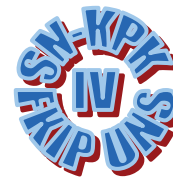


MAKALAH PENDAMPING : PARALEL B



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA IV
"Peran Riset dan Pembelajaran Kimia dalam Peningkatan Kompetensi Profesional"
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS
Surakarta, 31 Maret 2012



INTERKALASI KITOSAN-VANILIN DALAM MONTMORILONIT

Nurul Alfiah F^{1*}, Edi Pramono¹, Candra Purnawan¹

¹Kelompok Penelitian Material Organik Sub Divisi Kimia Polimer Jurusan Kimia, FMIPA, UNS, Surakarta, Indonesia

*Korespondensi: alviahfajri@gmail.com

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan membuat polimer elektrolit dengan melakukan modifikasi kitosan menjadi kitosan vanilin yang diinterkalasikan ke dalam montmorilonit (KVMmt) untuk meningkatkan kapasitas penukar kation dan stabilitas termal. Proses interkalasi dilakukan dengan menambahkan resin kitosan-vanilin (KV) ke dalam montmorilonit yang sebelumnya telah dikembangkan dalam larutan asam asetat 1% (w/w). Hasil proses interkalasi dikarakterisasi dengan spektrum infra merah (FTIR), *Xray Diffraction* (XRD), analisis termal, penentuan berat molekul serta penentuan kapasitas penukar kation (KPK). Dari analisa FTIR didapatkan serapan gugus fungsi dari montmorilonit dalam kitosan vanilin. Kapasitas penukar kation meningkat dengan adanya penambahan montmorilonit pada resin kitosan-vanilin. Pada analisis XRD, menunjukkan bahwa sistem interkalasi KVMmt tidak terjadi dengan sempurna sehingga berpengaruh kepada hasil analisis termal dimana peningkatan stabilitas termal yang tidak terlalu signifikan antara KV sebelum dan sesudah interkalasi.

Kata kunci : *interkalasi, kitosan, vanilin, montmorilonit, polimer elektrolit*

PENDAHULUAN

Sel bahan bakar merupakan salah satu energi alternatif dalam mengatasi permasalahan krisis energi di dunia. Salah satu komponen utama dalam sel bahan bakar adalah membran polimer elektrolit. Pencarian material baru yang memiliki sifat termal dan penghantar proton yang baik terus dilakukan untuk mendapatkan kinerja yang tinggi pada sel bahan bakar. Material yang cukup mempunyai kemampuan untuk dikembangkan sebagai membran polimer elektrolit adalah polimer berbasis hidrokarbon.

Polimer alam berbasis hidrokarbon memiliki stabilitas termal cukup tinggi serta membran polimer elektrolit berbasis polimer hidrokarbon lebih cepat dalam transfer proton daripada membran yang berbasis polimer asam perfluorosulfat [1]. Salah satu polimer hidrokarbon yang saat ini banyak menarik perhatian adalah kitosan. Polimer alam berbasis hidrokarbon seperti kitosan memiliki stabilitas termal cukup tinggi namun memiliki kapasitas penukar kation (KPK) yang sangat rendah. Kitosan mudah

dimodifikasi gugus kimianya. Salah satu modifikasi kitosan yang pernah dilakukan adalah modifikasi kitosan dengan vanilin.

Modifikasi kitosan dengan vanilin menghasilkan derivat kitosan-vanilin (KV) dengan gugus fenol pada rantai sampingnya. Adanya gugus fenol pada rantai samping kitosan menyebabkan polimer kitosan-vanilin mudah melepaskan ion H⁺ sehingga mempunyai muatan negatif pada ujung-ujung fenolnya. Kemudahan melepaskan ion H⁺ inilah yang menyebabkan KV memiliki potensi sebagai polimer elektrolit [2]. Stabilitas termal kitosan-vanilin dapat ditingkatkan dengan penambahan oksida. Oksida dengan karakteristik bermuatan negatif pada strukturnya akan memberikan nilai lebih pada kapasitas penukar kation polimer sehingga kinerja polimer dalam proses transfer proton akan lebih baik dari polimer KV sebelumnya. Oksida yang memiliki karakteristik tersebut salah satunya adalah lempung [3].

Mineral lempung merupakan salah satu kekayaan alam Indonesia yang berlimpah dan belum dimanfaatkan secara

optimal[4]. Lempung alam Indonesia didominasi oleh bentonit. Bentonit merupakan salah satu jenis lempung yang banyak mengandung mineral montmorilonit (lebih dari 85%), dengan rumus kimia $[(OH)_4Si_8Al_4O_{20}nH_2O]$.

Montmorillonit merupakan mineral lempung berstruktur lapis dengan tipe 2:1. Jenis mineral ini memiliki kapasitas penukar ion yang tinggi sehingga mampu untuk mengakomodasi kation dalam antar lapisnya dalam jumlah besar. Selain itu, montmorilonit mempunyai kemampuan untuk mengembang (*swelling*) sehingga dapat dilakukan proses penyisipan atau interkalasi molekul yang lebih besar diantara lapisan (*layer*) montmorilonit. Interkalsi kitosan ke dalam lapisan montmorilonit mampu meningkatkan stabilitas termalnya. Interkalasi KV ke dalam lapisan montmorilonit diharapkan dapat meningkatkan stabilitas termal dan KPK KV.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan adalah kitosan berasal dari Bratachem dengan derajat deasetilasi sebesar 82%. Lempung berasal dari Kecamatan Wonosegoro, Boyolali. Vanilin (Merck), Piperidin, CH_3COOH (Merck), $NaOH$ (Merck), $NaCl$ (Merck), HCl (Merck), Etanol (Merck).

Isolasi Montmorilonit dari lempung

Lempung dilarutkan dalam 2 L aquades kemudian disaring menggunakan kain. Filtrat diambil dan dikeringkan dibawah sinar matahari. Pengeringan selanjutnya menggunakan oven pada suhu $120^\circ C$ hingga kering kemudian dihaluskan dan di ayak 150 mesh sehingga montmorilonit yang didapat dikarakterisasi.

Pembuatan Kitosan-vanilin (KV)

Sebanyak 3,5 g vanilin dilarutkan dalam 15 mL etanol absolut. Kemudian ditambahkan 1,25 g kitosan (perbandingan kitosan : vanilin = 1 : 2,8) dengan pengadukan dan ditambahkan 2 tetes larutan piperidin kedalam larutan yang berfungsi sebagai katalis. Pengadukan dilakukan selama 48 jam pada suhu ruang. Proses dilanjutkan dengan pengadukan pada suhu $80^\circ C$ selama 72 jam. Setelah itu, campuran disaring kemudian endapan dicuci dengan etanol sampai bersih. Kitosan-vanilin yang diperoleh dioven pada suhu $60^\circ C$ sampai kering.

Interkalasi KV dalam Montmorilonit

Sebanyak 0,125 g montmorilonit ditambahkan kedalam 49,25 g asam asetat kemudian diaduk selama 12 jam menggunakan magnetik stirer. Setelah itu, 0,375 g kitosan-vanilin ditambahkan kedalam campuran sehingga berat total campuran 50 g. Campuran kemudian diaduk selama 12 jam pada temperatur kamar. Campuran dioven pada suhu $60^\circ C$.

Karakterisasi

Analisisstruktur

Analisa spektra (transmisi) fourier transform infrared (FTIR) diperoleh dari pengukuran menggunakan alat IRPrestige-21 SHIMADZU dengan range bilangan gelombang dari $4000-370\text{ cm}^{-1}$ dengan resolusi 4 cm^{-1} . Analisa kristalinitas diperoleh dari pengukuran difraksi sinar X menggunakan XRD-600 SHIMADZU dengan radiasi dari $K\alpha\text{ Cu}$, voltage 40 kV yang dilakukan dilakukan pada range $2\theta\ 3^\circ - 70^\circ$.

Beratmolekul

Hasil sintesis KV dibuat dalam beberapa konsentrasi dengan melarutkan KV dalam asam asetat. Larutan KV tersebut dihitung waktu alirnya dengan alat Viskometri Ostwald.

KPK (Kapasitas Penukar Kation)

Hasil interkalasi dimasukan erlenmeyer dan ditambahkan 50 mL akuades kemudian dioven pada suhu $60^\circ C$ selama satu jam. Hasil oven ditambahkan 50 mL larutan $NaCl\ 1\ M$ dan didiamkan semalam. Larutan kemudian diambil 10 mL dan dititrasi dengan larutan $NaOH\ 0,005\ M$. Penentuan nilai KPK menggunakan persamaan:

$$KPK = \frac{V_{NaOH} \times M_{NaOH}}{\text{beratsampel}}$$

Analisa Termal

Stabilitas termal dianalisa menggunakan alat Linseis STA PT-1600. Pemanasan dilakukan pada suhu $30-700^\circ C$ dengan kecepatan pemanasan $20^\circ C$ per menit pada atmosfer udara.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis kitosan vanillin

Pada penelitian ini, kitosan direaksikan dengan vanilin untuk menghasilkan senyawa turunan kitosan, yaitu kitosan vanilin. Kitosan yang memiliki gugus amino dan hidroksil mengakibatkan kitosan mudah bereaksi dengan senyawa yang lain.

Gambar 1 menunjukkan adanya gugus amino (-NH₂) yang dimiliki oleh kitosan bereaksi dengan gugus C=O pada vanillin sehingga membentuk suatu imina (C=N). Pemoifikasi kitosan dengan vanilin akan mengakibatkan senyawa yang terbentuk memiliki muatan yang berasal dari vanillin. Vanilin mengandung gugus fenol yang bersifat asam akan mengakibatkan polimer mudah untuk melepas ion H⁺. Kemampuan inilah yang menyebabkan kitosan vanillin mampu dijadikan sebagai agen penukar kation.

Penentuan berat molekul kitosan vanillin (KV)

Gambar2 menunjukkan peningkatan konsentrasi KV akan memperbesar harga viskositas. Penentuan berat molekul rata-rata kitosan dan KV berdasarkan viskositas ditentukan dengan menggunakan persamaan Mark-Houwink sebagai berikut :

$$[\eta] = K_m (MW)^a$$

Berdasarkan penelitian diperoleh nilai K_m dan a untuk kitosan secara berturut-turut adalah 1,19 x 10⁻³ dan 0,59 [5] maka dari grafik diatas diperoleh nilai berat molekul rata-rata (Mw) KV sebesar 1,9 x 10⁴ kDa. Harga ini menunjukkan bahwa KV memiliki berat molekul yang cukup besar sehingga dapat dikatakan rantai polimer KV panjang dan struktur molekulnya cukup padat (*bulky*).

Analisa gugus fungsi

Spektra IR (Gambar 3) menunjukkan bahwa pada kitosan vanilin terdapat serapan daerah sekitar 1640 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus C=N (imina) dan juga rentangan C=C aromatis dan rentangan C-OH fenol secara berturut-turut pada 1517 dan 1288 cm⁻¹. Pada montmorilonit menunjukkan serapan khas vibrasi Si-O stretching disekitar 1043 cm⁻¹ serta serapan Al-OH dan Mg-Al-OH terlihat pada serapan lemah di sekitar 918 dan 883 cm⁻¹ [2,4]. Daerah serapan khas dari keduanya muncul pada spektra IR KVMmt. Hal ini menunjukkan terjadinya interaksi antara KV dengan Mmt.

Analisa XRD

Gambar 4 menunjukkan pola XRD dari kitosan-vanilin (KV), Montmorilonit (Mmt), dan kitosan-vanilin-montmorilonit (KV-Mmt). Difraktogram kitosan vanillin menunjukkan puncak tinggi yang terlihat pada kisaran 2θ pada 20°. Pada montmorilonit terlihat adanya dua puncak dominan dimana puncak 2θ pada 27° dan

juga puncak lainnya pada 2θ pada 2°. Setelah proses interkalasi, puncak KV dan mmt masih muncul dan tidak terjadi pergeseran, hal ini menunjukkan bahwa interkalasi KV dalam Mmt terjadi secara tidak sempurna. Hasil interkalasi tidak sempurna ini disebabkan karena KV memiliki berat molekul rata-rata (Mw) yang cukup tinggi. Molekul yang besar serta rantai polimer yang panjang dari KV menyebabkan KV tidak dapat masuk ke dalam layer montmorilonit. Kitosan vanilin (KV) hanya menyelubungi permukaan montmorilonit. Apabila terjadi interkalasi, peningkatan harga *basal spacing* *d*₀₀₁ lempung ditandai dengan pergeseran puncak difraktogram ke arah 2θ yang lebih kecil [6-8].

Analisis kapasitas penukar kation (KPK)

Tabel 1 menjelaskan bahwa material awal berupa kitosan tidak mempunyai KPK. Gugus vanillin mampu melepas kation H⁺ sehingga dapat menginisiasi proses penukar kationnya. Pada montmorilonit (Mmt) mempunyai harga KPK yang cukup tinggi sebesar 2,13 mmeq/g sehingga mempunyai potensi sebagai agen penukar kation yang baik. Oleh karena itu, saat terjadi interkalasi harga KPK semakin meningkat sebesar 2,4 mmeq/g. Hal ini membuktikan bahwa adanya montmorilonit (Mmt) dapat meningkatkan sifat kapasitas penukar kation.

Analisa thermal

Data termogram (Gambar 5) menunjukkan daerah perubahan pertama, suhu sekitar 100°C kurva TGA yang menunjukkan proses hilangnya air pada kitosan (K), kitosan-vanilin (KV), dan kitosan-vanilin-Mmt (KVMmt). Pada kitosan vanilin (KV) kemiringan kurva lebih kecil dibandingkan kitosan. Perbedaan kemiringan menandakan banyaknya air yang terhidrat dalam KV lebih sedikit. Degradasi pertama antara 250-325°C untuk kitosan dan 250°-300°C untuk kitosan-vanilin kemungkinan menunjukkan hilangnya gugus asetil dari kitin dan gugus amino yang tidak terderivatisasi [2]. Hasil termogram KV Mmt menghasilkan stabilitas termal yang tidak jauh berbeda dengan KV. Hasil interkalasi yang tidak sempurna inilah menunjukkan hanya komponen KV yang terdegradasi sehingga adanya penambahan montmorilonit tidak berpengaruh pada perubahan stabilitas termal KV Mmt.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini telah dibuat hasil interkalasi kitosan vanilin ke dalam montmorilonit (KVMmt). Hasil analisis gugus fungsi dengan menggunakan FTIR menunjukkan adanya serapan gugus fungsi dari montmorilonit dalam kitosan vanilin. Penambahan montmorilonit dapat meningkatkan kapasitas penukar kation (KPK) cukup tinggi sebesar 2,4 mmeq/g. Pada analisis XRD, menunjukkan bahwa sistem interkalasi KVMmt tidak terjadi dengan sempurna sehingga berpengaruh kepada peningkatan stabilitas termal yang tidak terlalu signifikan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada DIKTI yang telah mendanai penelitian ini melalui program PKM (Program Kreativitas Mahasiswa) dan Universitas Sebelas Maret.

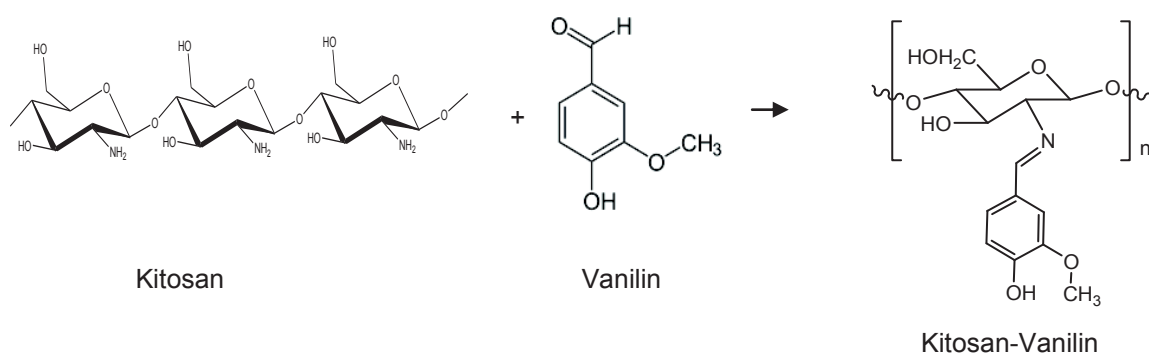
DAFTAR RUJUKAN

- [1] Wald, M.L., 2004, *Membrane Breakthrough for Fuel Cells*, The New York Times.
- [2] Wiyarsi, A., 2008, *Sintesis derivat kitosan vanilin dan aplikasinya sebagai agen anti bakteri pada kain katun*, Universitas Gajah Mada, Yogyakarta.
- [3] Tan, Wei; Zhang, Yihe; Szeto, Yau-shan; and Liao, Libing, 2007, *A Novel*

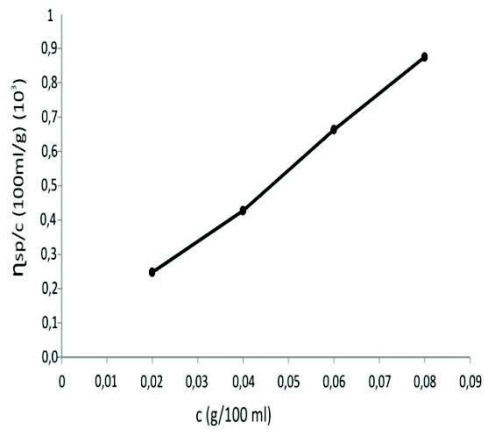
Method To Prepare Chitosan/Montmorillonite Nanocomposites In The Presence Of Hydroxy-Aluminum Oligomeric Cations, Composite Science and Technology. 68, 2917-2921

- [4] Sudrajat, A., dan Apandi, T.T. 1989. *Perkembangan Pemasokan dan Permintaan Bentonit Indonesia 1978-1988*. Direktorat Jenderal Pertambangan Umum, Pusat Pengembangan Teknologi Mineral, Bandung
- [5] Yomota C. 1993. Determination of the viscometric constants for chitosan and the application of universal calibration procedure in its gel permeation chromatography. *Colloid Polymer Science* 271: 76-82
- [6] Wijaya, K., 1993, *The Preparation of Pillared Saponite-Salicydeneaniline Intercalation Compounds and Their Photo-Functional Properties*, Thesis, Waseda University, Tokyo
- [7] Ahmad, M.B., Hoidy, W.H., Ibrahim, N.A.B., Jaffar, E.A., 2009, Modification of montmorillonit by new surfactants, *J. Eng. Applied Sci.*, 4, 3.
- [8] Mekhamer, W.K., 2011, Energy storage through adsorption and desorption of water vapour in raw Saudi bentonite, *Arabian J. Chem.*,

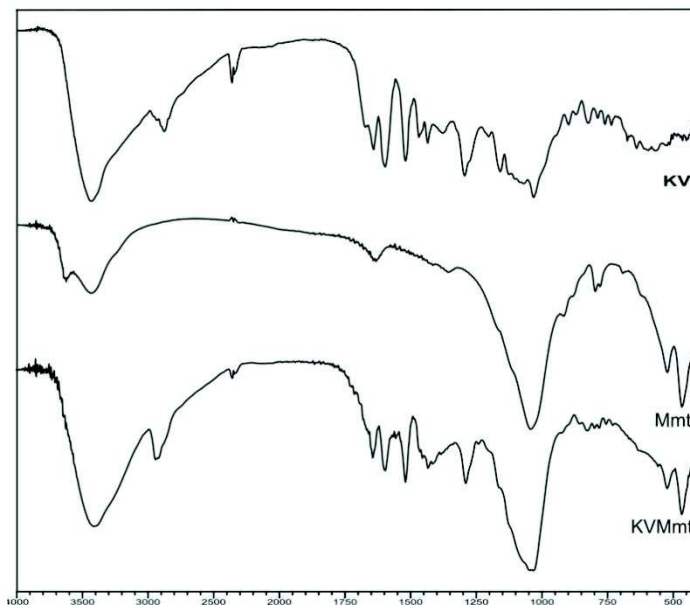
LAMPIRAN



Gambar 5. Reaksi pembentukan kitosan vanilin



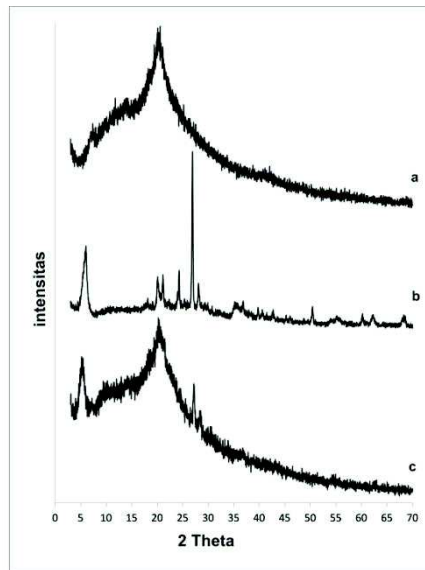
Gambar6.Grafikviskositas KV



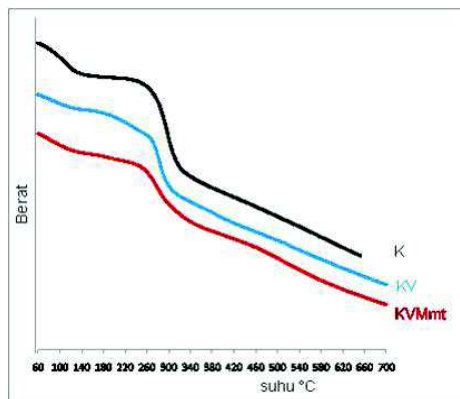
Gambar7.Spektra IR darikitosan vanillin (KV), Montmorilonit (Mmt), Interkalasikitosan vanillin montmorilonit (KVMmt)

Nama Bahan	KPK (mmeq/g)
Kitosan	0,00
KV	2,36
Mmt	2,13
KVMmt 0,125	2,4

Tabel2.Nilaikapasitaspenukarkation (KPK) setiap material



Gambar8.DifraktogramKV (a), Montmorilonit (b), KVMmt (c)



Gambar9.Termogramdarikitosan (K), kitosan vanillin (KV), interkalasikitosan vanillin montmorilonit (KVMmt)

Tanya Jawab :

Nama Penanya : Eli Rohaeti

Pertanyaan :

Pelarut yang digunakan apa?

Jawaban :

Pelarut yang digunakan untuk sistem viskositas yaitu asam asetat.