
Pengembangan Metode DGT (*Diffusive Gradient In Thin Film*) dengan *Binding Gel Fe-Al-Oksida dan Pengikat Silang N,N'- Methylenabisacrylamide* untuk Penyerapan Fosfat dalam Air

Asep Saefumillah, Ratsania Rahmaniarti H

Departemen Kimia, FMIPA, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia.

Email: asep.saefumillah@gmail.com

Received: January 2015; Revised: February 2015; Accepted: May 2015; Available Online: August 2016

Abstrak

Konsentrasi fosfat yang tinggi di perairan dapat memicu terjadinya eutrofikasi yang mengarah pada pertumbuhan alga yang tidak terkendali (algae blooming). Hal tersebut mendasari perlunya penentuan konsentrasi fosfat di lingkungan akuatik. Namun, konsentrasi fosfat dapat berubah saat penyimpanan sampel sehingga analisis yang akurat sulit dicapai kecuali dilakukan secara in-situ. DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*) merupakan metode pengukuran in-situ yang dikembangkan untuk pengukuran fosfat dan logam. Pada penelitian ini digunakan Fe-Al-Oksida sebagai binding gel yang diharapkan mampu mengikat fosfat dengan kapasitas yang lebih besar dibandingkan dengan ferrihidrit. N,N'-methylenebisacrylamide digunakan sebagai pengikat silang pengganti DGT Crosslinker yang komersial karena harga yang lebih murah dan selektif terhadap molekul kecil. DGT Ferrihidrit dan DGT Fe-Al-Oksida diuji dengan sejumlah variasi konsentrasi, pH, dan waktu kontak. Pada kedua metode DGT didapat bahwa pH yang baik untuk pengukuran fosfat dilakukan pada pH 3. Kapasitas binding gel Fe-Al-Oksida diketahui lebih tinggi dibanding binding gel ferrihidrit dengan hasil $C_{DGT\text{ Ferrihidrit}} : C_{awal}$ adalah 76% dan $C_{DGT\text{ Fe-Al-Oksida}} : C_{awal}$ adalah 82%.

Kata Kunci: DGT, ferrihidrit, Fe-Al-Oksida, N,N'-methylenebisacrylamide, fosfat.

Abstract

High concentration of phosphates in the water can lead to eutrophication which leads to uncontrolled growth of algae (algae blooming). It underlies the need for determining the concentration of phosphate in the aquatic environment. However, the concentration of phosphate may change during storage of samples so that an accurate analysis difficult to achieve unless carried out in-situ. DGT (*Diffusive Gradient in Thin Films*) is an in-situ measurement method developed for measuring phosphate and metal. In this study the use of Fe-Al-Oxide as a binding gel that is expected to bind phosphate with a capacity greater than ferrihydrite. N, N'-methylenebisacrylamide is used as a substitute for commercial DGT Crosslinker as crosslinking for a cheaper price and selective for small molecule. Ferrihydrite-DGT and Fe-Al-Oxide-DGT are tested with a variety of concentrations, pH, and contact time. In both methods DGT found that the pH for phosphate measurements performed at pH 3. Capacity of Fe-Al-Oxide binding gel known to be higher than the ferrihydrite binding gel with result $C_{ferrihydrite-DGT} : C_{start}$ is 76% and $C_{Fe-Al-Oxide-DGT} : C_{start}$ is 82%

Keywords : DGT, ferrihydrite, Fe-Al-Oxide, phosphate, N,N'-methylenebisacrylamide.

DOI : <http://dx.doi.org/10.15408/jkv.v0i0.3597>.

1. PENDAHULUAN

Fosfor merupakan komponen esensial pada membran sel, asam nukleat (DNA dan RNA), dan transfer energi (ATP). Fosfor di

lingkungan sering ditemukan dalam bentuk fosfat. Siklus biogeokimia menempatkan fosfat sebagai faktor penting dan sering menjadi nutrisi pembatas di ekosistem perairan air tawar maupun air laut (Reddy *et al.*, 1999).

Bertambahnya konsentrasi fosfat dalam badan air buangnya dapat memicu eutrofikasi. Eutrofikasi merupakan fenomena tingginya kadar fosfat (nutrien pembatas) dalam sistem akuatik yang dapat mengarah pada pertumbuhan alga yang tidak terkendali (*algae blooming*). Oleh karena itu, pengukuran konsentrasi fosfat penting dilakukan. Pada tahun 1993, Hao Zhang dan Bill Davison menemukan metode analisis dengan menggunakan DGT (*Diffusive Gradient in Thin Film*). Teknik DGT ditetapkan sebagai teknik *in-situ* yang sangat baik dan metode *passive sampling* yang sesuai untuk mengukur spesi labil yang terakumulasi di lingkungan akuatik.

Teknik DGT dapat mengakumulasi analit pada *binding agent* setelah melewati lapisan hidrogel. Akumulasi terjadi saat pengontakan dengan analit. Analit yang telah terakumulasi dielusi dan ditentukan kadarnya dengan menggunakan instrumen. Kapasitas DGT dapat ditentukan dengan menggunakan persamaan yang diturunkan dari Hukum Pertama Fick (Zhang dan Davison, 1993; Davison dan Zhang, 1994).

$$C_{DGT} = \frac{M\Delta g}{DtA} \quad (1)$$

M adalah massa fosfat yang terikat ke *binding gel* (μg), Δg adalah ketebalan *diffusive gel* (cm), D adalah koefisien difusi (cm^2s^{-1}), t adalah waktu pengontakan (s), dan A adalah luas permukaan yang kontak dengan larutan (cm^2).

Pengukuran fosfat dengan teknik DGT biasa dilakukan dengan menggunakan ferrihidrit sebagai *binding agent*. Namun, ferrihidrit mudah diganggu oleh anion lain (Zhang *et al.*, 1998; Ding *et al.*, 2010). Pada penelitian ini telah digunakan teknik DGT untuk pengukuran fosfat dengan Fe-Al-Oksida sebagai *binding gel* dan pengikatsilang yang digunakan adalah *N,N'*-methylenebisacrylamide. Teknik DGT merupakan teknik yang dapat mengestimasi availabilitas senyawa fosfat bagi biota. pengembangan Fe-Al-Oksida sebagai *binding gel* dan pengikatsilang tersebut diharapkan

dapat meningkatkan penyerapan fosfat di banding binding agent ferrihidrit.

2. METODE PENELITIAN

Preparasi *N,N'*-methylenebisacrylamide

2 gram *N,N'*-methylenebisacrylamide dilarutkan dengan metanol:air (1:9) pada labu ukur 100 mL kemudian disonikasi selama ± 30 menit.

Preparasi Ferrihidrit

Larutan Fe^{3+} 0,1 M ditambahkan NaOH 1 M sambil diaduk dan pH dipastikan tidak lebih dari 7. Air yang ada di permukaan dipindahkan dengan menggunakan pipet. Endapan dicuci dua hingga tiga kali dan disimpan dalam kondisi gelap pada suhu 4°C .

Preparasi Fe-Al-Oksida

Sebanyak 9.37 gram kitosan dilarutkan dalam 300 mL CH_3COOH 5% (v/v). 50 mL larutan Al^{3+} 0.1 M dan 50 mL larutan Fe^{3+} 0.1 M ditambahkan ke dalam larutan kitosan. Larutan ini diteteskan ke dalam NH_4OH 25% sambil diaduk dengan *stirrer*. Gel yang terbentuk didiamkan selama 96 jam dan dikalsinasi pada suhu 550°C selama 2 jam.

Pembuatan *Diffusive Gel*

Pembuatan *diffusive gel* didasarkan pada prosedur Hao Zhang (1999) [8]. *Diffusive gel* ini dibuat dengan menambahkan Akrlamida, aquademineralisasi, *N,N'*-Methylenebisacrylamide 2%. Selanjutnya ditambahkan dengan Ammonium persulfat dan tetramethylethylenediamine (TEMED) dalam wadah, dan diaduk sampai homogen ($\pm 15-20$ detik). Dengan segera larutan dipipet ke dalam cetakan kaca yang telah dibersihkan dengan HNO_3 . Larutan yang telah dimasukkan dalam cetakan kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu $42-45^\circ\text{C}$ sampai satu jam hingga terbentuk gel (tidak cair). Gel yang telah terbentuk dicuci dengan aquademineralisasi kemudian direndam selama 24 jam untuk hidrasi dan diganti airnya 3-4 kali. Gel kemudian disimpan dalam NaNO_3 0.01 M hingga akan digunakan.

Pembuatan *Binding Gel*.

Untuk pembuatan gel ferrihidrit, ferrihidrit ditambahkan Akrlamida, aquademineralisasi, *N,N'*-Methylenebisacrylamide 2%. Selanjutnya

ditambahkan dengan Ammonium persulfat dan TEMED dalam wadah, dan diaduk sampai homogen ($\pm 15-20$ detik). Dengan segera larutan dipipet ke dalam cetakan kaca yang telah dibersihkan dengan HNO_3 . Larutan yang telah dimasukkan dalam cetakan kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu $42-45^\circ\text{C}$ sampai satu jam hingga terbentuk gel (tidak cair). Gel yang telah terbentuk dicuci dengan aquademineralisasi kemudian direndam selama 24 jam untuk hidrasi dan diganti airnya 3-4 kali. Gel kemudian disimpan dalam aquademineralisasi hingga akan digunakan. Untuk pembuatan gel Fe-Al-Oksida juga dilakukan dengan prosedur yang sama.

Uji Kemampuan Binding Gel.

Masing-masing *binding gel* berukuran 1×1 cm dikontakkan ke dalam larutan fosfat 5 mg/L selama 1, 2, 3 dan 4 jam kemudian dielusi untuk mengetahui konsentrasinya. Gel ferrihidrit dielusi dengan H_2SO_4 0.25 M dan gel Fe-Al-Oksida dielusi dengan NaOH 0.1 M.

Pemasangan Komponen DGT dan Pengujian dalam larutan Fosfat.

Untuk penggunaan perangkat DGT, *diffusive gel* dan *binding gel* dipotong dengan diameter 25 mm menggunakan DGT cutter. dan membran filter direndam dalam aquademineralisasi. Perangkat DGT dicuci dan dibilas dengan aquademineralisasi. Potongan *binding gel* diletakkan terlebih dahulu pada *moulding* DGT dengan sisi *binding* menghadap ke atas, kemudian diikuti dengan meletakkan *diffusive gel* dan membran filter. DGT ditutup dengan benar sampai rapat.

Uji Homogenitas Binding Gel

Uji Homogenitas *binding gel* dilakukan dengan mengontakkan perangkat DGT ke dalam larutan fosfat dengan konsentrasi yang hampir sama selama 24 jam, kemudian dielusi untuk diketahui konsentrasinya.

Uji Pengaruh Konsentrasi

Uji pengaruh konsentrasi dilakukan dengan mengontakkan perangkat DGT ke dalam larutan fosfat dengan konsentrasi 1, 2, 3, 4 dan 5 mg/L selama 24 jam, kemudian dielusi untuk diketahui konsentrasinya.

Uji Pengaruh pH

Uji pengaruh pH dilakukan dengan mengontakkan perangkat DGT ke dalam larutan fosfat 5 mg/L dengan variasi pH 3, 5, 7 dan 9 selama 24 jam, kemudian dielusi untuk diketahui konsentrasinya.

Uji Pengaruh Waktu Kontak

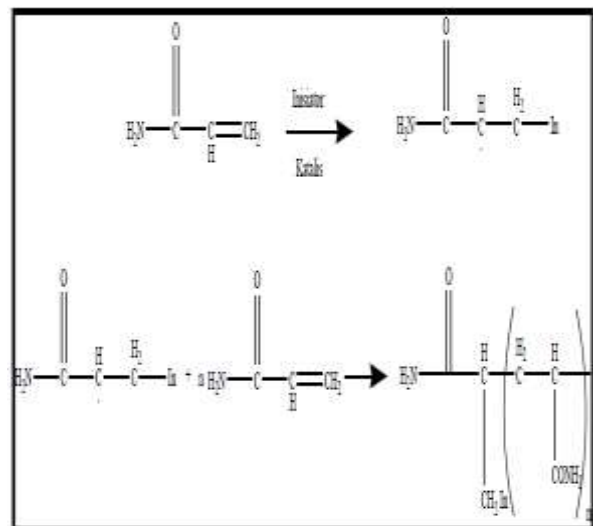
Uji pengaruh waktu kontak dilakukan dengan mengontakkan perangkat DGT ke dalam larutan fosfat 5 mg/L selama 6, 12, 18, dan 24 jam, kemudian dielusi untuk diketahui konsentrasinya.

Analisis Sampel

Pengukuran konsentrasi fosfat digunakan Spektrofotometer UV-Visible pada panjang gelombang 720 nm. Nilai absorbansi diamati berdasarkan terbentuknya kompleks biru fosfomolibdenum.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

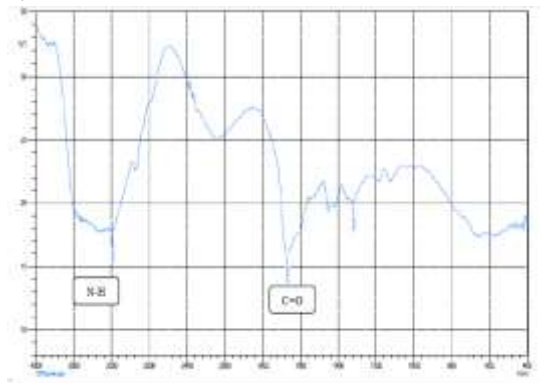
Pembuatan *diffusive gel* dan *binding gel* didasarkan pada reaksi polimerisasi radikal bebas (Chrumbach, 1985). Akrilamida sebagai monomer, *N,N'*-methylenebisacrylamide sebagai pengikat silang, Ammonium persulfat sebagai inisiator, dan TEMED sebagai katalis. Konsentrasi pengikat silang yang digunakan adalah sebesar 0.05%. Reaksi polimerisasi poliakrilamida dapat dilihat pada Gambar 1.



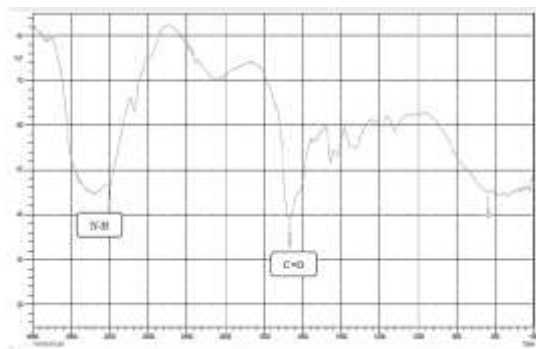
Gambar 1. Reaksi polimerisasi poliakrilamida

Diffusive gel dan *binding gel* dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer Fourier Transformer Infra Red (FTIR)

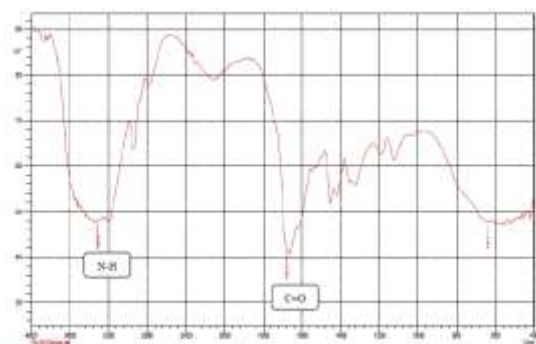
Prestige-21 SHIMADZU. Gel Fe-Al-Oksidadi karakterisasi menggunakan SEM-EDX Diffusive gel yang terbentuk dikarakterisasi dengan FTIR yang dapat dilihat pada Gambar 2.



(a)



(b)

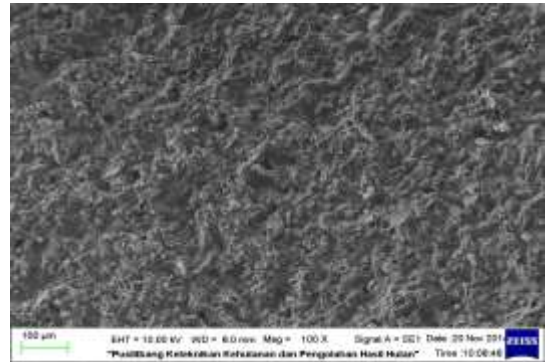


(c)

Gambar 2. Hasil FTIR *diffusive gel*(a), gel ferrihidrit (b) dan gel Fe-Al-Oksida (c)

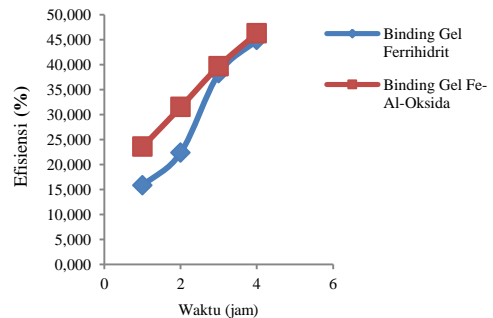
Untuk FTIR *binding gel* hasilnya hampir mirip posisi vibrasi gugus-gugus fungsi N-H dan C=O yang khas seperti ditunjukkan pada spectrum dengan *diffusive gel* karena poliakrilamida yang menjadi *cast*-nya. Untuk gel Fe-Al-Oksida dilakukan karakterisasi

menggunakan SEM-EDX. Karakterisasi SEM dilakukan untuk mengetahui persebaran adsorben pada permukaan gel, sedangkan karakterisasi EDX dilakukan untuk mengetahui unsur apa saja yang terdapat pada gel Fe-Al-Oksida



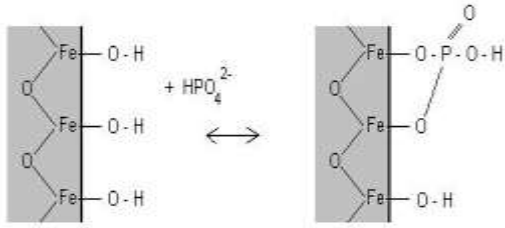
Gambar 3. Hasil SEM gel Fe-Al-Oksida perbesaran 100 x

Berdasarkan hasil SEM pada Gambar 3 menunjukkan bahwa Fe-Al-Oksida sudah tersebar merata pada permukaan gel. Uji kemampuan *binding gel* dilakukan untuk mengetahui apakah *binding gel* yang telah dibuat dapat menyerap fosfat. Hasil uji kemampuan *binding gel* dapat dilihat pada Gambar 4.



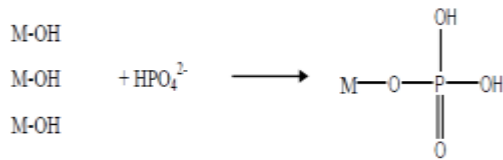
Gambar 4. Grafik uji kemampuan binding gel

Berdasarkan grafik gambar 4 dapat disimpulkan bahwa kedua *binding gel* dapat menyerap fosfat. Mekanisme penyerapan fosfat pada gel ferrihidrit dapat diilustrasikan sebagai berikut.



Gambar 5. Reaksi antaraferrihidritdanfosfat (Brudydan Weil, 1999)

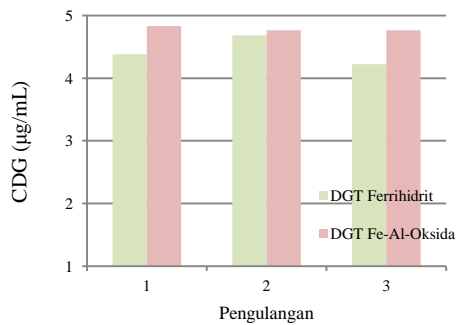
Binding gel ferrihidrit dielusi dengan menggunakan H₂SO₄ 0.25 M yang bertujuan agar anion fosfat yang terikat pada *binding gel* ferrihidrit dapat terlepas. Fosfat yang terikat pada atom besi akan digantikan oleh SO₄²⁻. Untuk interaksi yang terjadi antara Fe-Al-Oksida dengan fosfat dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Interaksi antara Fe-Al-Oksida dengan fosfat

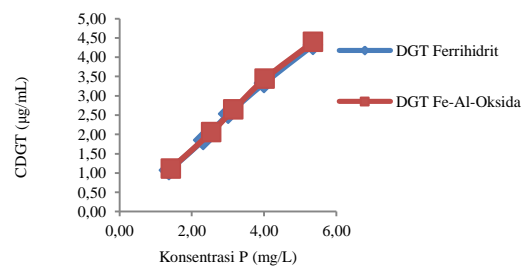
Binding gel Fe-Al-Oksida dielusi dengan menggunakan NaOH 0.1 M. Elusi dengan NaOH 0.1 M dilakukan karena OH⁻ merupakan monovalen basa lewis kuat yang diharapkan mampu menggantikan fosfat yang terikat melalui mekanisme pertukaran ligan. Elusi fosfat dari *binding gel* Fe-Al-Oksida disebabkan oleh hidroksida yang mengubah kesetimbangan kompleks permukaannya sehingga fosfat dapat terlepas (Connor dan McQuillan, 1999).

Uji homogenitas *binding gel* dilakukan untuk memastikan apakah perangkat DGT memberikan serapan yang sama untuk area *binding gel* yang digunakan (Gambar 7)

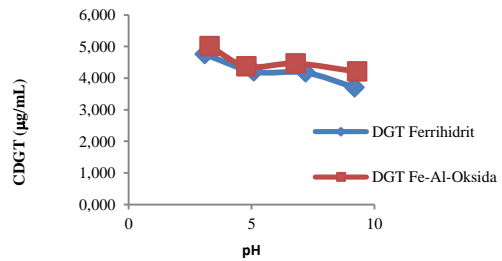


Gambar 7. Grafik uji homogenitas

Berdasarkan Gambar 7 di atas, dapat disimpulkan bahwa DGT Ferrihidrit dan DGT Fe-Al-Oksida telah cukup homogen. Uji pengaruh konsentrasi dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi fosfat terhadap kapasitas DGT. Dari hasil yang didapat (Gambar 8) dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi konsentrasi fosfat, kapasitas DGT juga semakin besar. Namun, apabila konsentrasi fosfat yang digunakan terlalu tinggi maka kapasitasnya tidak akan bertambah, hal ini disebabkan *binding gel* yang digunakan telah jenuh.



Gambar 8. Grafik uji pengaruh konsentrasi terhadap kapasitas DGT

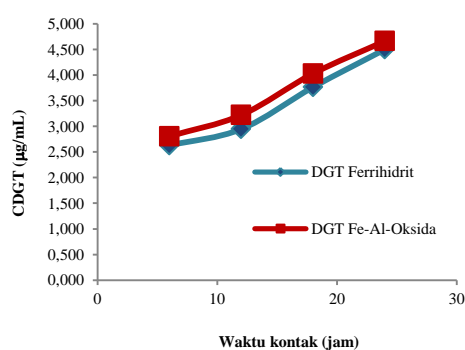


Gambar 9. Grafik uji pengaruh pH terhadap kapasitas DGT

Adsorpsi fosfat pada ferrihidrit dipengaruhi oleh pH karena adanya kontribusi dari H₂O dan OH⁻ dalam mekanisme pertukaran ligan (Arai dan Sparks, 2001). Pada pH yang tinggi, keberadaan OH⁻ yang merupakan monovalen basa lewis yang kuat dapat menyebabkan pertukaran ligan menjadi lemah. Pada pH netral, jumlah FeOH₂⁺ dan FeO⁻ sama. Sedangkan pada pH rendah, jumlah FeOH₂⁺ lebih besar sehingga lebih mudah mengikat fosfat. Pada pH tinggi, muatan pada permukaan ferrihidrit menjadi lebih negatif sehingga menyebabkan tolakan elektrostatis terhadap fosfat yang bermuatan negatif.

Berdasarkan Gambar 9, kapasitas penyerapan fosfat yang paling tinggi terjadi pada pH 3.3. Hal ini disebabkan pada pH 3.3 terjadi protonasi yang membentuk $M-OH_2^+$ sehingga pengikatan fosfat lebih mudah terjadi. Sementara pada pH yang lebih basa akan terbentuk $M-O^-$ yang menyebabkan terjadi tolakan elektrostatis terhadap fosfat yang juga bermuatan negatif.

Uji pengaruh waktu kontak dilakukan untuk mengetahui pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas DGT. Variasi waktu kontak yang dilakukan adalah selama 6, 12, 18, dan 24 jam.



Gambar 10. Grafik uji pengaruh waktu kontak terhadap kapasitas DGT

Berdasarkan Gambar 10 di atas dapat disimpulkan semakin lama waktu kontak, kapasitas DGT akan semakin besar. Namun, apabila *binding gel* yang digunakan sudah jenuh maka kapasitas DGT tidak akan bertambah secara signifikan dan kemungkinan jika melihat trennya kejenuhan akan tercapai pada waktu kontak di atas 25 jam.

4. SIMPULAN

Berdasarkan percobaan yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa Fe-Al-Oksida dapat digunakan sebagai *binding gel* dalam pengujian teknik DGT sebagai perangkat pengukur tingkat availabilitas senyawa fosfat dengan kapasitasnya yang lebih besar dari ferrihidrit, yang umum digunakan untuk menyerap fosfat. *N,N'-methylenebisacrylamide* dapat digunakan sebagai pengikatsilang dalam pembuatan poliakrilamida.

DAFTAR PUSTAKA

- Arai Y, DL Sparks. 2001. ATR-FTIR Spectroscopic Investigation on Phosphate Adsorption Mechanisms at The Ferrihidrit-Water Interface. *J. Colloid Interface Sci.* 241:317-326.
- Brady NC, RR Weil. 1999. The Nature and Properties of soils. 12th ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Chrambach A. 1985. The Practice of Quantitative Gel Electrophoresis. VCH, Deerfield Beach : Weinheim
- Connor PA, McQuillan AJ. 1999. Phosphate Adsorption onto TiO_2 from Aqueous Solution: An In Situ Internal Reflection Infrared Spectroscopic Study.
- Davison W, Zhang H. 1994. In-situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature.* 367 (6463): 546–548.
- De Sousa et al. 2012. Adsorption of Phosphate using mesoporous spheres containing iron and aluminium oxide. *C Chemical Engineering Journal.* 210: 143–149.
- Ding, Shiming et al. 2010. Measurement of Dissolved Reactive Phosphorus using The Diffusive Gradient in Thin Films technique with a High-Capacity Binding Phase. *Environ. Sci. technol.* 44: 8169-8174.
- Reddy KR, RH Kadlec, E Flaig, PM Gale. 1999. Phosphorus Retention in Streams and Wetlands-A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 29:86-146.
- Siregar Eveline. 2014. Pembuatan Besi Aluminium Oksida Berongga Ukuran Mesopori untuk Penyerapan Fosfat dalam Air. [Skripsi]. Depok (ID): Departemen Kimia FMIPA UI.
- Zhang, Davison. 1993. Performance Characteristics of Diffusion Gradient in Thin Film for The in situ Measurement of Trace Metal in Aqueous Solution. *Anal Chem.* 67: 3391-3400.
- Zhang H, W Davison. 1999. Diffusional Characteristic of Hydrogels used in DGT and DET Technique. *Analytical Chimica Acta.* 398 (2-3): 329-340.
- Zhang H. 1998. In Situ Measurement of Dissolved Phosphorus in Natural Waters using DGT. *Analytical Chimica Acta.* 370: 29-38.

