

ADSORPSI FOSFAT (PO_4^{3-}) MENGGUNAKAN SELULOSA PURUN TIKUS (*Eleocharis dulcis*) TERMODIFIKASI HEKSADESILTRIMETILAMMONIUM BROMIDA (HDTMABr)

Adsorption of Phosphate (PO_4^{3-}) by Cellulose Of Purun Tikus (*Eleocharis Dulcis*) Modified with Hexadecyltrimethylammonium Bromide (HDTMABr)

Retno Agnestisia, Noer Komari, Sunardi

Program Studi S-1 Kimia FMIPA Universitas Lambung Mangkurat,
Jl. A. Yani Km. 36 Banjarbaru Kalimantan Selatan
e-mail : r_agnestisia@yahoo.co.id

ABSTRAK

Kajian preparasi, modifikasi dan uji adsorpsi selulosa purun tikus (*Eleocharis dulcis*) asal Handel Bakti, Kalimantan Selatan terhadap senyawa anionik fosfat (PO_4^{3-}) telah dilakukan. Modifikasi selulosa dilakukan dengan rekayasa permukaan menggunakan surfaktan kationik heksadesiltrimetilamonium bromida (HDTMABr). Selulosa hasil modifikasi dianalisis menggunakan spektroskopi FTIR (*Fourier Transform Infrared*) dan derajat substitusi (DS) ditentukan dengan metode titrasi. Parameter adsorpsi yang dipelajari meliputi penentuan pH optimum, waktu kontak dan kapasitas adsorpsi dari sampel selulosa terhadap fosfat (PO_4^{3-}). Hasil penelitian menunjukkan bahwa selulosa termodifikasi surfaktan kationik merupakan adsorben yang baik untuk mengadsorpsi fosfat (PO_4^{3-}) dengan derajat substitusi sebesar 1,24. Adsorpsi optimum dicapai pada pH 3 dan waktu kontak 60 menit pada selulosa dan 15 menit pada selulosa termodifikasi. Adsorpsi fosfat (PO_4^{3-}) mengikuti isoterm Langmuir dengan kapasitas adsorpsi (q_m) untuk selulosa, Sel-HDTMA-1 dan sel-HDTMA-2 berturut-turut sebesar 2,36 mg/g, 16,95 mg/g dan 20,83 mg/g.

Kata kunci : selulosa, HDTMABr, senyawa fosfat (PO_4^{3-}), adsorpsi.

ABSTRACT

*Preparation, modification and adsorption study of cellulose derived from purun tikus (*Eleocharis dulcis*) from Handel Bakti, South Kalimantan have been conducted. Modification of cellulose was done by surface engineering using cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMABr). The modified cellulose was characterized by FTIR spectroscopy. A semi quantitative analysis of its degree of substitution (DS) was conducted through titration method. Adsorption parameters, i.e. optimum pH, contact time and adsorption capacity of phosphate (PO_4^{3-}) were investigated. The result of this research showed that the cellulose had a better performance in adsorbing phosphate (PO_4^{3-}). The degree of substitution was 1.24. The optimum pH was 3 and optimum contact time for cellulose and modified cellulose were 60 and 15 minutes, respectively. The adsorption of phosphate (PO_4^{3-}) follows the pattern of Langmuir. The adsorption capacities for cellulose, Sel-HDTMA-1 and Sel-HDTMA-2 were 2.36 mg/g, 16.95 mg/g and 20.83 mg/g, respectively.*

Keywords : cellulose, HDTMABr, phosphate (PO_4^{3-}), adsorption

PENDAHULUAN

Fosfat (PO_4^{3-}) merupakan senyawa anionik yang memasuki sungai melalui air buangan penduduk, limbah pertanian dan industri yang menggunakan detergen seperti industri pencucian, industri logam dan sebagainya. Pembuangan limbah fosfat yang berlebih ke dalam badan air dapat menghambat penguraian pada proses biologis dan terjadinya eutrofikasi (Budi, 2006). Fosfat juga bersifat persisten sehingga terjadi akumulasi yang dapat menyebabkan iritasi, sedangkan pada konsentrasi tinggi dapat merusak hati dan ginjal pada manusia (Anggita, 2009). Oleh karena itu, perlu adanya penanganan khusus untuk mengurangi kandungan fosfat sampai pada nilai tertentu (baku mutu efluen 2 mg/L) (Masduqi, 2006).

Beberapa studi telah dilakukan untuk mengurangi limbah fosfat, yaitu dengan proses kristalisasi menggunakan pasir silika (Dewi & Ali, 2003), resin penukar ion (Xing *et al.*, 2010) dan proses adsorpsi (Crini & Badot, 2008). Dalam beberapa tahun terakhir, banyak penelitian telah berfokus pada proses adsorpsi karena dinilai lebih efektif, preparasi mudah dan pembiayaan yang relatif murah dibanding metode lainnya. Salah satu material yang dapat dipertimbangkan sebagai adsorben adalah biomassa hasil limbah pertanian. Biomassa dipertimbangkan sebagai adsorben,

karena memiliki komponen kimia kayu seperti selulosa yang berpotensi dalam proses adsorpsi. Selulosa memiliki situs aktif seperti, gugus hidroksil (OH^-) yang dapat dengan mudah membentuk serangkaian reaksi kimia dan melakukan pengikatan dengan senyawa kationik maupun anionik (Handayani, 2010).

Kemampuan adsorpsi untuk biomassa pada umumnya cukup besar terhadap senyawa kationik sedangkan pada senyawa anionik relatif kecil. Hal ini terjadi karena permukaan biomassa memiliki situs negatif. Berbagai upaya telah dilakukan untuk meningkatkan kemampuan adsorpsi terhadap senyawa anionik, yaitu dengan merubah permukaan selulosa dari biomassa melalui reaksi oksidasi, esterifikasi, eterifikasi dan dengan penambahan kation organik seperti surfaktan (O'Connell *et al.*, 2008). Baru-baru ini, biomassa termodifikasi surfaktan lebih disukai karena tidak melibatkan reaksi secara kompleks dan hanya didasarkan pada gaya tarik elektrostatik serta reaksi pertukaran ion (Chen *et al.*, 2011).

Beberapa penelitian tentang modifikasi biomassa menggunakan surfaktan kationik terbukti dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi berbagai senyawa anionik, misalnya pada adsorpsi anion kromat (CrO_4^{2-}) dengan biomassa *Cldonia rangiformis* (L.) termodifikasi surfaktan

setiltrimetilammonium bromida (CTAB) dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi dari 19,57 mg/g menjadi 45 mg/g (Bingol *et al.*, 2008). Kemudian pada adsorpsi pewarna anionik metilen *orange* ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, C.I.13025) dengan biomassa *silkworm exuviae* termodifikasi surfaktan heksadesiltrimetilammonium bromida (HDTMABr) dapat meningkatkan kapasitas adsorpsi dari 46,94 mg/g menjadi 81,17 mg/g (Chen *et al.*, 2011).

Salah satu biomassa yang dapat dipertimbangkan sebagai adsorben adalah purun tikus (*Eleocharis dulcis*). Purun tikus merupakan tumbuhan khas lahan rawa yang keberadaannya di Kalimantan Selatan cukup besar. Sampai saat ini, purun tikus merupakan limbah yang belum dimanfaatkan dengan baik dan seringkali pengelolannya menimbulkan bahaya karena aktifitas pembakaran lahan. Menurut Syarifuddin (2008), dalam serat purun tikus mengandung kadar selulosa sebesar 40,92%. Kandungan serat yang cukup tinggi dalam tanaman ini diharapkan dapat dijadikan sumber selulosa sebagai alternatif baru untuk adsorben.

Pada penelitian ini dilakukan modifikasi selulosa dari biomassa purun tikus (*Eleocharis dulcis*) menggunakan surfaktan kationik heksadesiltrimetilammonium bromida

(HDTMABr) untuk mengadsorpsi senyawa anionik fosfat (PO_4^{3-}). Variabel kajian akan ditekankan pada pH dan waktu kontak untuk mengetahui kondisi optimum dalam mengadsorpsi senyawa anionik fosfat (PO_4^{3-}) serta penentuan terhadap kapasitas adsorpsinya.

METODOLOGI PENELITIAN

Preparasi sampel

Sampel purun tikus diambil bagian batang dan dipotong-potong dengan ukuran ± 3 cm, kemudian dikeringkan di bawah sinar matahari. Batang purun tikus kering yang diperoleh dihancurkan dan diayak hingga lolos saringan 60 mesh. Serbuk batang purun tikus direndam dalam 20 % larutan NaOH, dipanaskan pada temperatur 80°C sambil diaduk selama 5 jam, kemudian suspensi disaring dan dicuci menggunakan etanol 95 % dan akuades sampai pH netral. Selulosa hasil preparasi dikeringkan pada temperatur 60°C dan diayak kembali hingga lolos saringan 170 mesh. Untuk mengetahui karakteristik selulosa yang dihasilkan sampel dianalisis menggunakan FTIR.

Modifikasi selulosa dari biomassa purun tikus (*Eleocharis dulcis*) menggunakan surfaktan kationik HDTMABr

Larutan HDTMABr dibuat pada konsentrasi 350 ppm sebanyak 250 mL dengan menggunakan akuades. Selulosa hasil preparasi sebanyak 20

gram dimasukkan ke dalam larutan surfaktan sedikit demi sedikit dan di *shaker* pada 180 rpm selama 24 jam pada temperatur kamar. Setelah itu suspensi dari selulosa disaring dan dicuci dengan akuades beberapa kali hingga lolos uji brom menggunakan AgNO_3 0,1 M dan dikeringkan. Dengan cara yang sama dimodifikasi selulosa dengan larutan HDTMABr pada konsentrasi 700 ppm. Selulosa hasil modifikasi dengan surfaktan kationik tersebut selanjutnya disebut sebagai (Sel-HDTMA-1) untuk 350 ppm dan (Sel-HDTMA-2) untuk 700 ppm sesuai dengan konsentrasi larutan surfaktan yang digunakan. Selulosa hasil modifikasi selanjutnya dianalisis dengan FTIR.

Penentuan derajat substitusi (DS)

Sebanyak 100 mg selulosa termodifikasi surfaktan HDTMABr ditimbang, kemudian ditambahkan dengan 10 mL larutan NaOH 0,1 M. Campuran ini diaduk dengan stirrer pada suhu ruang selama 30 menit. Lalu ditambahkan indikator metil merah sebanyak 3 tetes. Kelebihan NaOH dititrasi dengan HCl 0,1 M yang telah dibakukan dengan natrium tetraborat, sampai titik akhir titrasi yang ditandai dengan perubahan warna. Lakukan juga terhadap blanko.

Kajian pengaruh pH

Sebanyak 0,4 gram sampel selulosa dan selulosa hasil modifikasi (Sel-

HDTMA-1) digunakan untuk mengadsorpsi 25 mL larutan fosfat 100 ppm dengan pH awal diatur pada pH 3, 5, 7, 9 dan 11 menggunakan HCl 0,1 M dan NaOH 0,1 M. Proses dilakukan menggunakan *shaker* selama 4 jam pada temperatur 25°C. Banyaknya ion fosfat yang tidak teradsorpsi diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 828 nm.

Kajian pengaruh waktu kontak

Sebanyak 0,4 gram sampel selulosa dan selulosa hasil modifikasi (Sel-HDTMA-1) digunakan untuk mengadsorpsi 25 mL larutan fosfat 100 ppm pada pH optimum dengan variasi waktu kontak 15 menit, 30 menit, 45 menit, 60 menit, 120 menit, 180 menit dan 240 menit pada temperatur 25°C. Banyaknya ion fosfat yang tidak teradsorpsi diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 828 nm.

Penentuan kapasitas adsorpsi

Sebanyak 0,4 gram sampel selulosa dan selulosa hasil modifikasi (Sel-HDTMA-1 dan Sel-HDTMA-2) digunakan untuk mengadsorpsi 25 mL larutan fosfat dengan variasi konsentrasi 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 125 ppm, 150 ppm, 175 ppm dan 200 ppm. Proses dilakukan menggunakan *shaker* pada pH dan waktu optimum pada temperatur 25°C. Banyaknya ion fosfat yang tidak

teradsorpsi diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 828 nm.

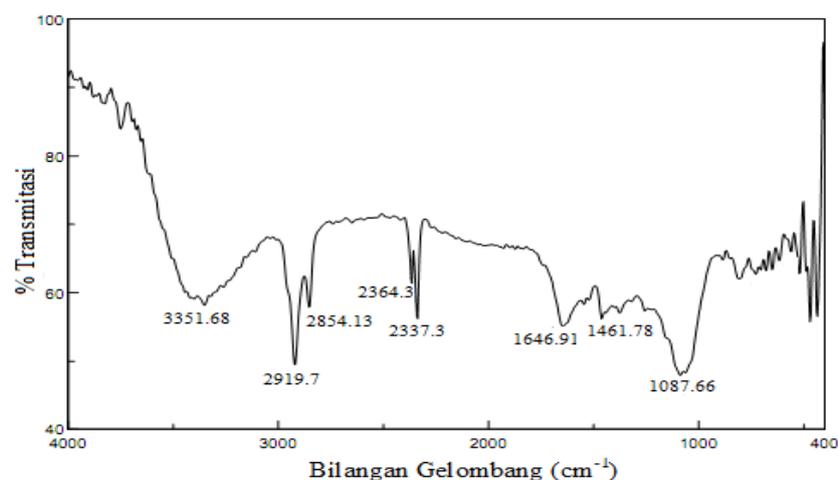
HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi Sampel

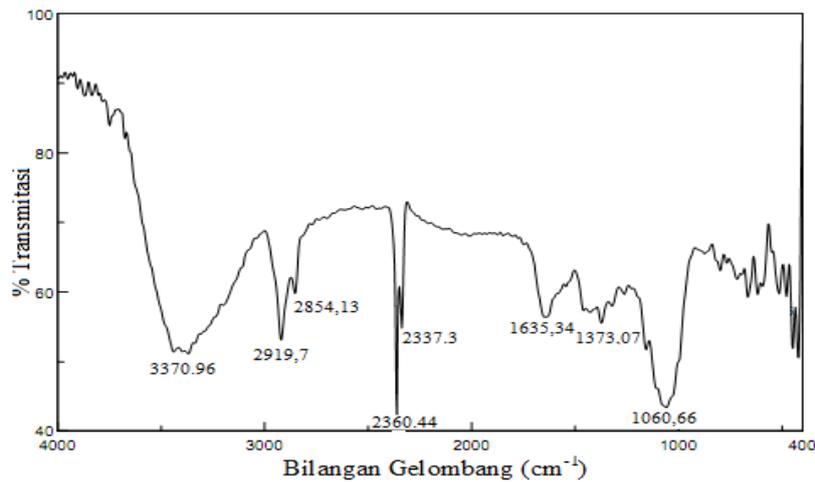
Preparasi sampel selulosa dari biomassa purun tikus dilakukan dengan tujuan untuk menghilangkan zat-zat pengotor serta melarutkan senyawa kimia lain pada biomassa, sehingga diperoleh selulosa yang mempunyai gugus aktif yang berperan dalam proses modifikasi serta pada proses adsorpsi. Secara umum, biomassa mengandung komponen kimia seperti selulosa, hemiselulosa, lignin, pektin, lilin, dan lemak, serta zat-zat lain yang larut dalam air (Onggo, 2005). Keberadaan lignin bersama-sama dengan selulosa tidak menguntungkan pada saat

proses adsorpsi karena fungsi lignin sebagai pengikat antar sel selulosa. Oleh karenanya, perlu dilakukan penghilangan lignin untuk mendapatkan selulosa yang cukup murni. Berdasarkan hasil preparasi sampel selulosa yang diperoleh terlihat bahwa penampakan fisik dari biomassa purun tikus berwarna hijau, sedangkan pada selulosa yang dihasilkan berwarna coklat muda serta memiliki bentuk serat yang memanjang.

Selulosa hasil preparasi selanjutnya dianalisis dengan menggunakan spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Adapun spektrum inframerah dari biomassa dan selulosa purun tikus asal Handel Bakti Kalimantan Selatan ditampilkan pada gambar 1 dan 2 berikut.



Gambar 1. Spektrum FTIR dari biomassa purun tikus



Gambar 2. Spektrum FTIR dari selulosa hasil preparasi

Spektrum FTIR yang ditampilkan pada gambar 1 dan 2 memperlihatkan adanya serapan yang cukup tajam pada puncak serapan $2364\text{-}2360\text{ cm}^{-1}$ dan $2337,3\text{ cm}^{-1}$ yang diindikasikan merupakan serapan vibrasi dari kombinasi C-H dan O-H *stretching* (Wiley & Sons, 2004). Pada spektrum ini terlihat pula adanya pergeseran dan perbedaan gugus fungsi pada masing-masing spektrum dari biomassa purun tikus sebelum dan sesudah preparasi. Pada sekitar bilangan gelombang $3371\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan gugus O-H terjadi pergeseran serapan. Hal ini menandakan bahwa pada selulosa purun tikus hasil preparasi terdapat gugus hidroksil -OH yang lebih bebas (tidak terpengaruh oleh ikatan hidrogen) sehingga spektrum yang diperoleh memiliki intensitas serapan (%T) yang lebih besar. Hal yang sama juga terjadi pada spektrum yang menunjukkan vibrasi C-O (β -1,4-

glikosida) mengalami pergeseran pada bilangan gelombang $1088\text{-}1061\text{ cm}^{-1}$

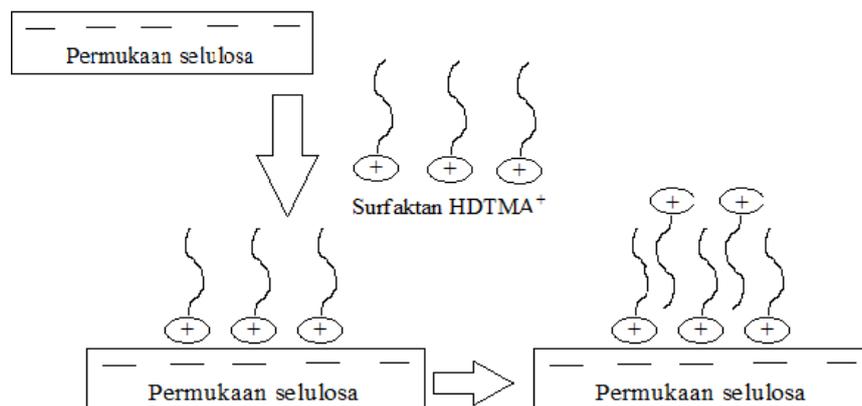
Perbedaan lainnya yang cukup signifikan terjadi yaitu pada bilangan gelombang $1461,78\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi dari C=C pada cincin aromatik. Menurut Fengel & Gerd (1995) pita serapan ini merupakan pita serapan yang paling karakteristik terhadap lignin yaitu terdapat pada sekitar bilangan gelombang $1470\text{-}1460\text{ cm}^{-1}$. Pada biomassa purun tikus sebelum preparasi spektrum ini tiba-tiba muncul, namun setelah dipreparasi spektrum ini kemudian tidak terdeteksi. Hal ini menandakan bahwa metode preparasi untuk sintesis selulosa yang digunakan pada penelitian ini berdasarkan penelitian dari Liu *et al.* (2008) cukup berhasil untuk mengurangi bahkan menghilangkan lignin pada biomassa tersebut.

Modifikasi selulosa menggunakan surfaktan kationik HDTMABr

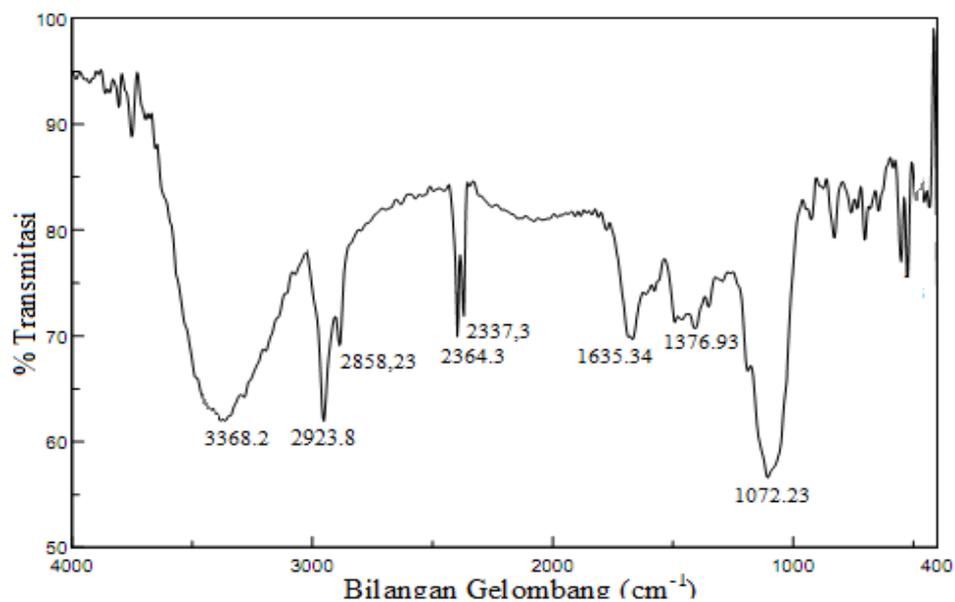
Modifikasi selulosa dari biomassa bertujuan untuk memperoleh biomassa yang mempunyai kemampuan adsorpsi lebih baik terhadap senyawa anionik. Modifikasi permukaan selulosa ini dilakukan dengan menggunakan surfaktan heksadesiltrimetilammonium bromida (HDTMABr) dengan

konsentrasi surfaktan sebesar 350 ppm (Sel-HDTMA-1) dan 700 ppm (Sel-HDTMA-2).

Penyerapan surfaktan kationik terhadap permukaan selulosa yang bermuatan negatif, didasarkan pada gaya tarik elektrostatik serta reaksi pertukaran ion. Adapun mekanisme adsorpsi surfaktan HDTMABr pada permukaan selulosa digambarkan sebagai berikut.



Gambar 3. Mekanisme adsorpsi HDTMABr pada permukaan selulosa.



Gambar 4. Spektrum inframerah selulosa termodifikasi

Selulosa hasil modifikasi selanjutnya dianalisis dengan menggunakan spektroskopi FTIR. Adapun spektrum inframerah yang diperoleh dari selulosa termodifikasi surfaktan ditampilkan pada Gambar 4. Spektrum FTIR yang ditampilkan pada gambar 2 dan 4 juga memperlihatkan adanya serapan yang cukup tajam pada dua puncak serapan 2364-2360 cm^{-1} dan 2337,3 cm^{-1} yang merupakan serapan vibrasi dari kombinasi C-H dan O-H *stretching* (Wiley & Sons, 2004). Selain itu, spektrum ini menunjukkan adanya pergeseran panjang gelombang pada masing-masing spektrum dari selulosa dan selulosa termodifikasi surfaktan. Pada sekitar bilangan gelombang 3370,96-3368,2 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi ulur O-H menjadi semakin lemah serapannya dan mengalami pergeseran bilangan gelombang. Perbedaan yang signifikan juga terjadi pada sekitar bilangan gelombang 2923,8-2919,7 cm^{-1} dan 2858,23-2854,13 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi ulur dari C-H menjadi semakin kuat serapannya dan mengalami pergeseran bilangan gelombang. Bilangan gelombang 2923,8 cm^{-1} pada spektrum gambar 4 menunjukkan adanya vibrasi ulur dari C-H yang diyakini merupakan bilangan gelombang yang dimiliki oleh surfaktan HDTMABr. Dari spektrum tersebut memperlihatkan adanya

pergeseran dan peningkatan intensitas serapan pada bilangan gelombang seiring dengan penambahan surfaktan.

Penentuan Derajat Substitusi

Penentuan jumlah surfaktan yang mampu menempel pada permukaan selulosa dapat dilakukan dengan analisis semikuantitatif mengenai derajat substitusi (DS) yaitu banyaknya jumlah gugus hidroksil yang tersubstitusi oleh surfaktan terhadap selulosa dengan harapan jumlah, distribusi dan penataan surfaktan yang menempel pada permukaan selulosa dapat ditentukan.

Analisis dalam penentuan derajat substitusi (DS) ini dilakukan berdasarkan prinsip titrasi asam basa. Berdasarkan hasil perhitungan Sel-HDTMA-1 memiliki nilai derajat substitusi sebesar 0,92 nilai ini sebanding dengan angka 1 sehingga dapat diasumsikan bahwa pada Sel-HDTMA-1 tiap unit glukosa pada selulosa dimodifikasi oleh satu substituen. Sedangkan pada Sel-HDTMA-2 memiliki nilai derajat substitusi yang lebih besar dibandingkan dengan Sel-HDTMA-1 yaitu sebesar 1,24 sehingga dapat disimpulkan bahwa nilai DS cenderung meningkat seiringnya dengan peningkatan konsentrasi surfaktan yang digunakan.

Uji Adsorpsi terhadap senyawa fosfat (PO_4^{3-})

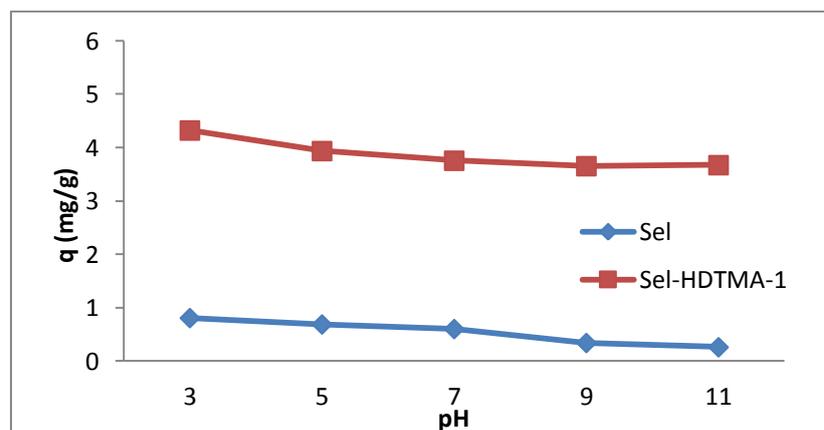
Kajian pengaruh pH

Pengaruh pH merupakan faktor yang sangat penting pada proses adsorpsi terutama untuk mengontrol proses adsorpsi. Kajian pengaruh pH pada adsorpsi senyawa anionik fosfat (PO_4^{3-}) dilakukan pada beberapa variasi pH yaitu sebesar 3, 5, 7, 9 dan 11. Adsorpsi dilakukan dalam 25 ml larutan fosfat pada konsentrasi 100 ppm dengan 0,4 gram selulosa hasil preparasi dan selulosa yang termodifikasi oleh surfaktan (Sel-HDTMA-1) pada waktu kontak 4 jam. Adapun hasil yang diperoleh dari selulosa dan selulosa termodifikasi dapat dilihat pada gambar 5.

Berdasarkan gambar 5 dapat diamati bahwa pola adsorpsi dari selulosa dan selulosa termodifikasi pada rentang pH 3-11 hampir sama, dimana pada pH 3 kemampuan adsorpsi sangat besar dan pada pH 5-11 kemampuan adsorpsi cenderung menurun. Hal ini

disebabkan karena pada pH rendah, selulosa cenderung bermuatan positif akibat keberadaan ion H^+ sehingga gugus $-\text{OH}$ pada permukaan selulosa terprotonasi menjadi $-\text{OH}_2^+$, selanjutnya muatan positif yang dihasilkan pada permukaan selulosa inilah yang akan berinteraksi dan mengalami ikatan elektrostatik dengan senyawa fosfat (PO_4^{3-}) yang bermuatan negatif (Chen *et al.*, 2011). Namun sebaliknya, pada pH yang tinggi mengakibatkan berkurangnya muatan positif akibat keberadaan ion OH^- , sehingga permukaan selulosa cenderung memiliki muatan negatif dan kemungkinan untuk berinteraksi secara elektrostatik dengan senyawa fosfat akan sulit terjadi karena adanya tolak-menolak muatan negatif yang dihasilkan permukaan selulosa dengan senyawa anionik fosfat (PO_4^{3-}).

Fenomena yang sama ditunjukkan oleh Sel-HDTMA-1 terhadap adsorpsi senyawa fosfat.



Gambar 5. Grafik hubungan pH dengan selulosa dan Sel-HDTMA-1.

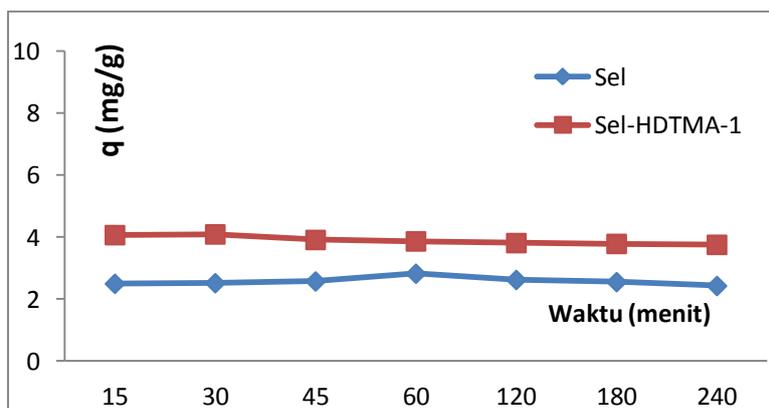
Pada pH rendah, selulosa termodifikasi surfaktan memiliki kemampuan adsorpsi lebih besar karena adanya interaksi elektrostatis antara permukaan selulosa yang bermuatan positif dengan senyawa anionik seperti fosfat. Selain itu, interaksi juga terjadi pada bagian permukaan selulosa yang tidak berinteraksi dengan surfaktan dimana pada pH rendah permukaan selulosa cenderung bermuatan positif. Sebaliknya, pada pH tinggi kemampuan adsorpsi terhadap senyawa anionik cenderung menurun karena adanya kompetisi antara senyawa fosfat (PO_4^{3-}) dengan ion OH^- yang dihasilkan pada kondisi pH basa untuk berinteraksi dengan permukaan selulosa yang telah termodifikasi surfaktan. Semakin banyak ion OH^- yang dihasilkan maka akan semakin kecil kemungkinan senyawa fosfat dapat berinteraksi dengan permukaan selulosa.

Kajian pengaruh waktu kontak

Parameter lain yang perlu dipelajari pada proses adsorpsi adalah waktu kontak. Waktu kontak adsorpsi berhubungan dengan berapa lama waktu yang digunakan agar adsorbat mampu terserap pada permukaan selulosa secara optimal.

Kajian pengaruh waktu kontak dilakukan menggunakan selulosa hasil preparasi dan Sel-HDTMA-1 sebanyak 0,4 gram dalam larutan fosfat pada pH 3 dengan konsentrasi 100 ppm. Variasi waktu yang digunakan adalah 15, 30, 45, 60, 120, 180 dan 240 menit. Hasil adsorpsi terhadap pengaruh waktu kontak dapat dilihat pada Gambar 6.

Dari Gambar 6 dapat diamati bahwa waktu kontak adsorpsi optimal tercapai pada 60 menit untuk selulosa dan 15 menit untuk selulosa termodifikasi. Perbedaan ini terjadi karena adanya perbedaan interaksi antara senyawa fosfat (PO_4^{3-}) dengan permukaan selulosa dan selulosa termodifikasi oleh surfaktan.



Gambar 6. Grafik hubungan waktu kontak dengan selulosa dan Sel- HDTMA-1.

Pada penelitian ini, waktu kesetimbangan untuk adsorpsi menggunakan selulosa tanpa modifikasi dicapai dalam waktu yang relatif cukup lama yaitu 60 menit. Hal tersebut mungkin juga terjadi karena ukuran dari molekul (PO_4^{3-}) yang besar sehingga memerlukan waktu yang cukup panjang untuk mencapai kestabilan ikatan pada permukaan selulosa. Hasil ini cukup relevan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Asmawati (2007) walaupun adsorben yang digunakan berbeda. Dari hasil penelitian Asmawati (2007), menunjukkan bahwa waktu kontak optimum adsorpsi senyawa fosfat pada adsorben lumpur alum tercapai pada waktu 60 menit.

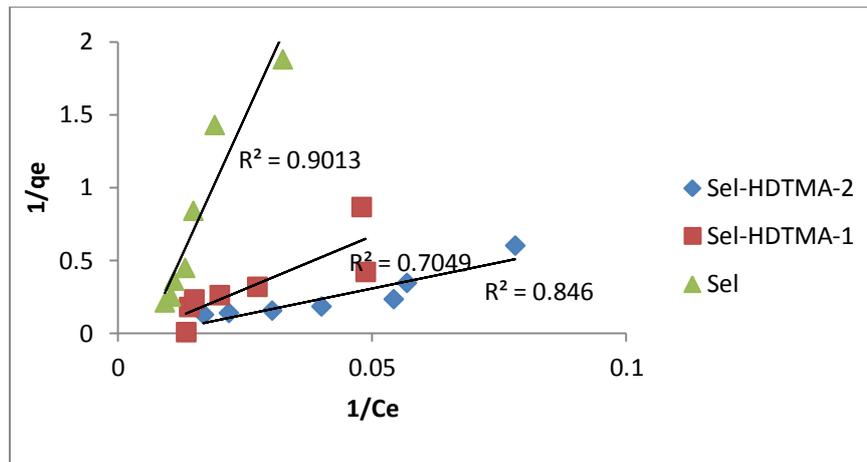
Pada gambar 6, terlihat pula adanya penurunan kemampuan adsorpsi pada waktu kontak yang semakin lama walaupun tidak terjadi secara signifikan. Hal tersebut mungkin disebabkan karena adsorpsi senyawa fosfat pada permukaan selulosa mengalami interaksi yang tidak kuat, akibatnya ada kemungkinan bahwa pada saat proses pengontakan yang membutuhkan waktu relatif lama menyebabkan putusnya interaksi atau ikatan yang terjadi pada senyawa fosfat yang tidak terikat kuat dengan permukaan selulosa. Selain itu sesuai dengan konsep adsorpsi, semakin lama waktu kontak yang diperlukan pada proses

adsorpsi antara adsorben dengan zat terlarut maka akan semakin banyak zat yang teradsorpsi, tetapi jumlah zat terlarut yang diadsorpsi akan mencapai nilai batas pada waktu tertentu dimana adsorben tidak mampu lagi mengadsorpsi karena terjadi kejenuhan pada permukaan selulosa.

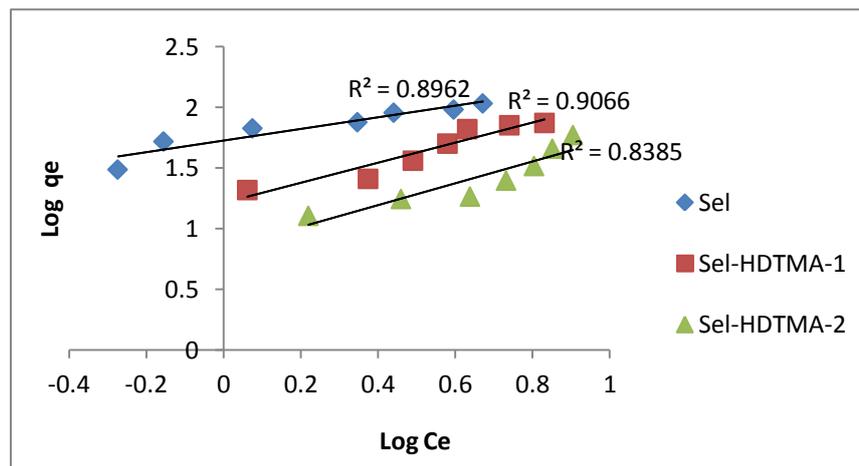
Penentuan kapasitas adsorpsi

Penentuan kapasitas adsorpsi bertujuan untuk memperoleh pola isoterm adsorpsi, dimana pola ini menggambarkan hubungan antara jumlah zat yang diadsorpsi oleh adsorben dengan konsentrasi pada kesetimbangan dan temperatur tetap. Pada penelitian ini digunakan model teori isoterm Langmuir dan isoterm Freundlich untuk menyatakan pola adsorpsi yang terjadi.

Penentuan pola adsorpsi terhadap senyawa fosfat (PO_4^{3-}) dilakukan pada variasi konsentrasi yaitu 50 ppm, 75 ppm, 100 ppm, 125 ppm, 150 ppm, 175 ppm dan 200 ppm dalam 25 ml larutan fosfat dengan 0,4 gram selulosa hasil preparasi, Sel-HDTMA-1 dan Sel-HDTMA-2. Adsorpsi ini dilakukan pada pH 3 dan waktu kontak 30 menit untuk selulosa dan 60 menit untuk selulosa termodifikasi surfaktan, berdasarkan data yang diperoleh grafik pola isoterm Langmuir dan Freundlich dapat dilihat pada gambar 7 dan 8.



Gambar 7. Grafik Isoterm Langmuir



Gambar 8. Grafik Isoterm Freundlich

Gambar 7 dan 8 menunjukkan bahwa pola adsorpsi dari ketiga adsorben cenderung mengikuti pola isoterm Langmuir karena titik yang diperoleh cenderung menunjukkan suatu hubungan garis lurus. Pada gambar 7 dapat dilihat nilai R^2 pada selulosa hasil preparasi, Sel-HDTMA-1 dan Sel-HDTMA-2 berturut-turut adalah sebesar 0,901, 0,704 dan 0,846. Pada selulosa hasil preparasi dan Sel-HDTMA-2 pola adsorpsi mengikuti pola isoterm Langmuir sehingga dapat diasumsikan bahwa

situs aktif pada permukaan adsorben bersifat homogen yang berarti bahwa sebuah molekul fosfat menempati satu situs aktif dan tidak ada adsorpsi lebih lanjut yang dapat dilakukan pada situs tersebut. Semakin tinggi koefisien korelasi untuk model Langmuir memprediksi bahwa cakupan senyawa fosfat mungkin *monolayer*.

Pada Sel-HDTMA-1 diperoleh nilai korelasi pada isoterm Langmuir adalah sebesar 0,704 dan pada isoterm Freundlich diperoleh nilai korelasi senilai 0,906. Bila ditinjau dari

nilai R^2 maka adsorpsi pada Sel-HDTMA-1 cenderung mengikuti pola isoterm Freundlich, yaitu pola adsorpsi berlangsung pada permukaan heterogen dan membentuk lapisan *multilayer*, artinya tiap molekul mempunyai potensi penyerapan yang berbeda-beda. Namun, apabila ditinjau dari nilai R_L pada selulosa hasil preparasi, Sel-HDTMA-1 dan Sel-HDTMA-2 yang ditunjukkan pada tabel 1 berturut-turut adalah sebesar 0,71; 0,83 dan 0,84 memiliki nilai lebih dari 0 dan kurang dari 1 maka menunjukkan bahwa adsorpsi yang terjadi lebih mengikuti pola isoterm Langmuir meskipun nilai R^2 pada pola isoterm Freundlich untuk Sel-HDTMA-1 jauh lebih besar bila dibandingkan dengan pola isoterm Langmuir.

Menurut Vimonses (2009), kesesuaian pola isoterm adsorpsi Langmuir dapat dinyatakan dalam istilah parameter kesetimbangan R_L yang merupakan faktor pemisah tanpa dimensi. Harga dari R_L secara umum dapat dikelompokkan menjadi empat

jenis yang mengindikasikan pola dari isoterm yang terjadi, yaitu : $R_L > 1$ yang berarti tipe isoterm tidak sesuai, $R_L = 1$ yang berarti tipe linier, $0 < R_L < 1$ berarti tipe isoterm sesuai dan $R_L = 0$ yang berarti adsorpsi terjadi secara irreversibel.

Berdasarkan pola isoterm Langmuir dapat ditentukan pula secara langsung nilai kapasitas adsorpsi (q_m) dari adsorben yang ditunjukkan pada tabel 1. Pada tabel 1 terlihat bahwa permukaan selulosa hasil modifikasi menggunakan surfaktan kationik HDTMABr mampu meningkatkan kemampuan adsorpsi dari selulosa yang ditunjukkan dengan nilai kapasitas adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan selulosa tanpa modifikasi. Peningkatan jumlah surfaktan yang digunakan untuk modifikasi ternyata mampu meningkatkan kapasitas adsorpsi sampai dengan sembilan kali lipat dari selulosa hasil preparasi yaitu sebesar 20,83 mg/g.

Tabel 1. Konstanta isoterm adsorpsi

Sampel	Freundlich			Langmuir				
	K_F	N	r^2	K_L	q_m	r^2	R_L	E
Selulosa	52,9663	2,070	0,896	0,0056	2,36	0,901	0,71	19,112
Sel-HDTMA-1	16,2181	1,208	0,906	0,0041	16,95	0,704	0,83	19,062
Sel-HDTMA-2	6,7764	1,112	0,838	0,0067	20,83	0,846	0,84	19,330

Peningkatan kemampuan adsorpsi ini dimungkinkan terjadi karena pada selulosa termodifikasi, permukaannya telah berinteraksi dengan surfaktan HDTMABr dan selanjutnya surfaktan akan mengalami penataan membentuk bilayer akibat adanya interaksi hidrofob antara ekor hidrokarbon dari surfaktan seiring dengan penambahan konsentrasi surfaktan di atas konsentrasi kritis misel. Pembentukan bilayer inilah yang dimanfaatkan agar permukaan selulosa cenderung bermuatan positif sehingga dapat meningkatkan interaksi dengan senyawa anionik fosfat (PO_4^{3-}). Selain itu juga, seiring dengan peningkatan jumlah dan konsentrasi surfaktan yang digunakan maka interaksi yang terjadi pada permukaan selulosa akan semakin meningkat pula, karena semakin banyaknya surfaktan yang menempel pada permukaan selulosa dan membentuk bilayer.

Penerapan persamaan isoterm Langmuir juga dapat dikembangkan untuk menentukan energi yang terlibat dalam proses adsorpsi menurut persamaan $E = RT \ln K$. Dari hasil perhitungan yang diperoleh energi yang diperlukan untuk mengadsorpsi senyawa fosfat (PO_4^{3-}) pada selulosa, Sel-HDTMA-1 dan Sel-HDTMA-2 secara berturut-turut adalah sebesar 19,112 kJ/mol, 19,062 kJ/mol dan 19,330 kJ/mol. Energi yang

diperoleh menunjukkan bahwa ikatan yang terjadi antara situs-situs aktif pada selulosa dan selulosa termodifikasi dengan fosfat (PO_4^{3-}) merupakan ikatan yang cukup lemah. Ikatan ini terjadi karena adanya interaksi antara adsorbat dengan adsorben yang didominasi oleh ikatan elektrostatis dan ikatan hidrogen.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan di atas dapat disimpulkan bahwa modifikasi selulosa menggunakan surfaktan kationik HDTMABr mampu meningkatkan kapasitas adsorpsi terhadap senyawa anionik fosfat (PO_4^{3-}) sampai dengan 9 kali lipatnya. Proses adsorpsi pada selulosa dan selulosa termodifikasi mencapai optimal pada pH 3 dan waktu kontak 60 menit pada selulosa hasil preparasi dan 30 menit pada selulosa termodifikasi surfaktan dengan kapasitas adsorpsi (q_m) pada selulosa, Sel-HDTMA-1 dan Sel-HDTMA-2 berturut-turut adalah sebesar 2,36 mg/g, 16,95 mg/g dan 20,83 mg/g.

DAFTAR PUSTAKA

- Anggita. 2009. *Makanan dengan Kandungan Fosfor Berbahaya bagi Kesehatan Ginjal*. <http://sibagaswaras.blogspot.com/2011/07/makanan-dengan-kandungan-fosfor.html> [20 Agustus 2011]
- Anonim¹. 2011. *Babawangan (Eleocharis dulcis)*. <http://www.plantamor.com/index.php?plant=1585> [24 Agustus 2011].
- Asmawati, R. 2007. *Studi Kemampuan Lumpur Alum Untuk Menurunkan Konsentrasi Fosfat Pada Limbah Industri Pupuk*. Skripsi Teknik Lingkungan FTSP-ITS. Surabaya.
- Bingol, A., Ali, A & Avni, C. 2008. Biosorption of chromate anions from aqueous solution by a cationic surfactant-modified lichen (*Cladonia rangiformis* (L.)). *Journal of Hazardous Materials*. 161 : 747–752.
- Budi, S. S. 2006. *Penurunan Fosfat Dengan Penambahan Kapur (Lime), Tawas Dan Filtrasi Zeolit Pada Limbah Cair*. Skripsi Universitas Diponegoro. Semarang.
- Chen, H., Jie, Z., Junyong, W & Guoliang, D. 2011. Isotherm, thermodynamic, kinetics and adsorption mechanism studies of methyl orange by surfactant modified silkworm exuviae. *Journal of Hazardous Materials*. 192 : 246– 254.
- Crini, G & Badot, P.M., 2008. Application of kaolin for dye removal from aqueous solution by adsorption processes using batch studies. *Prog. Polym. Sci*. 33 : 399–447.
- Dewi, D. F & Ali, M. 2003. Penyisihan Fosfat Dengan Proses Kristalisasi dalam Reaktor Terfluidisasi Menggunakan Media Pasir Silika. *Jurnal Purifikasi*. 4 : 151-156.
- Fengel, D & Gerd, W. 1995. *Kayu, Kimia, Ultrastruktur, Reaksi-reaksi*. Gajah Mada University Press. Yogyakarta.
- Ferrero, F. Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials*. 142 : 144–152.
- Han, J.S. 1999. Stormwater filtration of Toxic Heavy Metal ions using lignocellulosic Materials Selection Process, Fiberization, Chemical Modification, and Mat Formation. *2nd Inter-Regional Conference on Environmental-Water*.
- Handayani , A. W. 2010. *Penggunaan Selulosa Daun Nanas Sebagai Adsorben Logam Berat Cd(II)*. Skripsi Universitas Sebelas Maret. Surakarta.
- Jing, X., Yanru, C., Xiyu, Z & Desheng, W. 2010. Biosorption of Cr(VI) from simulated wastewater using a cationic surfactant modified spent mushroom. *Desalination*. 269 : 120–127.
- Liu, Z.,Y.Miao, Z. Wang, & G. Yin. 2008. Synthesis and Characterization of a Novel Superabsorbent based on Chemically Modified Pulverized Wheat Straw and Acrylic Acid. *Carbohydrate Polymers*. 77 : 131-135.
- Lubis, L. 2011. *Penentuan Derajat Substitusi (Ds) Selulosa Asetat Dari Tandan Kosong Sawit Dengan Cara Tirasi*. Karya Ilmiah Program Studi Diploma Iii Kimia Analis Departemen Kimia Fmipa Universitas Sumatera Utara. Medan.
- Maron, S.H & Prutton, C.F.. 1964. *Principles of Physical Chemistry*. The Macmillan Company. New York.

- Masqudi, A. 2006. *Penurunan Senyawa Fosfat Dalam Air Limbah Buatan Dengan Proses Adsorpsi Menggunakan Tanah Haloisit*. Majalah IPTEK. 15 : 1.
- O'Connell, D. W., Birkinshaw, C & Francis, T. 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology*. 99 : 6709–6724.
- Onggo, H & Astuti, J.T. 2005. Pengaruh Sodium Hidroksida dan Hidrogen Peroksida terhadap Rendemen dan Warna Pulp dari Serat Daun Nenas. *Jurnal Ilmu dan Teknologi Kayu Tropis*. 3 : 37-43.
- Pan, J & Baohong, G. 2010. Adsorption of nitrobenzene from aqueous solution on activated sludge modified by cetyltrimethylammonium bromide. *Journal of Hazardous Materials*. 183 : 341–346.
- Riswoko, A. 2006. Pembuatan selulosa ester dan karakterisasi sifat polimer kristal cair. *Akta Kimindo*. 1 : 79-86
- Sciban, M., M. Klasnja & B. Skrbic. 2007. Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products. *Desalination*. 229 : 170–180.
- Sureshkumar, M. V & C. Namasivayam. 2008. Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 317 : 277–283.
- Syarifuddin, N. A. 2008. *Evaluasi Nilai Gizi Pakan Alami Ternak Kerbau Rawa di Kalimantan Selatan*. Skripsi Fakultas Pertanian Unlam. Banjarbaru.
- Vimonses, V., Lei, S & Saint, C. 2009. Adsorption of congo red by three Australian kaolins. *App. Clay Sci*. 43 : 465-472.
- Wiley & Sons. 2004. *Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications*. Isbn. 0-470-85427-8.
- Yang, Y., Jin, D., Wang, G & Wang, S. 2011. Competitive biosorption of Acid Blue 25 and Acid Red 337 onto unmodified and CDAB-modified biomass of *Aspergillus oryzae*. *Bioresource Technology*.