 mg/L.

Pengaruh Konsentrasi CaCl_2

Pengaruh konsentrasi CaCl_2 sebagai komponen resin Ca-Alginat termodifikasi EDTA untuk mengetahui pengaruhnya terhadap kemampuan retensi mikrokapsul Ca-Alginat termodifikasi EDTA terhadap logam Cd. Kation multivalensi Ca^{2+} dari CaCl_2 mampu menginduksi pembentukan gel pada alginat melalui karakteristik pengikatan ion yang spesifik pada alginat. Sifat pengikatan ion bersifat selektif, khususnya terhadap beberapa ion logam alkali tanah (misalnya pengikatan ion Ca^{2+} relatif lebih kuat dibanding Mg^{2+}). Kation multivalensi yang paling banyak digunakan sebagai bahan penginduksi pembentukan gel alginat adalah Ca^{2+} . Pembentukan gel alginat terjadi karena adanya pertukaran ion Na^{2+} dengan kation Ca^{2+} sehingga akan membentuk Ca-alginat, sehingga dari yang bersifat larut dalam air menjadi tidak larut dalam air dan membuat gel yang terbentuk bersifat stabil hal ini dikarenakan terjadinya kompleks khelat antara ion Ca^{2+} dengan anion karboksilat, sehingga hal ini mengakibatkan Ca-alginat yang dihasilkan lebih bersifat hidrofobik dibandingkan dengan Na-alginat karena lebih sedikit kemungkinan membentuk ikatan hidrogen dengan airnya. Hal ini dikarenakan $\text{H}^{\delta+}$ pada Ca-alginat lebih sedikit dibandingkan dengan Na-alginat yang masih memiliki banyak $\text{H}^{\delta+}$ [12][8].

Pengaruh konsentrasi CaCl_2 terhadap penyerapan logam Cd dapat dilihat pada gambar 3 berikut ini.



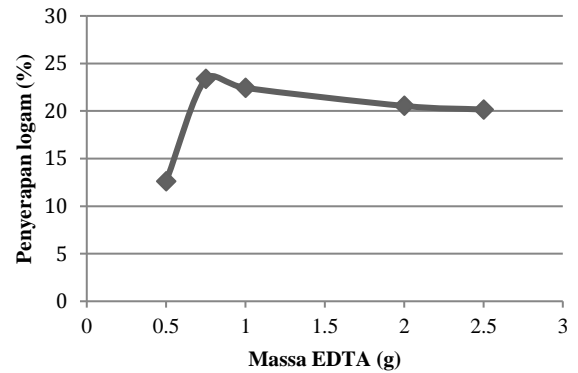
Gambar 3. Grafik Penyerapan Logam Cd(II) oleh Adsorben Resin Ca-Alginat-EDTA pada Berbagai Konsentrasi CaCl₂ dengan 1 g EDTA dan Na-alginat 1% terhadap Konsentrasi Awal Larutan Cd 1 mg/L dalam Waktu 24 jam.

Pada gambar 3 menunjukkan bahwa penyerapan mikrokapsul pada konsentrasi CaCl₂ 0,05 M berada pada 20,17%, pada konsentrasi CaCl₂ 0,1 M, penyerapan mikrokapsul meningkat hingga 36,58%. Pada konsentrasi 0,5 M; 1 M dan 2 M mengalami penurunan dengan persen penyerapan masing-masing adalah 25,36%; 24,45%; 18,90%. retensi terhadap ion logam Cd meningkat seiring bertambahnya konsentrasi CaCl₂ dan mulai mengalami penurunan pada konsentrasi CaCl₂ diatas 0,1 M. Jumlah ion Ca²⁺ yang dibutuhkan untuk membentuk gel alginat dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti kandungan guluronat dalam alginat, adanya senyawa pengkhelet dan pH. Konsentrasi ion Ca²⁺ yang tinggi akan menghasilkan gel yang tidak stabil. Ketidakstabilan ini menyebabkan pengkerutan dan kenaikan sineresis yang cukup nyata yang akan mempengaruhi luas permukaan adsorben dalam mengadsorpsi adsorbat. Luas permukaan ini akan mempengaruhi kecepatan dan besar kecilnya adsorpsi. penyerapan optimum mikrokapsul termodifikasi EDTA berada pada konsentrasi CaCl₂ 0,1 M dengan persen penyerapan 36,58%.

Pengaruh Penambahan Berat EDTA

Penambahan komponen mikrokapsul berupa EDTA sebagai salah satu komponen tambahan mikrokapsul termodifikasi untuk mengetahui efek retensi terhadap logam Cd. EDTA bersifat pengkhelet yang dapat mengikat logam berat, sehingga berfungsi sebagai adsorben logam berat. Modifikasi kimia EDTA menjadi bentuk gel dengan alginat dapat meningkatkan kemampuan dan kapasitas jerapnya terhadap logam Cd. Hal ini karena bentuk gel mempunyai volume pori yang lebih besar dibandingkan dengan bentuk serpihan. Dimana volume pori yang lebih besar dapat meningkatkan penyerapan terhadap logam Cd. Pengaruh

penambahan berat EDTA terhadap penyerapan logam Cd dapat dilihat pada gambar 4 berikut ini



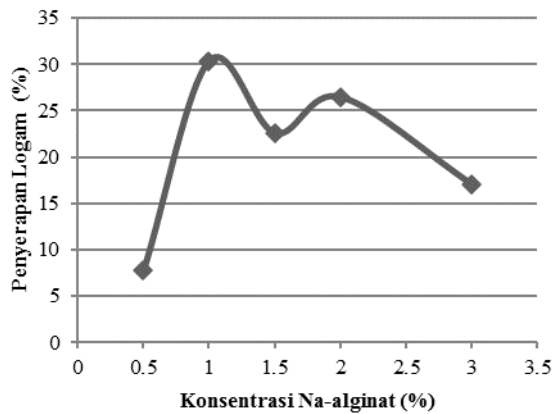
Gambar 4. Grafik Penyerapan Logam Cd(II) Oleh Adsorben Resin Ca-Alginat- EDTA Pada Berbagai Berat EDTA dengan larutan CaCl₂ 0,1 M dan Na-Alginat 1% terhadap Konsentrasi Awal Larutan Cd 1 mg/L dalam Waktu 24 jam.

Dari gambar 4 menunjukkan bahwa persen penyerapan mikrokapsul pada berat EDTA 0,5 g berada pada 12,62%, pada berat EDTA 0,75 g, penyerapan mikrokapsul meningkat hingga 23,37%. Pada berat EDTA 1 g; 2 g; dan 2,5 g mengalami penurunan dengan persen penyerapan masing-masing adalah 22,43%; 20,54%; 20,16%. Penyerapan logam Cd meningkat pada berat EDTA 0,75 g karena pada EDTA situs aktif ion asetat dan atom nitrogen mampu membentuk ikatan dengan logam Cd dan mulai mengalami penurunan pada berat EDTA diatas 0,75 g. Penurunan persen penyerapan logam Cd pada penambahan EDTA 1 g; 2g; dan 2,5 g menjadikan situs aktif yang pada mikrokapsul gel alginat jenuh, sehingga menurunkan kemampuan situs aktif dalam mengikat ion logam sehingga memungkinkan terjadi desorpsi kembali antara EDTA dengan logam Cd. Pada gambar 4 dapat diketahui penyerapan optimum mikrokapsul termodifikasi EDTA berada pada berat EDTA 0,75 g dengan penyerapan sebesar 23,37%.

Pengaruh Konsentrasi Na-alginat

Pengaruh konsentrasi Na-Alginat sebagai komponen penyusun mikrokapsul Ca-Alginat termodifikasi EDTA untuk mengetahui efek retensi terhadap logam Cd, penggunaan Na-Alginat menentukan bentuk gel yang akan terbentuk. Semakin besar konsentrasi Na-Alginat semakin banyak pula ikatan silang yang akan terbentuk yang menyebabkan terjadinya gerakan molecular menjadi terbatas dan menjadikan struktur gel menjadi lebih kaku. Kekakuan struktur gel alginat memungkinkan bentuk menjadi lebih padat sehingga proses penyerapan yang terjadi yaitu proses desorpsi, dimana terjadi pelepasan ion Cd²⁺ yang telah diserap oleh mikrokapsul Ca-Alginat-EDTA [8]. Pengaruh

konsentrasi Na-Alginat terhadap penyerapan logam Cd ditunjukkan pada gambar 5 sebagai berikut



Gambar 5. Grafik Penyerapan Logam Cd(II) Oleh Adsorben Resin Ca-Alginat- EDTA Pada Berbagai Konsentrasi Na-alginat dengan larutan CaCl_2 0,1 M dan massa EDTA 0.75 g terhadap Konsentrasi Awal Larutan Cd 1 mg/L dalam Waktu 24 jam.

Dari gambar 5 ditunjukkan bahwa penyerapan mikrokapsul pada konsentrasi Na-alginat pada konsentrasi 0,5% berada pada 7,76%, pada konsentrasi 1,0% penyerapan mikrokapsul meningkat hingga 30,37% dan menurun 22,59% pada konsentrasi 1,5%, dan kembali meningkat menjadi 26,48% pada konsentrasi 3% mengalami penurunan kembali menjadi 17,08%. Resin yang terbentuk pada konsentrasi Na-alginat 0,5% memiliki bentuk yang tidak cukup baik, berbentuk berupa lembaran tipis bukan berbentuk mikrokapsul. Hal ini disebabkan karena konsentrasi Na-alginat yang kecil sehingga tidak terbentuk resin yang baik. Sedangkan pada Na-alginat dengan konsentrasi 1,5% dan 2% resin yang terbentuk cukup baik namun memiliki ukuran yang cukup besar, hal ini berpengaruh pada luas daerah kontak antara resin dan sampel. Pada konsentrasi Na-alginat 2,5% resin yang terbentuk memiliki bentuk yang tidak cukup baik, berbentuk elips bukan berbentuk mikrokapsul dengan ukuran yang cukup besar, hal ini berpengaruh pada luas kontak antara resin dan sampel. Pada Na-alginat dengan konsentrasi 1% memiliki ukuran yang baik, luas interaksi resin dan sampel cukup luas, sehingga kemampuan retensi resin meningkat. Dari hasil gambar 5 dapat diketahui penyerapan optimum mikrokapsul Ca-alginat termodifikasi EDTA berada pada konsentrasi Na-alginat 1% dengan persen penyerapan sebesar 30,37%.

Pengikatan Ca-alginat EDTA Terhadap Logam Cd

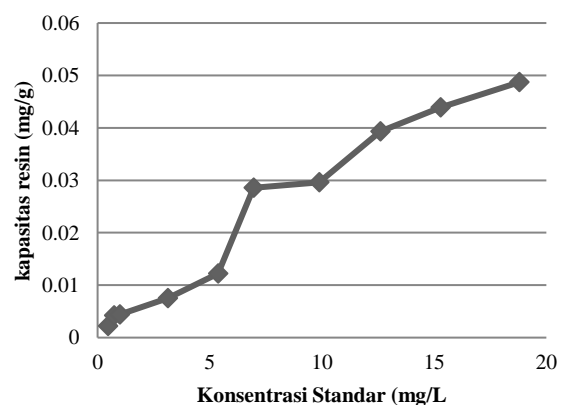
Pembentukan khelat kompleks antara resin Ca-alginat-EDTA dengan logam Cd terjadi karena penyumbangan suatu pasangan elektron dari dua gugus amina dan empat gugus karboksilat dari senyawa etilen diamin tetraasetat dan juga

karboksilat pada alginat. Saat logam Cd dimasukkan pada mikrokapsul Ca-alginat-EDTA maka akan terjadi efek pertukaran ion yang muncul antara Ca^{2+} dengan Cd^{2+} dimana dalam larutan konsentrasi Cd^{2+} mengalami pengurangan sedangkan Ca^{2+} mengalami peningkatan namun jumlahnya dibawah konsentrasi Cd^{2+} . Hal ini dikarenakan radium ion antara Ca^{2+} dengan Cd^{2+} memiliki ukuran yang sama sehingga memungkinkan terjadinya pergantian sterik. Ikatan yang terbentuk antara mikrokapsul Ca-alginat-EDTA dengan ion logam Cd merupakan ikatan Van Der Walls dalam hal ini logam diikat melalui pembentukan ikatan lemah dengan gugus O yang memiliki pasangan elektron bebasnya pada senyawa pembentuk alginat. Sehingga O yang memiliki elektron pasangan bebas mampu mengikat ion logam Cd. Sedangkan pada EDTA atom O dari karboksilat dan atom N akan membantu mengikat logam Cd sehingga dapat meningkatkan kemampuan daya serap dari mikrokapsul Ca-Alginat-EDTA. Cd^{2+} memiliki elektronegatifan yang cukup rendah dibandingkan dengan logam lain seperti Pb^{2+} dan Cu^{2+} namun mampu membentuk ikatan dengan alginat hal ini juga didukung oleh teori *Hard soft Acid Base* yang menyatakan bahwa Cd^{2+} merupakan jenis asam lemah dan karboksilat pada alginat dan EDTA merupakan basa keras sehingga memungkinkan terjadinya ikatan.

Kapasitas Retensi

Kapasitas retensi adalah kemampuan mikrokapsul Ca-alginat termodifikasi EDTA meretensi ion logam, semakin banyak ion logam Cd yang diserap oleh resin maka semakin besar kapasitas retensinya [10]. Hasil variasi konsentrasi logam Cd terhadap kapasitas retensi ditunjukkan pada gambar 6 sebagai berikut

Gambar 6.



Kapasitas retensi Ca-Alginat-EDTA terhadap logam Cd dilakukan dengan metode batch dengan merendam 1 g resin dengan berbagai variasi konsentrasi ion logam Cd dari 0,5 mg/L sampai 20 mg/L perendaman dilakukan selama 24 jam.

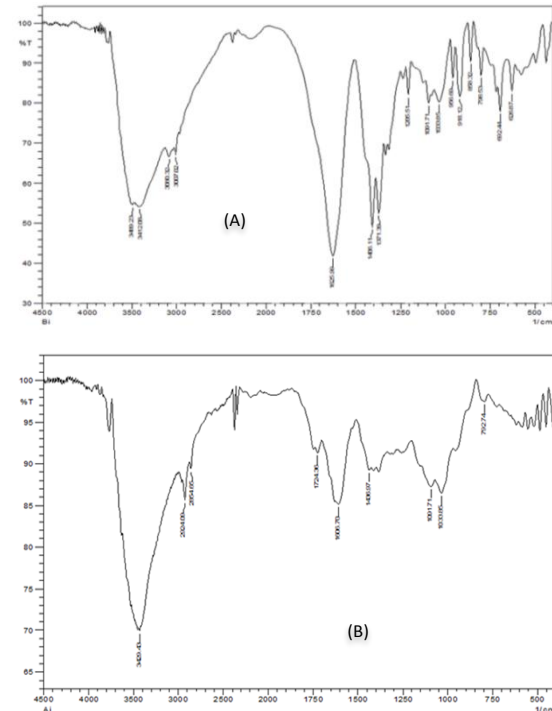
Dari gambar 6 ditunjukkan bahwa kapasitas retensi mikrokapsul Ca-Alginat EDTA yang semakin tinggi

sebanding dengan tingginya konsentrasi standar ion logam Cd yang digunakan. Isoterm Langmuir menjelaskan bahwa permukaan adsorben terdapat sejumlah tertentu situs aktif yang sebanding dengan luas permukaan adsorben. Pada setiap situs aktif satu molekul yang dapat diserap, sehingga dengan memperbesar konsentrasi adsorbat yaitu ion logam Cd^{2+} yang berinteraksi dengan adsorben yang beratnya tetap akan menghasilkan serapan ion logam Cd^{2+} yang meningkat secara linear sampai maksimum pada konsentrasi tertentu situs aktif telah jenuh dengan adsorbat. Penyerapan secara kimia terjadi karena adanya interaksi ikatan antara situs aktif (bermuatan negatif) dari yang terdapat pada resin Ca-alginat-EDTA. Dari gambar 6 dijelaskan bahwa kapasitas retensi Ca-alginat-EDTA terhadap Cd sebesar 0.0301 mg/g hal ini menunjukkan bahwa setiap 1 gram resin Ca-Alginat termodifikasi EDTA dapat meretensi 0.0301 mg/g ion logam Cd. Hal ini bisa disebabkan masih adanya sisi aktif yang tidak mengikat dengan baik terhadap ion Cd^{2+} .

Karakterisasi Mikrokapsul Ca-alginat-EDTA

Analisis menggunakan FT-IR berfungsi untuk mengetahui perubahan atau pergeseran vibrasi gugus fungsi dalam suatu senyawa yang diidentifikasi. Analisa FT-IR dalam penelitian ini, dimaksudkan untuk mengetahui perubahan gugus fungsi serta adanya ikatan-ikatan pada mikrokapsul Ca-alginat termodifikasi EDTA sebelum dikontakan dengan Cd(II) dan setelah dikontakan dengan Cd(II). Karakterisasi ini dilakukan agar diperoleh informasi tentang perkiraan gugus apa yang bertanggung jawab dalam pengikatan logam Cd. Analisis data dilakukan dengan cara membandingkan serapan IR pada mikrokapsul Ca-alginat-EDTA sebelum dan sesudah dikontakan dengan logam Cd. Hal ini ditunjukkan pada gambar 7 sebagai berikut.

Dari hasil karakterisasi mikrokapsul Ca-Alginat-EDTA dengan FT-IR, diperoleh spektra Gambar 7a yang menunjukkan mikrokapsul Ca-Alginat-EDTA sebelum dikontakan dengan logam Cd menghasilkan serapan pada bilangan panjang gelombang $3489,23\text{ cm}^{-1}$ dan $3412,08\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan uluran dari gugus O-H stretching yang bersatu dengan serapan ulur dari C-H alifatik pada bilangan gelombang $3080,32\text{ cm}^{-1}$; $3007,02\text{ cm}^{-1}$. Serapan yang kuat pada bilangan panjang gelombang $1625,99\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya uluran C=O dari alginat dan EDTA. Pita serapan pada daerah $1406,11\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan COO- dari alginat, dari $1371,39\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya serapan C-O. Pada bilangan gelombang $1205,51\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya serapan ulur dari C-N dari EDTA [9]. Pada daerah serapan $956,69-918,12\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya daerah sidik jari untuk mannuronat; $858,32-798,53\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya daerah sidik jari untuk guluronat; kedua asam tersebut menunjukkan adanya suatu alginat dalam susunan mikrokapsul [8].



Gambar 7. Hasil karakterisasi mikrokapsul Ca-alginat-EDTA dengan menggunakan FT-IR (a) sebelum dikontakan dengan logam Cd (b) sesudah dikontakan dengan logam Cd.

Pada Gambar 7b menunjukkan spektrum mikrokapsul Ca-Alginat-EDTA setelah dikontakan dengan Cd^{2+} , dari spektrum tersebut ditunjukkan sebagian besar mengalami perubahan setelah dikontakan dengan Cd^{2+} . Pita serapan pada daerah $3429,43\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan uluran dari dari gugus O-H stretching dan serapan $2924,09-2854,65\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan C-H alifatik. Serapan pada gugus C=O pada serapan $1724,36-1606,70\text{ cm}^{-1}$. Serapan $1436,97\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan C-O-Cd, pita serapan gugus C-O yang lemah pada daerah serapan $1436,97\text{ cm}^{-1}$ hal ini mengindikasikan terjadinya ikatan kompleks ion logam Cd^{2+} terjadi pada gugus C-O dan C-N hal ini juga dibuktikan serapan $1371,39\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya serapan C-O dan serapan $1205,51\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya serapan ulur dari C-N dari EDTA tidak muncul lagi, hal ini dipastikan karena atom O dan N mampu membentuk ikatan koordinasi dengan logam Cd. Logam Cd dengan gugus amina N dari EDTA membentuk interaksi fisik dan diduga kemungkinan yang berinteraksi hanya sedikit. Adanya interaksi fisik ini tidak menyebabkan perubahan kimia maupun struktural pada resin meskipun berinteraksi dengan logam. Adsorpsi ion logam dapat melalui interaksi dengan gugus-gugus fungsi pada EDTA yaitu COO- dan pasangan elektron dari N, disamping itu adsorpsi juga dapat melalui pori resin. Pada spektrum FT-IR resin Ca-alginat EDTA yang telah dikontakan dengan larutan logam Cd^{2+} terdapat perbedaan profil spektrum ataupun pergeseran serapan pada C-O dan C-N setelah dikontakkan mengalami penurunan hal ini

memungkinkan bahwa gugus-gugus tersebut berperan dalam proses adsorpsi ion logam Cd^{2+} , dapat diketahui hanya dengan penyelidikan spektral dan struktural, tiap senyawa organik mempunyai serapan yang unik sehingga daerah tersebut sering juga disebut sebagai daerah sidik jari (*fingerprint region*). Daerah finger print ini untuk setiap senyawa tidak akan ada yang sama sehingga merupakan identitas dari suatu senyawa. Kemampuan ion logam membentuk kompleks tergantung pada kemampuan untuk mempolarisasi yaitu perbandingan muatan/jari-jari ion logam tersebut serta sifat kebasaaan ligan. Suatu kation dengan daya mempolarisasi tinggi “disenangi” oleh ligan sebagai pusat muatan positif dengan kerapatan yang tinggi, sehingga mendapatkan interaksi yang kuat .

KESIMPULAN

Berdasarkan dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa logam Cd dapat teretensi secara optimum oleh mikrokapsul Ca-alginat-EDTA pada konsentrasi $CaCl_2$ 0.1 M, berat EDTA 0,75 gram, konsentrasi Na-Alginat 1% dengan kapasitas retensi sebesar 0.0301 mg/g dan hasil karakterisasi FT-IR menunjukkan adanya perubahan transmittan pada gugus fungsi C-O dan C-N yang terjadi pada resin setelah mengikat logam kadmium pada bilangan gelombang $1436,97\text{ cm}^{-1}$.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Wijaya, V. C. & Ulfin, I. (2015). Pengaruh pH pada Adsorpsi Ion Cd^{2+} dalam Larutan Menggunakan Karbon Aktif dari Biji Trembesi (*Samanea saman*). *Jurnal Sains Dan Seni ITS*, 4(2), 86-89.
- [2] Sigit Wahyu Pratomo, S. W., Mahatmanti, F. W. & Sulistyarningsih, T. (2017). Pemanfaatan Zeolit Alam Teraktivasi H_3PO_4 sebagai Adsorben Ion Logam Cd(II) dalam Larutan. *Indonesian Journal of Chemical Science*, 6 (2), 161-167.
- [3] Peraturan Pemerintah Republik Indonesia No.82. (2001). Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air, Pemerintah Republik Indonesia, Jakarta.
- [4] Abdillah, A. I., Darjito & Khunur, M. M. (2015). Pengaruh pH dan Waktu Kontak pada Adsorpsi Ion Logam Cd^{2+} Menggunakan Adsorben Kitin Terikat Silang Glutaraldehid. *Kimia Student Journal*, 1(1), 826 – 832.
- [5] Rivas, S. C. M., Corral, R. I. A., Félix, M. D. C. F., Rubio, A. R. I., Moreno, L. M. & Montfort, G. R. (2019). Removal of Cadmium from Aqueous Solutions by *Saccharomyces cerevisiae*-Alginate System. *Materials*, 12(4128), 1-14.
- [6] Septiana, R., Panggabean, A. S., & Yusuf, B. (2017). Analisis Ion Cd(II) Menggunakan Resin Termodifikasi Abu Kulit Singkong-Ca-Alginat Sebagai Bahan Pengisi Kolom dalam Tahapan Prakonsentrasi. Prosiding Seminar Nasional Kimia FMIPA Universitas Mulawarman. 205-212. Samarinda: Universitas Mulawarman
- [7] Sari, R. J., Panggabean, A. S., & Erwin. (2016). Pemanfaatan Resin Ca-alginat Termodifikasi dengan Etilena Diaminena Tetraasetat (EDTA) Dalam Tahapan Prakonsentrasi Ion Mn(II) berbasis Metode Kolom. *Jurnal Atomik*, 1(1), 28-35.
- [8] Yantiana, I., Amalia, V., & Fitriyani, R. (2018). Adsorpsi Ion Logam Timbal (II) Menggunakan Mikrokapsul Ca-Alginat. *Al-Kimiya*, 5(1), 17-26.
- [9] Wang, M., Wang, Z., Zhou, X., & Li, S. (2019). Efficient Removal of Heavy Metal Ions in Wastewater by Using a Novel Alginate-EDTA Hybrid Aerogel. *Applied Sciences*, 9(547), 1-14.
- [10] Panggabean, A. S., Pasaribu, S. P., & Saprudin, D. (2014). Modifikasi Resin Ca-Alginat dengan Etilena Diamina Tetraasetat (EDTA) dan Pemanfaatannya sebagai Material Pengisi Kolom pada Tahapan Prakonsentrasi Ion Cu(II) secara Metode *Off-line*. Prosiding Seminar Nasional dan Rapat Tahunan Bidang MIPA Tahun 2014 (442-451). Bogor : Institut Pertanian Bogor.
- [11] Jodra, Y. & Mijangos, F. (2003). Cooperative Biosorption of Copper on Calcium Alginate Enclosing Iminodiacetic Type Resin. *Environmental Science & Technology*, 37(19), 4362-4367.
- [12] Wathoniyah, M. (2016). Pembuatan dan Karakterisasi Komposit Sodium Alginat-Karaginan dengan Crosslinker $CaCl_2$ dan Plasticizer Gliserol sebagai Material Drug Release. Skripsi. Program Studi Kimia. Departemen Kimia. Fakultas Sains dan Teknologi. Universitas Airlangga.