

STUDI KOPOLIMERISASI *GRAFTING* ASAM AKRILAT (AA) PADA POLIETILEN (PE) DENGAN INISIATOR $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$: SEBAGAI PENUKAR KATION

I Gede D. Yudha Partama, Ida Ayu Raka Astiti Asih, dan James Sibarani

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit Jimbaran

ABSTRAK

Penukar kation telah dibuat melalui kopolimerisasi *grafting* dengan teknik “*grafting-on*” monomer asam akrilat (AA) pada film polietilen kerapatan rendah (LDPE) dengan inisiator reagen Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) di bawah atmosfer nitrogen pada suhu 28°C . Jumlah AA yang ter*grafting* pada film PE (persen *grafting*) dihitung menggunakan metode gravimetri. Persen *grafting* dipengaruhi oleh konsentrasi monomer AA, konsentrasi inisiator (H_2O_2), dan waktu kopolimerisasi yang digunakan. Dari hasil penelitian diperoleh kondisi optimum kopolimerisasi *grafting* PE-AA meliputi konsentrasi monomer AA (v/v), volume inisiator H_2O_2 30% dan waktu kopolimerisasi berturut-turut adalah 15% (v/v), 0,2 mL, dan 8 jam.

Untuk mengevaluasi terbentuknya kopolimer PE-g-AA dilakukan karakterisasi menggunakan FTIR. Berdasarkan data spektroskopi FTIR, munculnya puncak-puncak serapan baru pada bilangan gelombang $1712,79\text{ cm}^{-1}$ (C=O) dan $2661,77\text{ cm}^{-1}$ (OH) mengindikasikan bahwa AA telah berhasil ter*grafting* pada film PE. Karakterisasi film PE-g-AA dilakukan dengan menguji daya serap air dan kapasitas pertukaran terhadap ion logam Cu^{2+} . Berdasarkan hasil penelitian, semakin tinggi persen *grafting* maka semakin tinggi daya serap air dan kapasitas pertukaran ion logam Cu^{2+} .

Kata Kunci : LDPE, reagen Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), kopolimerisasi *grafting*, penukar kation

ABSTRACT

Cation exchanger have been prepared by graft copolymerization of acrylic acid (AA) onto a low density polyethylene (LDPE) with “*grafting-on*” method using Fenton reagent ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) as initiator under nitrogen atmosphere at 28°C . The percentage of grafting was determined by the gravimetric method. The percentage of grafting was influenced by monomer concentration, initiator concentration (H_2O_2), and the duration of grafting. The optimum conditions were obtained at 15% (v/v), 0.2 mL, and 8 hours for the monomer concentration, the volume of initiator H_2O_2 30%, and the duration of grafting respectively.

Analysis of the PE-g-AA was conducted using Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy to confirm graft copolymerization which revealed the existence of new absorption peak at $1712,79\text{ cm}^{-1}$ and $2661,77\text{ cm}^{-1}$ assigned to C=O and O-H respectively. Characteristic of PE-g-AA film was tested by water uptake capability and cation exchange capacity toward Cu^{2+} . The two characteristics were increased by percent grafting.

Keywords : LDPE, Fenton reagent ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), graft copolymerization, cation exchanger

PENDAHULUAN

Polietilen (PE) merupakan turunan poliolefin yang banyak digunakan sebagai bahan dasar untuk pembuatan berbagai jenis peralatan rumah tangga dan kemasan seperti kemasan

makanan dan minuman. Pemanfaatannya yang sangat luas didukung oleh keunggulan PE seperti sifat mekanik, daya tahan terhadap zat kimia yang baik, harganya yang murah, serta kemudahan dalam proses pembuatannya. Akan tetapi, PE memiliki kestabilan fisiko-kimia yang

terlalu kuat, hal ini disebabkan oleh struktur rantai PE yang berbentuk linier, kekristalan dan sifat hidrofobnya yang tinggi, serta terbatasnya situs aktif yang terdapat pada permukaan PE, sehingga membatasi penggunaan PE dalam beberapa bidang aplikasinya (Cowd, 1991).

Secara umum, beberapa sifat tertentu seperti komposisi kimia, hidrofilitas, dan daya adhesi dibutuhkan untuk pemanfaatan polimer tersebut dalam berbagai bidang aplikasinya. Untuk meningkatkan kesesuaian sifatnya (*compatibility*), salah satu cara yang telah dikembangkan adalah dengan memodifikasi permukaan PE agar memiliki daya adhesi yang tinggi sehingga dapat berinteraksi dengan bahan lain dan memudahkan aplikasinya dalam berbagai bidang sesuai dengan peruntukannya (Peacock, 2000).

Salah satu metode yang diketahui efektif untuk menghasilkan sifat-sifat yang diinginkan ke dalam PE adalah dengan teknik *grafting* (cangkok). Teknik *grafting* memiliki beberapa kelebihan, salah satunya adalah PE dapat difungsionalisasikan berdasarkan sifat yang dimiliki oleh monomer yang terikat secara kovalen tanpa mempengaruhi struktur dasar dan sifat kimia PE (Choi *et al.*, 2003). Teknik *grafting* telah dimanfaatkan dalam berbagai bidang aplikasi antara lain untuk mengubah sifat-sifat polimer induk dengan tujuan, seperti meningkatkan kekuatan adhesif polimer (Song *et al.*, 2006), biodegradasi polimer (Hendri *et al.*, 2008), memberikan sifat kepekaan polimer terhadap perubahan suhu dan pH (Bromberg *et al.*, 2006), sifat hidrofilik sebagai superadsorben (Lanthong *et al.*, 2006), memberikan sifat penghantar proton sebagai membran sel bahan bakar (Christina *et al.*, 2008), dan sifat penukar ion (Zhang, 2009).

Membran penukar kation dapat dibuat dengan mencangkokkan monomer vinil yang mengandung gugus hidrofilik dan penukar kation, salah satunya seperti asam akrilat (AA) yang memiliki gugus karboksil (R-COOH) ke dalam polimer induk, seperti PE dengan teknik *grafting*. Ikatan rangkap yang dimiliki oleh AA mudah diinisiasi dengan adanya inisiator melalui reaksi radikal bebas, sehingga AA akan mudah mengalami homopolimerisasi menghasilkan poli(asam akrilat) dan mengalami *grafting* pada

PE pada tahap terminasi (*grafting-on*) (Christina *et al.*, 2008). Poli(AA) yang mengandung gugus hidrofilik (R-COOH) bertanggungjawab terhadap pertukaran kation dalam larutan melalui pembentukan kompleks kelat dengan ion logam berat (Zhang, 2009).

Modifikasi suatu polimer dengan teknik *grafting* melibatkan pembentukan situs aktif berupa radikal bebas atau ion terlebih dahulu pada monomer atau polimer induk. Pembentukan situs aktif pada proses *grafting* dapat dilakukan dengan dua cara, yakni metode kimia dan metode fisika. Pembentukan situs aktif dengan metode kimia biasanya digunakan dalam teknik "*grafting-on*", dimana pembentukan situs aktif dimulai dari monomer yang berpolimerisasi menjadi homopolimer, pada metode ini radikal yang terbentuk pada monomer akibat abstraksi atom hidrogen atau inisiasi pada ikatan phi dari monomer oleh radikal inisiator seperti BPO (*dibenzoyl peroxide*), AIBN (*azobisisobutyronitrile*), atau bahan pengoksidasi seperti garam cerium dan reagen Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}). Pembentukan situs aktif dengan metode fisika biasanya digunakan dalam teknik "*grafting-from*", dimana pembentukan situs aktif dimulai pada polimer induk. Pembentukan situs aktif dengan metode fisika dapat dilakukan dengan berbagai cara, meliputi iradiasi sinar, plasma, dan *photografting* (Dyer, 2006).

Maraknya berbagai penelitian tentang membran penukar kation, maka pada kesempatan ini akan dibuat membran penukar kation melalui teknik kopolimerisasi "*grafting-on*" polietilen kerapatan rendah (LDPE) dengan monomer asam akrilat (AA) menggunakan metode kimiawi melalui reaksi radikal bebas, dengan bantuan inisiator H_2O_2/Fe^{2+} (reagen Fenton).

Reagen Fenton memiliki beberapa kelebihan, pembentukan situs aktif pada permukaan PE yang diinisiasi oleh radikal hidroksi (OH) dilakukan tanpa dekomposisi termal (pemanasan) dan radiasi berenergi tinggi sehingga tidak akan menurunkan sifat mekanik dan struktur kimia membran yang dihasilkan. Sedangkan dari segi ekonomis, reagen Fenton harganya cukup murah dan mudah didapatkan (Huling *et al.*, 2006).

Untuk mendapatkan kopolimer PE ter*grafting* AA (PE-g-AA) dengan persen

grafting yang tinggi dan memiliki kapasitas pertukaran ion logam yang tinggi, maka perlu dilakukan suatu penelitian untuk mengetahui kondisi optimum dan pengaruh beberapa variabel terhadap persen *grafting* seperti konsentrasi monomer, konsentrasi inisiator, dan waktu reaksi kopolimerisasi. Pengaruh persen *grafting* terhadap daya serap air dan kapasitas pertukaran kation membran juga akan diteliti.

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah plastik PE (LDPE) dengan warna transparan, asam akrilat ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$), hidrogen peroksida (H_2O_2), Ferro sulfat (FeSO_4), larutan standar Cu^{2+} 400 ppm, gas nitrogen (N_2), aseton teknis, dan akuades.

Peralatan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas, diantaranya: Erlenmeyer bertutup, gelas ukur, pipet ukur, pipet volume, labu ukur, gelas beaker, corong gelas, kertas saring, oven, neraca analitik, bola hisap, *magnetic stirrer*, *hot plate*, seperangkat alat sokhlet, seperangkat alat *bubling* N_2 , kondensor, desikator, dan *stopwatch*. Peralatan instrumen yang digunakan adalah *Spektrofotometer Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS).

Cara Kerja

Penyiapan plastik polietilen (LDPE)

Plastik polietilen yang digunakan adalah polietilen transparan dengan jenis kerapatan rendah (LDPE) dengan ketebalan 50 μm . Plastik tersebut dipotong-potong dengan ukuran 5,0 x 5,0 cm. Sebanyak 30 lembar plastik PE yang telah dipotong-potong kemudian diekstraksi dengan aseton menggunakan sokhlet selama 8 jam pada suhu 57 $^{\circ}\text{C}$. Setelah itu, plastik dikeringkan dalam oven dengan suhu 50 $^{\circ}\text{C}$.

Optimasi kopolimerisasi grafting PE-g-AA

Penentuan kondisi optimum kopolimerisasi *grafting* AA pada PE, dilakukan

variasi terhadap tiga variabel yang mempengaruhi persen *grafting* yakni variasi konsentrasi monomer AA (v/v), volume H_2O_2 30%, dan waktu reaksi.

Penentuan konsentrasi optimum monomer AA (v/v)

Sebanyak 25 mL larutan monomer AA dengan variasi konsentrasi 7%, 10%, 15%, dan 20% ditambahkan ke dalam Erlenmeyer bertutup yang berisi plastik LDPE sebanyak 1 lembar, kemudian dialiri gas nitrogen dengan kemurnian tinggi selama 30 menit. Selanjutnya ditambahkan H_2O_2 30% dengan volume 0,2 mL dan FeSO_4 sebanyak 0,0020 g dan diaduk selama 30 menit. Setelah 30 menit, pengadukan dihentikan, campuran didiamkan hingga waktu 3,5 jam pada suhu kamar (28 $^{\circ}\text{C}$). Kopolimer PE-g-AA yang terbentuk, kemudian dicuci beberapa kali dengan akuades panas. Selanjutnya kopolimer *grafting* tersebut dikeringkan dalam oven pada suhu 50 $^{\circ}\text{C}$ sampai beratnya konstan. Persen *grafting* (%G) dihitung dengan metode gravimetri menggunakan rumus sebagai berikut (Yohan *et al.*, 2006) :

$$\%G = \frac{W-W_0}{W_1} \times 100\%$$

Dimana W adalah berat film kopolimer *grafting* PE-g-AA dan W_0 adalah berat film PE awal.

Penentuan volume optimum H_2O_2 (30%)

Penentuan volume optimum H_2O_2 (30%) dilakukan dengan memvariasikan volume H_2O_2 (30%) 0,05; 0,1; 0,2 dan 0,4 mL. Sedangkan konsentrasi monomer AA yang digunakan adalah konsentrasi optimum. Sementara itu, jumlah FeSO_4 , waktu reaksi, dan temperatur reaksi dibuat konstan.

Penentuan waktu reaksi optimum

Pengaruh waktu reaksi terhadap persen *grafting* dilakukan pada variasi waktu 2, 4, 8, 16, dan 24 jam pada suhu kamar. Konsentrasi monomer AA yang digunakan adalah konsentrasi optimum pada tahap dan volume H_2O_2 (30%) sebanyak 0,1 dan 0,2 mL. Sedangkan jumlah FeSO_4 yang digunakan adalah konstan seperti tahap sebelumnya.

Karakterisasi kopolimer PE-g-AA

Karakterisasi gugus fungsi menggunakan FT-IR dilakukan pada plastik PE awal dan kopolimer PE-g-AA. Penentuan tingkat hidrofilik kopolimer ditentukan dengan uji serapan air. Sedangkan penentuan kapasitas pertukaran ion logam Cu^{2+} menggunakan AAS.

Penentuan daya serap air

Film yang telah digrafting (PE-g-AA) dengan berbagai persen grafting direndam dalam air selama 24 jam pada suhu kamar (28°C). Kemudian film diangkat dan kelebihan air dihilangkan dengan kertas saring dan ditimbang. Serapan air dihitung berdasarkan rumus berikut (Yohan *et al.*, 2006) :

$$\text{Daya serap air (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100\%$$

Dimana W_2 adalah berat film PE-g-AA setelah direndam air (g) dan W_1 adalah berat film PE-g-AA sebelum direndam air (g).

Penentuan kapasitas pertukaran kation Cu^{2+}

Kopolimer PE-g-AA dimasukkan ke dalam Erlenmeyer 125 mL yang berisi 50 ml larutan Cu^{2+} 400 ppm dalam larutan buffer pH 4 kemudian diaduk selama 1 jam. Konsentrasi ion Cu^{2+} yang masih tersisa dalam larutan ditentukan dengan menggunakan AAS. Selisih konsentrasi antara ion Cu^{2+} yang tersisa dalam larutan dengan konsentrasi Cu^{2+} mula-mula merupakan jumlah ion Cu^{2+} yang diserap oleh film PE-g-AA. Kapasitas serapan terhadap ion Cu^{2+} dinyatakan dalam meq Cu^{2+}/g PE-g-AA, seperti rumus berikut :

$$\text{Kapasitas serapan } \text{Cu}^{2+} = \frac{(C_1 - C_2) \times 2000 \times V}{\text{BM.Cu} \times W_1}$$

Dimana C_1 adalah konsentrasi Cu^{2+} awal (ppm), C_2 adalah konsentrasi Cu^{2+} sisa (ppm), V adalah volume larutan Cu^{2+} (L), dan W_1 adalah berat sampel PE-g-AA (mg).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Modifikasi permukaan polimer melalui kopolimerisasi *grafting* merupakan salah satu cara untuk menghasilkan sifat-sifat permukaan yang diinginkan seperti hidrofilitas yang tinggi, *wettability* sebagai penukar ion dan adsorben, sehingga dapat diaplikasikan dalam berbagai bidang peruntukannya seperti bidang adhesif, membran, dan biomaterial. Salah satu penelitian yang sangat berkembang pada saat ini adalah sintesis kopolimer *grafting* sebagai penukar kation. Dalam aplikasinya, penukar kation dapat digunakan dalam pengolahan limbah perairan khususnya yang mengandung ion-ion logam berat.

Penukar kation dapat dihasilkan melalui kopolimerisasi *grafting* monomer-monomer vinil yang mengandung gugus fungsi sebagai penukar kation ke dalam polimer induk. Pada penelitian ini, AA digunakan sebagai monomer yang dicangkokkan pada polimer induk PE. Alasan pemilihan AA sebagai monomer disebabkan AA memiliki gugus penukar kation asam lemah (R-COOH) yang dapat digunakan pada proses pertukaran ion, selain itu AA yang mengandung ikatan rangkap akan mudah diinisiasi dengan adanya inisiator sehingga akan mudah mengalami polimerisasi membentuk poli(asam akrilat) yang tergrafting pada polimer induk PE. Banyaknya monomer AA yang tergrafting pada film PE dinyatakan dengan persen *grafting*. Pemilihan PE sebagai polimer induk di karenakan sifat fisika-kimianya yang baik, sehingga diharapkan film PE-g-AA yang dihasilkan mampu bertahan dalam jangka waktu yang lama dalam suatu perairan. Selain itu, PE merupakan polimer semikristalin yang terdiri dari fase kristal dan fase amorf sehingga proses *grafting* tidak akan mempengaruhi sifat mekanik dan struktur kimia PE.

Berdasarkan proses pembentukan situs aktifnya, teknik kopolimerisasi *grafting* dalam penelitian ini merupakan proses "*grafting-on*" yang meliputi tiga tahap mekanisme radikal bebas yaitu inisiasi, propagasi dan terminasi.

Penyiapan plastik polietilen (LDPE)

Plastik polietilen yang digunakan dalam penelitian ini adalah polietilen transparan dengan

ketebalan 50 μm , karena plastik PE dengan ketebalan tersebut memiliki kerapatan yang cukup rendah, sehingga molekul monomer akan mudah untuk menembus matrik PE dan mengalami *grafting* (Hendri *et al.*, 2008). Selain itu, pemilihan warna transparan pada PE disebabkan oleh sedikitnya kandungan zat warna dalam PE transparan.

Pada penelitian ini plastik PE yang digunakan dalam bentuk lembaran, mula-mula PE diekstrak menggunakan pelarut aseton untuk menghilangkan zat-zat aditif seperti plastizer, antioksidan, dan zat warna yang terdapat pada PE, karena zat aditif pada PE dapat mengganggu proses pencangkokkan. Pelarut aseton merupakan pelarut semipolar yang dapat melarutkan zat aditif tersebut. Ekstraksi dilakukan selama 8 jam pada suhu 57⁰C yang merupakan titik didih aseton. Setelah 8 jam, larutan aseton yang mula-mula berwarna bening berubah menjadi bening keputihan, ini menunjukkan bahwa zat aditif yang terkandung dalam PE telah terekstrak oleh aseton. Plastik PE yang didapatkan masih dalam bentuk lembaran, tetapi terdapat beberapa perubahan pada permukaan plastik PE. Permukaan PE yang mula-mula licin berubah menjadi tidak licin (keset) setelah diekstraksi, hal ini disebabkan oleh adanya lapisan pelindung pada permukaan PE yang telah terekstrak oleh aseton.

Pengaruh konsentrasi monomer AA

Teknik *grafting* yang digunakan dalam penelitian ini adalah teknik simultan tanpa oksigen. Mula-mula plastik PE yang telah dimurnikan, dimasukkan ke dalam larutan monomer AA, kemudian dialiri gas nitrogen dengan tujuan untuk menghilangkan gas oksigen yang terdapat dalam larutan. Oksigen merupakan *radical scavenger* yang dapat menon-aktifkan radikal bebas (situs aktif) yang telah terbentuk, sehingga akan menghambat terjadinya kopolimerisasi *grafting*. Untuk itu, penambahan inisiator ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) dilakukan setelah proses *bubling* menggunakan nitrogen selesai. Nitrogen merupakan senyawa stabil (inert) yang tidak mudah bereaksi dengan radikal (situs aktif) yang dihasilkan.

Beberapa saat setelah penambahan inisiator, larutan yang semula encer (viskositas

rendah) lama kelamaan mengental (viskositas tinggi), hal ini disebabkan adanya polimerisasi dari radikal-radikal monomer AA membentuk homopolimer poli(AA). Reaksi dilakukan pada suhu 28⁰C (suhu kamar) selama 4 jam, karena pada suhu ini diharapkan tidak terjadi depolimerisasi dan perubahan struktur kimia pada PE, pemutusan homolitik H_2O_2 menghasilkan radikal OH biasanya dilakukan dengan dekomposisi termal pada suhu tinggi, tetapi pada penelitian ini pembentukan radikal OH dikatalisis menggunakan Fe^{2+} , sehingga tidak memerlukan pemanasan pada suhu tinggi yang dapat menyebabkan depolimerisasi struktur PE.

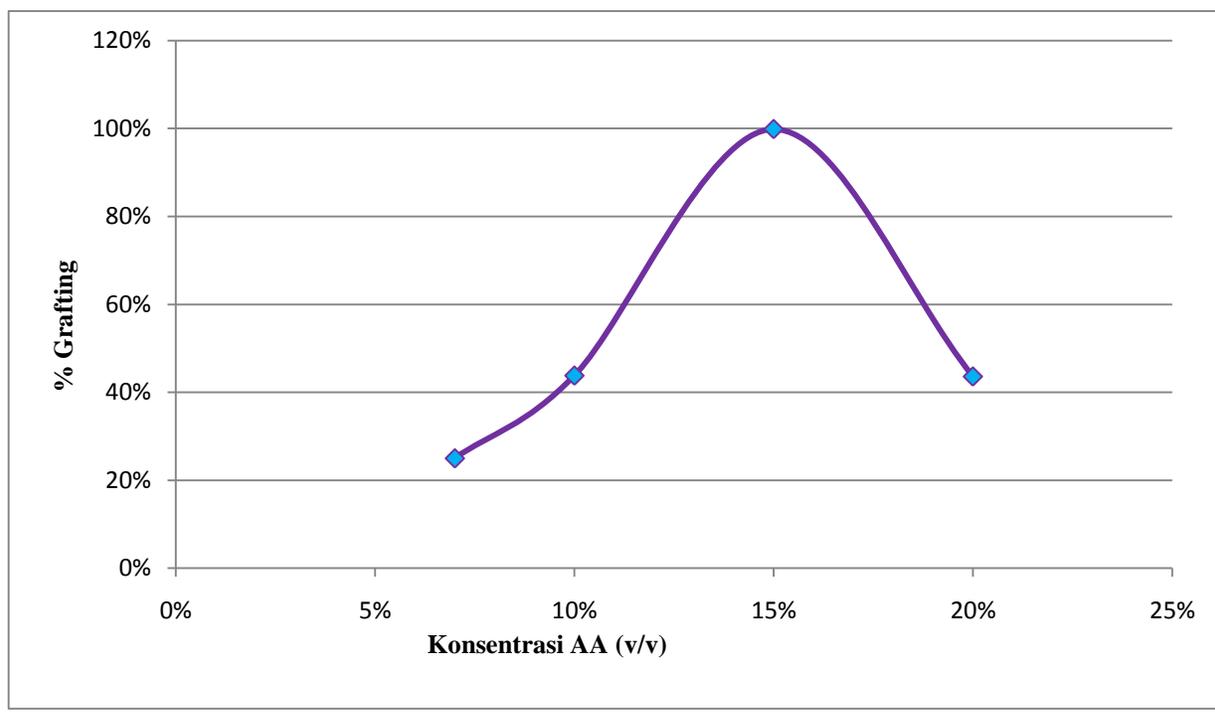
Setelah 4 jam, kopolimer PE-g-AA yang didapatkan kemudian dicuci dengan akuades panas untuk menghilangkan sisa poli(AA) yang tidak ter*grafting* pada PE, diketahui bahwa poli(AA) larut dalam pelarut polar seperti akuades panas. Kopolimer PE-g-AA yang didapatkan masih berbentuk lembaran seperti plastik PE mula-mula, tetapi plastik yang didapatkan telah mengalami *swelling* (pembengkakan) yang ditandai dengan bertambahnya ketebalan dan bobot plastik PE-g-AA serta warna plastik yang berubah dari bening menjadi keputihan.

Salah satu aspek kinetika yang berperan dalam metode *grafting* dengan inisiasi radikal bebas adalah konsentrasi monomer. Konsentrasi monomer memberi pengaruh terhadap persen *grafting* karena berkaitan dengan kecepatan perpanjangan rantai homopolime.

Pada Gambar 1. terlihat bahwa persen *grafting* meningkat seiring dengan bertambahnya konsentrasi monomer. Pada konsentrasi monomer 7-10%, persen *grafting* terus meningkat, tetapi peningkatannya tidak terlalu signifikan karena dengan konsentrasi monomer yang kecil intensitas tumbukan antar molekul monomer AA juga kecil, sehingga laju propagasi rantai homopolimer poli(AA) radikal menjadi lambat, akibatnya rantai homopolimer poli(AA) yang ter*grafting* pada PE menjadi pendek. Sedangkan pada konsentrasi monomer 15%, merupakan konsentrasi optimum dengan persen *grafting* tertinggi yaitu sebesar 99,85%. Pada konsentrasi larutan monomer yang tinggi, kecepatan perpanjangan rantai homopolimer

akan meningkat, hal ini disebabkan oleh tumbukan antar molekul monomer AA yang meningkat pula, sehingga dapat disimpulkan bahwa pada konsentrasi 15% laju propagasi

rantai homopolimer poli(AA) radikal sangat cepat, akibatnya homopolimer poli(AA) radikal yang *tergrafting* pada sisi aktif polimer induk PE menjadi panjang.



Gambar 1. Pengaruh konsentrasi monomer AA terhadap persen *grafting*

Pada konsentrasi monomer AA yang terlalu tinggi yaitu pada konsentrasi 20%, terjadi penurunan persen *grafting*. Hal ini disebabkan pada konsentrasi monomer yang terlalu tinggi mengakibatkan pembentukan rantai homopolimer poli(AA) radikal yang terlalu panjang, akibatnya homopolimer poli(AA) radikal akan susah bergabung dengan sisi aktif pada polimer induk PE karena pergerakan homopolimer radikal yang sangat lambat, sehingga hanya sebagian kecil poli(AA) yang *tergrafting* pada PE.

Pengaruh konsentrasi inisiator (H_2O_2)

Aspek lain yang berpengaruh terhadap kinetika reaksi adalah konsentrasi inisiator.

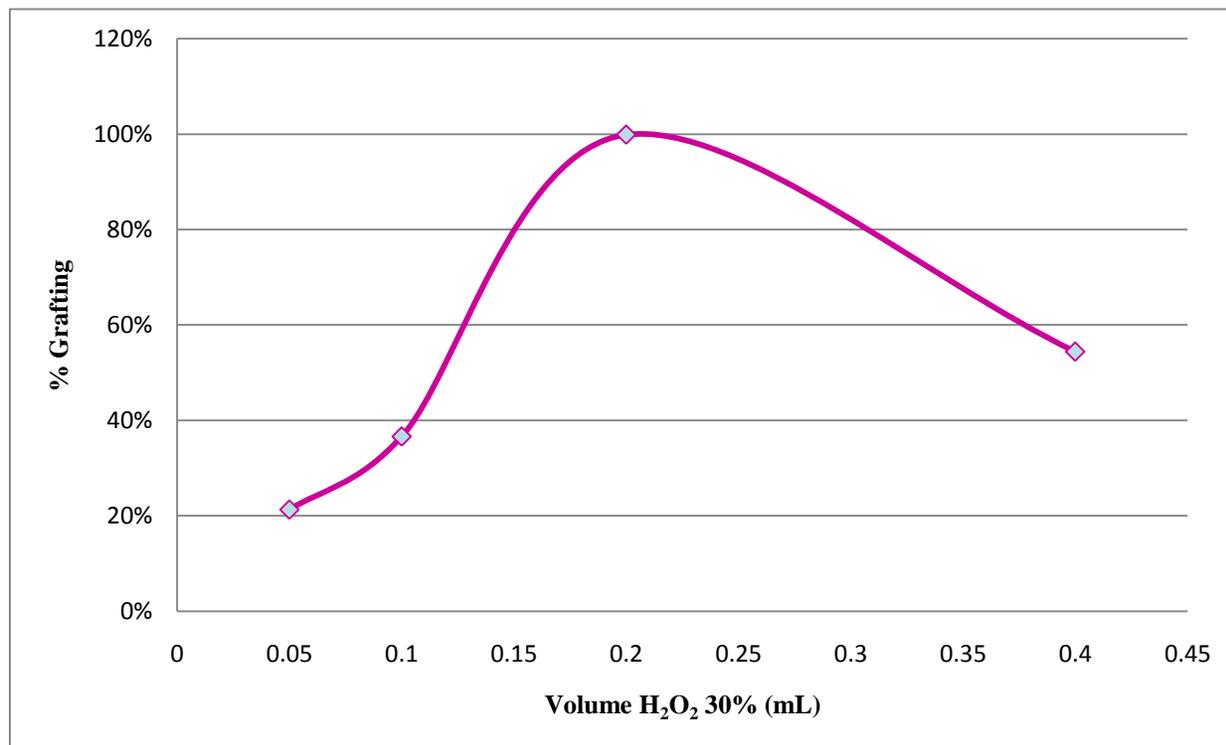
Konsentrasi inisiator memiliki peran penting dalam pembentukan situs aktif pada polimer induk PE maupun monomer AA. Konsentrasi inisiator juga berpengaruh terhadap panjang rantai homopolimer poli(AA) yang terbentuk.

Berdasarkan Gambar 2, terlihat bahwa peningkatan konsentrasi H_2O_2 akan meningkatkan persen *grafting*. Hal ini disebabkan, peningkatan konsentrasi H_2O_2 akan meningkatkan jumlah situs aktif berupa radikal OH, radikal OH ini akan menginisiasi terbentuknya situs aktif pada permukaan PE maupun pada monomer AA.

Banyaknya pembentukan situs aktif pada permukaan PE akan meningkatkan jumlah poli(AA) yang *tergrafting* pada PE, demikian

juga situs aktif yang terdapat pada monomer AA akan meningkatkan pertumbuhan rantai

homopolimer poli(AA) sehingga menyebabkan peningkatan persen *grafting*.



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi H₂O₂ terhadap persen *grafting*

Pada volume H₂O₂ 0,05-0,1 mL peningkatan persen *grafting* tidak terlalu signifikan, hal ini disebabkan pada konsentrasi ini, radikal OH yang dihasilkan dalam jumlah minimum sehingga radikal OH lebih banyak menginisiasi pembentukan radikal pada monomer AA dibandingkan pembentukan situs aktif pada permukaan PE, sedikitnya jumlah radikal OH yang dihasilkan mengakibatkan rantai homopolimer yang dihasilkan menjadi panjang, karena sedikitnya situs aktif yang terdapat pada polimer induk PE mengakibatkan jumlah poli(AA) yang *tergrafting* pada PE juga sedikit. Sedangkan pada volume H₂O₂ 0,2 mL terjadi peningkatan persen *grafting* secara signifikan, hal ini disebabkan oleh pembentukan radikal OH yang meningkat, mengakibatkan laju pembentukan situs aktif pada PE dan laju propagasi rantai homopolimer juga meningkat,

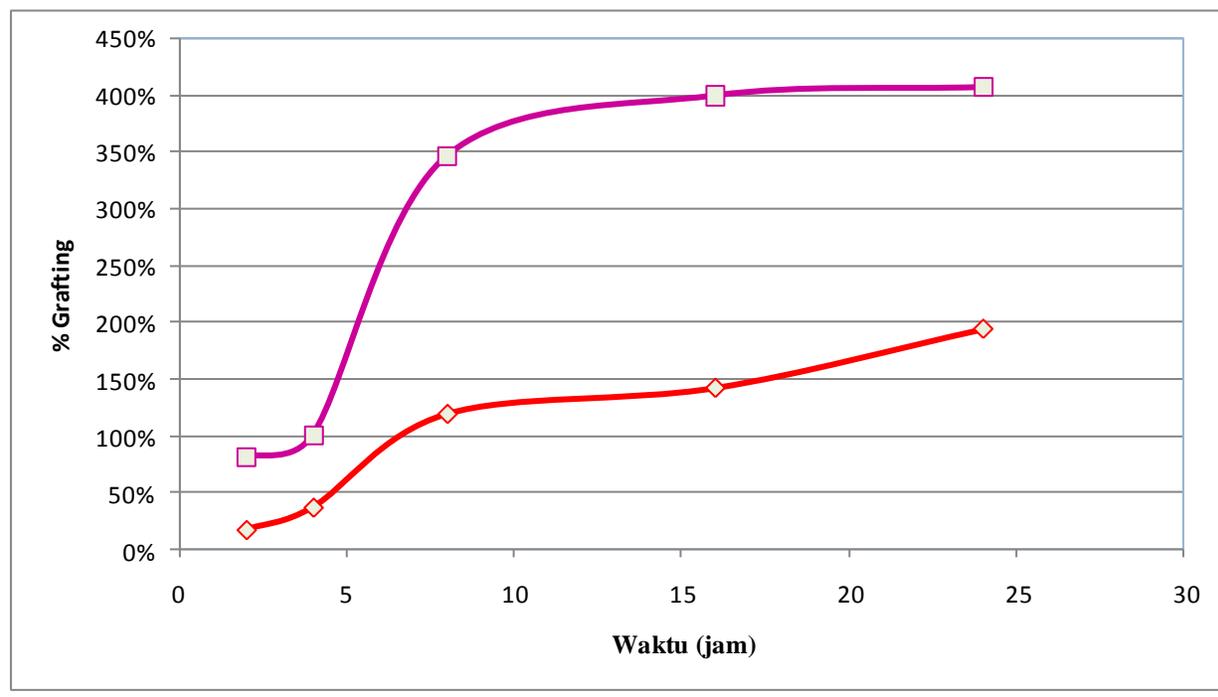
sehingga memicu peningkatan pembentukan situs aktif pada PE dan peningkatan panjang rantai homopolimer poli(AA) yang terbentuk meskipun rantai yang dihasilkan tidak sepanjang rantai homopolimer pada konsentrasi H₂O₂ yang lebih rendah. Akibatnya jumlah poli(AA) dengan rantai panjang yang *tergrafting* pada PE meningkat. Untuk itu, pada konsentrasi ini dianggap sebagai konsentrasi optimum H₂O₂, karena persen *grafting* yang dihasilkan paling tinggi yaitu sebesar 99,85%.

Pada volume H₂O₂ 0,4 mL terjadi penurunan persen *grafting*, hal ini disebabkan pada konsentrasi H₂O₂ yang terlalu tinggi menyebabkan pembentukan radikal OH yang tidak terkontrol. Pada kondisi ini, kecepatan pembentukan situs aktif lebih cepat terjadi pada monomer AA dibandingkan pada permukaan PE, sehingga radikal OH yang bersifat sangat reaktif

akan menginisiasi pembentukan homopolimer poli(AA) radikal dengan rantai pendek dalam jumlah yang sangat banyak, akibatnya terminasi menjadi lebih mudah terjadi di *bulk* yaitu antar radikal poli(AA) rantai pendek dibandingkan dengan *grafting* pada situs aktif yang terdapat pada PE, sehingga hanya sebagian kecil homopolimer poli(AA) rantai pendek yang *tergrafting* pada polimer induk PE.

Pengaruh waktu reaksi

Pengaruh waktu reaksi kopolimerisasi *grafting* asam akrilat terhadap film PE dilakukan pada waktu 2, 4, 8, 16, dan 24 jam. Grafik hubungan antara waktu reaksi dengan persen *grafting* dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh waktu reaksi terhadap persen *grafting*

Berdasarkan Gambar 3, semakin lama waktu *grafting*, semakin besar pula persen *grafting* yang dihasilkan. Pada waktu reaksi 2-4 jam menunjukkan peningkatan persen *grafting* yang tidak terlalu besar, hal ini disebabkan pada waktu reaksi yang cukup singkat, kurang memberikan keleluasaan terhadap radikal-radikal poli(AA) untuk memperpanjang rantai homopolimernya dan keleluasaan radikal OH dalam menginisiasi pembentukan situs aktif pada polimer induk PE, akibatnya rantai homopolimer poli(AA) yang terbentuk masih pendek dan jumlah situs aktif yang terdapat pada PE sedikit,

sehingga jumlah poli(AA) yang *tergrafting* pada polimer induk sangat sedikit. Selain itu, pendeknya rantai poli(AA) yang *tergrafting* pada PE juga menyebabkan rendahnya persen *grafting*.

Pada waktu reaksi 8 jam, terjadi peningkatan persen *grafting* yang signifikan, karena pada kondisi ini, waktu kontak yang diberikan cukup lama sehingga memberikan keleluasaan terhadap radikal poli(AA) untuk memperpanjang rantai homopolimernya (memicu pembentukan rantai panjang poli(AA)) serta keleluasaan terhadap pembentukan situs

aktif pada PE. Untuk itu, jumlah poli(AA) rantai panjang yang *tergrafting* pada PE semakin banyak. Sedangkan pada waktu 8-24 jam, kecepatan propagasi rantai poli(AA) menurun, hal ini dapat dilihat bahwa pada waktu reaksi ini, kurva yang terbentuk semakin datar bila dibandingkan dengan waktu reaksi sebelumnya. Ini menandakan bahwa jumlah situs aktif pada poli(AA) maupun PE sudah sedikit, dan pada akhirnya proses kopolimerisasi *grafting* mengalami terminasi.

Karakterisasi kopolimer PE-g-AA dengan FTIR

Untuk mengetahui terjadinya *grafting* pada film PE, dilakukan pengujian sifat terhadap serapan gelombang inframerah menggunakan FTIR. Terbentuknya kopolimer *grafting* PE-AA dapat dievaluasi dengan membandingkan spektra FTIR PE sebelum proses kopolimerisasi (Gambar 4.4) dengan spektra FTIR PE *tergrafting* AA (Gambar 4.5). Hasil analisis gugus fungsi spektra FTIR ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil analisis gugus fungsi PE murni dan PE *tergrafting* AA (PE-g-AA)

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	
	PE murni	PE-g-AA
C-H ulur metil	2924,09	2916,37
C-H ulur metilen	2854,65	2854,65
(-CH ₂ -) tekuk	1465,90	1465,90
CH ₃ tekuk	1373,32	1373,32
(-CH ₂ -) tekuk	725,23	725,23
C-O tekuk	-	1242,16
C=O ulur	-	1712,79
O-H ulur	-	2661,77

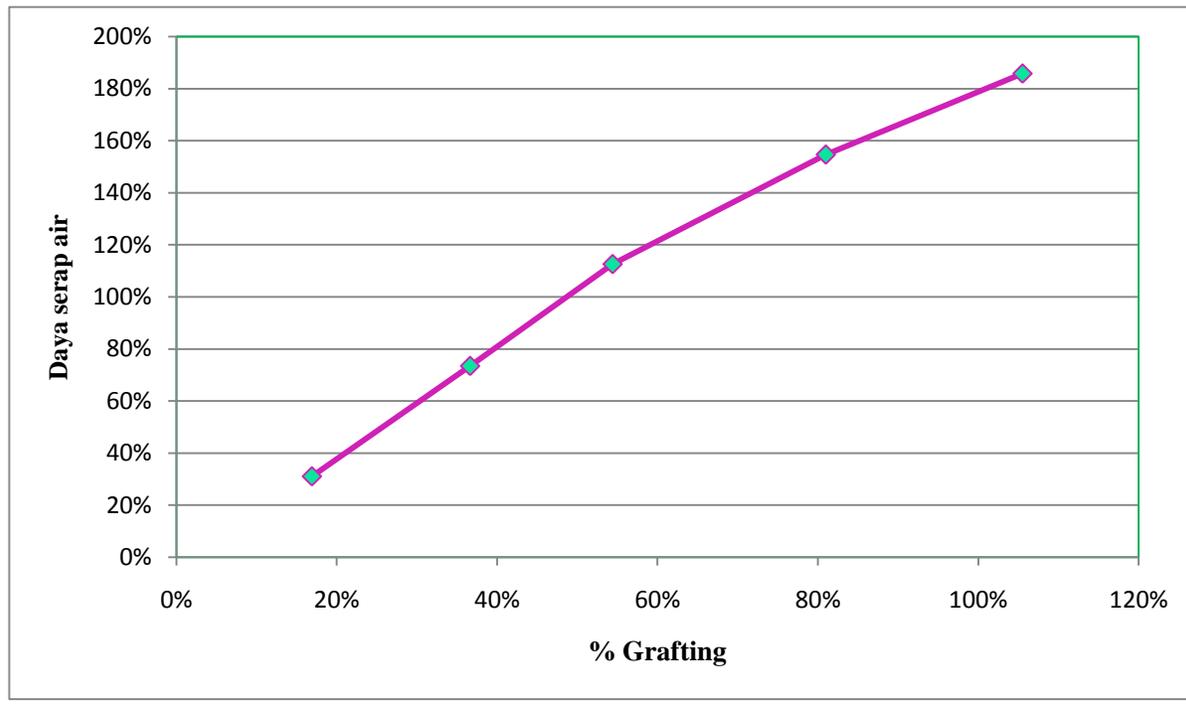
Berdasarkan Tabel 1, spektra film PE sebelum pencangkakan terlihat memiliki sedikit serapan. Hal ini mencerminkan struktur dasar polimer nonpolar yang sederhana dan linier. Pita serapan yang kuat pada film ini terlihat pada daerah 2924,09 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur gugus metil (-CH₃) dan pada daerah 2854,65 cm^{-1} yang merupakan vibrasi ulur gugus metilen (-CH₂-), sedangkan pada bilangan gelombang 1465,90 cm^{-1} dan 725,23 cm^{-1} merupakan vibrasi tekuk gugus metilen (-CH₂-). Selain itu, terlihat pula pita serapan vibrasi tekuk gugus metil pada bilangan gelombang 1373,32 cm^{-1} . Adanya puncak serapan vibrasi ulur metil disebabkan oleh struktur LDPE yang memiliki percabangan (Peacock, 2000).

Bila spektrum tersebut dibandingkan dengan film hasil *grafting*, maka terlihat adanya perbedaan yang mencolok pada spektrum serapannya. Munculnya pita-pita serapan yang baru (tambahan) dari gugus-gugus fungsi poli(asam akrilat) membuktikan bahwa AA telah

mengalami *grafting* pada film PE. Pada film hasil kopolimerisasi *grafting* muncul vibrasi ulur O-H yang melebar dari bilangan gelombang sekitar 3300 hingga 2661,77 cm^{-1} yang merupakan ciri pita serapan yang khas dari gugus karboksilat, serta vibrasi ulur C=O yang khas di daerah 1712,79 cm^{-1} dan vibrasi tekuk C-O pada bilangan gelombang 1242,16 cm^{-1} . Dari hasil ini disimpulkan bahwa asam akrilat telah *tergrafting* pada film PE.

Daya serap air kopolimer PE-g-AA

Kopolimerisasi *grafting* AA ke matrik film PE dapat mengubah permukaan film PE yang sebelumnya bersifat hidrofobik menjadi hidrofilik oleh adanya AA yang *tergrafting* pada film PE, sehingga memiliki kemampuan menyerap air. Daya serap air film PE *tergrafting* AA setelah direndam dalam akuades diperlihatkan pada Gambar 4, sebagai fungsi dari persen *grafting*.



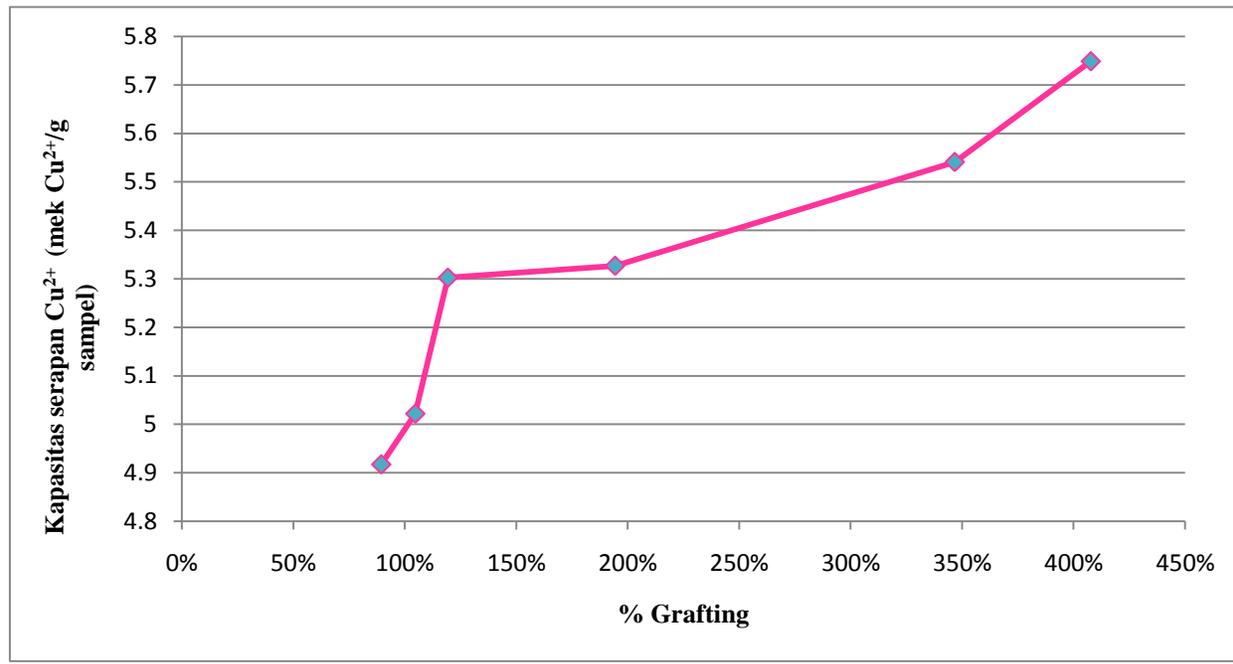
Gambar 4. Pengaruh persen *grafting* terhadap daya serap air

Berdasarkan Gambar 4 terlihat bahwa daya serap air film PE *tergrafting* AA meningkat dengan semakin meningkatnya jumlah AA yang *tergrafting* pada film PE. Hal ini berhubungan dengan struktur molekul dari gugus karboksilat yang terdapat pada film PE-g-AA. Gugus karboksil (R-COOH) yang berasal dari poli(asam akrilat) bertanggungjawab terhadap proses serapan air, hal ini disebabkan gugus karboksil memiliki kemampuan untuk mengikat molekul air dengan membentuk ikatan hidrogen antara gugus karboksil dengan molekul air. Semakin banyak gugus karboksil (R-COOH) yang terikat pada film, maka semakin banyak pula ikatan

hidrogen yang terbentuk, sehingga air yang terserap semakin banyak.

Kapasitas pertukaran ion Cu^{2+}

Pengujian pertukaran ion Cu^{2+} dilakukan pada film PE-g-AA dengan berbagai persen *grafting* pada pH 4. Pada penelitian ini, mula-mula film PE-g-AA dimasukan ke dalam larutan Cu^{2+} dengan konsentrasi 400 ppm, beberapa saat setelah reaksi berlangsung, film PE-g-AA yang berwarna keputihan berubah warna menjadi biru, hal ini membuktikan bahwa film PE-g-AA telah menyerap ion Cu^{2+} .



Gambar 5. Pengaruh persen *grafting* terhadap serapan Cu²⁺

Berdasarkan Gambar 5, kapasitas pertukaran ion Cu²⁺ meningkat dengan bertambahnya persen *grafting*. Serapan membran PE-g-AA terhadap ion Cu²⁺ yang sangat besar disebabkan oleh kemampuan dari gugus-gugus karboksil yang terdapat pada AA yang mampu membentuk kompleks kelat yang stabil dengan ion Cu²⁺, selain itu didukung oleh besarnya ukuran pori membran akibat pembengkakan oleh adanya molekul air yang terserap, sehingga memudahkan ion Cu²⁺ untuk masuk ke dalam pori-pori membran tersebut.

Grafik antara serapan air dengan serapan ion Cu²⁺ memiliki korelasi yang positif. Semakin banyak gugus karboksil yang terikat pada film PE, maka jumlah molekul air yang terikat juga semakin banyak sehingga akan mempermudah membran untuk mentransfer proton H⁺ dari gugus karboksil (R-COOH) ke dalam larutan, sehingga ion Cu²⁺ dapat menggantikan kedudukan proton H⁺ dengan pembentukan kompleks kelat antara ligand-ligand (COO⁻) dengan atom pusat logam Cu.

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

1. Berdasarkan karakterisasi menggunakan FTIR dan uji serapan air menunjukkan bahwa gugus karboksilat telah terikat pada film PE dan telah mengubah permukaan film PE yang semula bersifat hidrofobik menjadi hidrofilik tanpa merusak struktur dasar film PE.
2. Kondisi optimum pembuatan membran penukar kation melalui kopolimerisasi *grafting* AA pada film PE diperoleh pada konsentrasi monomer AA 15%, volume H₂O₂ 30% sebanyak 0,2 mL, dan waktu pencangkakan selama 8 jam.
3. Potensi aplikasi film PE ter*grafting* AA seperti daya serap air dan reaktivitas terhadap ion logam, sangat bergantung pada jumlah AA yang ter*grafting*, yakni dengan bertambahnya jumlah AA yang ter*grafting* pada film PE akan

meningkatkan daya serap air dan kapasitas pertukaran ion tembaga (Cu^{2+}).

Saran

1. Perlu dilakukan karakterisasi lebih lanjut terhadap membran penukar kation yang dihasilkan seperti sifat mekanik, sifat termal, dan kristalinitas.
2. Perlu dilakukan uji selektivitas dan uji penukar kation kopolimer PE-g-AA terhadap reaktifitas logam lain.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis sampaikan kepada semua pihak yang telah membantu sehingga tulisan ini dapat terselesaikan

DAFTAR PUSTAKA

- Answers, 2009, Polyethylene, <http://www.answers.com/topic/polyethylene>, 3 Oktober 2010
- Bromberg, L. and Hatton T. A., Interactions of Polyether-Modified Poly (Acrylic Acid) Microgels with Anticancer Drugs, *Thesis*, Massachusetts Institute of Technology
- Choi, S. H., Hwang, Y. M., and Ryoo, J. J., 2003, Surface Grafting of Glycidyl Methacrylate on Silica Gel and Polyethylene Beads, *J. Electrophoresis.*, 24 : 3181-2186
- Christina M. P., Yohan, dan Kundari N. A., 2008, Studi Pendahuluan Preparasi Membran untuk Sel Bahan Bakar Membran Elektrolit Polimer, *Jurnal FN.*, 2 (2) : 1978-8738
- Cowd, M. A., 1982, *Kimia Polimer*, 9th ed, a.b. Firman, Harry, ITB, Bandung
- Dyer D. J., 2006, Photoinitiated Synthesis of Grafted Polymers, *Adv Polym Sci.*, 197 : 47-65
- Fessenden, R. J. and Fessenden, J. S., 1994, *Kimia Organik*, 4th ed., a.b Pudjatkama, H., Erlangga, Jakarta
- Firdaus, F. dan Anwar, C., 2004, Potensi Limbah Padat-cair Industri Tepung Tapioka sebagai Bahan Baku Film Plastik Biodegradabel, *Jurnal LOGIKA*, 1 (2) : 1410-2315
- Giwangkara S, E. G., 2008, Spektrofotometer Infra Merah Transformasi Fourier (FTIR), http://id.wikipedia.org/wiki/Spektrofotometer_FTIR, 2 febuari 2010
- Hendri, J., Ginting I., dan Laila A., 2008, Studi Pengikatan Kitosan pada Polietilen Tergrafting Asam Akrilat yang Diperoleh dengan Radiasi Gamma, *Prosiding: Seminar Nasional Sains dan Teknologi-II-2008*, Universitas Lampung, Lampung, 17-18 November 2008
- Huling, S. G. and Pivetz, B. E., 2006, In-Situ Chemical oxidation, <http://www.kaskus.us/showthread.php?t=2832914>, 2 Februari 2010
- Kalambur, S. and Rizvi, S.S.H., 2006, An Overview of Starch-Based Plastic Blends from Reactive Extrusion, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 22 (1) : 39-58
- Kurniadi, T., 2010, Kopolimerisasi Grafting Monomer Asam Akrilat Pada Onggok Singkong Dan Karakteristiknya, *Tesis*, Institut Pertanian Bogor, Bogor
- Lanthong, P., Nuisin, R., and Kiatkamjornwong, S., 2006, Graft Copolymerization, Characterization, and Degradation of Cassava Starch-g-acrylamide/itaconic Acid Superabsorbents, *Journal of Carbohydrate Polymers*, 66 (2006) : 229-245
- Mosses, R., 2004, Water Tech, <http://www.google.co.id/#hl=id&biw=922&bih=314&q=water+tech%2C+>

- [role+of+weak+acid+cation&aq=f&aqi=&aql=&oq=&gs_rfai=&fp=4ba4fd3435162061](http://nuphynoto.blogspot.com/2009/06/01_archive.html), 15 Oktober 2010
- Nuphy, 2009, Reagen Fenton, http://nuphynoto.blogspot.com/2009/06/01_archive.html, 11 januari 2010
- Peacock, A. J., 2000, *Handbook of Polyethylene. Structures, Properties, and Applications*, Marcel Dekker, Inc
- Sarac, A. S., 1999, Redox Polymerization, *Journal of Progress in Polymer Science*, 24 (1999) : 1149-1204
- Sastrohamidjojo, H., 1990, *Spektroskopi Inframerah*, Liberty, Yogyakarta
- Song Y. W., Do H. S., Joo H. S., Lim D. H., Kim S., and Kim H. J., 2006, Effect of Grafting of Acrylic Acid onto a PET Film Surfaces by UV Irradiation on The Adhesion of PSAs, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 20 (12) : 1357-1365
- Stevens, Malcolm P., 1975, *Kimia Polimer*, 26th ed., a.b. Sopyan, Iis, Pradnya Paramita, Jakarta
- Utari, S. M., Darni, Y., dan Utami, H., 2008, Pemanfaatan Agar-Agar *Gracilaria coronopifolia* dan Kitosan untuk Pembuatan Plastik Biodegradabel dengan Gliserol sebagai *Plasticizer*, *Prosiding: Seminar Nasional Sains dan Teknologi-II-2008*, Universitas Lampung, Lampung, 17-18 November 2008
- Wikipedia, Okt. 22, 2010, Acrylic Acid, http://en.wikipedia.org/wiki/Acrylic_acid, 2 November 2010
- Yohan, Nur R., Hendrajaya R., dan Siradj E. S., 2006, Sintesis Kopolimer Tercangkok Asam Akrilat pada Film LLDPE, *Jurnal Kimia Indonesia*, 1 (1) : 32-38
- Zhang, Y., 2009, Preparation of Copolymers of Acrylic Acid and Acrylamide for Copper (II) Capture from Aqueous Solutions, *Thesis*, Univeristy of Waterloo, Ontario, Canada
- Zheng, P. Z., Wang, Z. P., Bao, Z., and Yan, G., 2003, The Application of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Fiber Grafted Acrylic Acid as a Cation Exchanger for Removing Cu^{2+} , *J.Chinese Chemical Letters*, 14 (6) : 609-610