

**Pemisahan kation  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cr}^{3+}$  menggunakan senyawa *carrier* poli(metil tiazol etil eugenoksi asetat) hasil sintesis dengan teknik BLM (*Bulk Liquid Membrane*)**

Ihya Ulumudin\*), M. Cholid Djunaidi\*), Khabibi\*)

\*)Kimia Analitik Jurusan Kimia Universitas Diponegoro Semarang

**Abstrak**

Proses pemisahan ion logam menggunakan polieugenol bergugus aktif N dan S telah dilakukan dengan teknik BLM. Polieugenol bergugus aktif N dan S disintesis dari eugenol yang kemudian dipolimerkan menjadi polieugenol. Senyawa polimer ini diasamkan untuk menjadi asam poli(eugenoksi asetat). Setelah terbentuk asam dilakukan penambahan 4-metil-5-tiazoleetanol untuk membentuk ester menjadi poli(metil tiazol etil eugenoksi asetat) (PMTEEA). Hasil sintesis dianalisis dengan FTIR dan NMR  $^1\text{H}$ . Poliester hasil sintesis diaplikasikan sebagai *carrier* untuk memisahkan ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cr}^{3+}$  dengan variasi fasa umpan pH = 5 dan pH = 7 dalam membran kloroform menggunakan teknik *Bulk Liquid Membrane* (BLM). Fasa penerima setelah 24 jam dianalisis dengan AAS. Pada variasi umpan pH = 5 diperoleh ion logam  $\text{Cd}^{2+}$  sebesar 66,21%,  $\text{Cu}^{2+}$  28,83% dan  $\text{Cr}^{3+}$  10,92%, pada variasi pH = 7 diperoleh ion logam  $\text{Cd}^{2+}$  sebesar 70,77%,  $\text{Cu}^{2+}$  30,14% dan  $\text{Cr}^{3+}$  3,72%.

*Kata kunci : Pemisahan; Carrier; Eugenol; Membran Cair Ruah (BLM)*

**Separation of cation  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  apply compound carrier poly(methyl thiazoleethyl eugenoxo acetate) synthesis result with technique in BLM (bulk liquid membrane)**

**Abstrack**

Separation Process of metal ion apply polyeugenol active cluster which contains atom of N and S have been done with technique in BLM. polyeugenol active cluster which contains atom of N and S synthesis from eugenol which then polymer becoming polyeugenol. his polymer compound acidified to be sour poly(eugenics acetate). After formed by is acid done by addition 4-metil-5-tiazoleetanol for forming ester become poly(methyl thiazoleethyl eugenoxo acetate) ( PMTEEA). Synthesis result analyzed with FTIR and NMR  $^1\text{H}$ . Application synthesis result polyester as carrier for dissociating metal ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  with feed phase variation pH = 5 and pH = 7 in chloroform membrane apply technique in Bulk Liquid Membrane ( BLM). Receiver phase after 24 hour (clock analyzed with AAS. At feed phase variation pH = 5 obtained by is metal ion  $\text{Cd}^{2+}$  equal to 66,21%,  $\text{Cu}^{2+}$  28,83% and  $\text{Cr}^{3+}$  10,92%, at feed phase variation pH = 7 obtained by is metal ion  $\text{Cd}^{2+}$  equal to 70,77%,  $\text{Cu}^{2+}$  30,14% and  $\text{Cr}^{3+}$  3,72%.

*Keywords: Separation; carrier; eugenol; Bulk Liquid Membrane (BLM).*

**1. PENDAHULUAN**

Proses pemisahan logam memainkan peran yang penting saat ini, mulai dari pengendalian pencemaran logam berat hingga pemisahan logam-logam berharga dari pengotor-pengotornya dan bagi keperluan analisa.

Proses pemisahan logam dari limbah dilakukan untuk mengurangi pencemaran dan memanfaatkan logam sisa, terutama logam berat. Logam berat ini dapat menimbulkan efek kesehatan bagi manusia tergantung pada bagian mana logam berat tersebut terikat

dalam tubuh. Pencemaran logam berat merupakan permasalahan yang sangat serius untuk ditangani, karena merugikan lingkungan dan ekosistem secara umum (Dindin, 2006).

*Recovery* ion logam juga dimanfaatkan untuk pemisahan logam-logam berharga dari pengotor-pengotornya. Anwar, 2006, telah mempelajari pemisahan ion logam perak dari limbah fotografi.

Salah satu metode untuk *recovery* ion logam ini adalah pemisahan dengan membran cair (Cleij, dkk, 1997). Dalam teknik membran cair, senyawa pembawa memainkan fungsi penting. Senyawa pembawa sebagai fasilitator merupakan hal penentu dalam kinerja pemisahan dari fase umpan. Senyawa pembawa yang baik adalah yang mempunyai kemampuan ekstraksi yang tinggi melalui pembentukan kompleks yang stabil didalam membran, mempunyai selektifitas pemisahan yang tinggi terhadap spesies tertentu, serta memiliki kelarutan dan koefisien difusi yang baik dalam pelarut organik (membran) yang sesuai dan dapat dipakai dalam jumlah relatif sedikit (Bartsch dan Way, 1996). Selain itu pula, keselektifan senyawa pembawa terhadap ion logam tertentu ditentukan oleh gugus aktif yang ada pada senyawa pembawa tersebut. Senyawa pembawa ini akan membentuk kompleks dengan ion logam melalui ikatan kimia antara gugus aktif dengan ion logam, pembentukan ini didasarkan pada teori HSAB (*Hard and Soft Acids Bases*), teori ini menyatakan bahwa secara umum ion-ion asam logam keras (seperti logam alkali, alkali tanah, dan  $\text{Cr}^{3+}$ ) lebih kuat kompleksnya dengan basa keras (seperti  $\text{RO}^-$ ), ion asam logam lunak (seperti  $\text{Cd}^{2+}$ ) akan membentuk kompleks yang lebih kuat dengan basa lunak (seperti  $\text{RS}^-$ ), dan ion asam logam *borderline* seperti  $\text{Cu}^{2+}$  dengan basa *borderline* (seperti piridin) (Cahyono, 2007).

Senyawa pembawa yang digunakan dalam penelitian ini adalah poli(metil tiazol etil eugenoksi asetat) (PMTEEA). PMTEEA memiliki gugus tiazol yang mengandung atom N dan S yang selektif terhadap ion logam tertentu. Kartikawati, 2007 telah meneliti kemungkinan penggunaan polieugenol yang banyak memiliki gugus OH (basa keras) sebagai *carrier* untuk memisahkan ion logam  $\text{Cr}^{3+}$  dan Cahyono, 2007 telah meneliti bahwa senyawa pembawa dengan gugus aktif N selektif terhadap ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  dengan persen transport 87,54%. Hal ini dikarenakan gugus aktif N berikatan jenuh merupakan ligan basa *borderline* yang selektif terhadap ion logam asam *borderline* ( $\text{Cu}^{2+}$ ).

Pada penelitian ini diharapkan gugus aktif N yang merupakan ligan basa *borderline* akan selektif terhadap  $\text{Cu}^{2+}$  yang termasuk dalam ion logam asam *borderline* sedangkan gugus aktif S yang merupakan ligan basa lunak akan selektif terhadap ion logam  $\text{Cd}^{2+}$  yang termasuk dalam ion logam asam lunak juga.

Metode membran cair yang digunakan adalah *Bulk Liquid Membrane* (BLM), Keuntungan metode ini adalah mempunyai selektifitas dan efisiensi sistem yang tinggi, mengurangi jumlah pelarut dan pemisahan sejumlah ion dapat dilakukan secara kontinyu dalam satu unit operasi. Keuntungan lain adalah pengoperasian yang sederhana dan biaya pengoperasian yang murah (Misra dan Gill, 1996).

Poli(metil tiazol etil eugenoksi asetat) (PMTEEA) disintesis dari bahan dasar eugenol yang merupakan komponen utama minyak cengkeh dengan kandungan sekitar 80-90% (Guenther, 1948). Cengkeh merupakan tanaman yang melimpah di Indonesia tetapi dari segi ekonomi dan pemanfaatannya masih sangat terbatas dan sebagian untuk komoditas ekspor minyak daun cengkeh (Anwar, 1994).

## 2. METODE PENELITIAN

Polimer hasil sintesis, digunakan sebagai senyawa pembawa dalam *recovery* logam berat dengan teknik membran cair ruah (BLM). Campuran logam masing-masing 30 ppm yang mengandung  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , dan  $\text{Cd}^{2+}$  dengan variasi pH = 5 dan pH = 7 sebagai fasa umpan dan HCl sebagai fasa penerima. pH fasa penerima dibuat konstan, yaitu pH = 1. Secara kuantitatif, logam berat yang tersisa maupun yang terambil ditentukan dengan AAS.

### 1.2 Alat dan Bahan

**Alat** : Peralatan gelas laboratorium dan satu set alat BLM.

**Bahan** : Eugenol (p.a, Aldrich),  $\text{BF}_3$ -dietileter (p.a, Aldrich),  $\text{SOCl}_2$  (p.a, Merck), 4-methyl-5-thiazoleethanol (Merck), NaOH (p.a), Asam Kloroasetat (p.a, Merck), Kloroform (teknis), Metanol (teknis), Dietileter (teknis),  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (p.a),  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (p.a),  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (p.a), Akuades

### 1.3 Cara Kerja

#### Preparasi Membran Cair

0,7 g polimetil thiazoetil eugenoksi asetat (poli(MTEOA)) dalam 30 mL kloroform.

#### Proses *Recovery*

Larutan PoliMTEOA sebanyak 30 mL dimasukkan dalam tabung U diletakkan di antara fase umpan dan fase penerima yang masing-masing 13 mL. Lalu dilakukan pengadukan selama 24 jam.

#### Pengukuran pH

Setelah fasa umpan dan fasa penerima melalui proses pengadukan, dilakukan pengukuran pH dengan alat pH meter.

#### Analisis dengan AAS

Analisis kandungan ion logam pada fasa umpan dan fasa penerima setelah proses pemisahan dilakukan dengan spektrometer serapan atom.

### 1.4 Sintesis Senyawa *Carrier*

#### 1.4.1 Sintesis Polieugenol

5 gram eugenol dimasukkan dalam labu leher tiga kemudian ditambahkan 1 mL  $\text{BF}_3$ -dietileter. Campuran diaduk menggunakan *stirer* selama 4 jam dan setiap 1 jam sekali dilakukan penambahan  $\text{BF}_3$ -dietileter sebanyak 0.25 mL. Setelah reaksi tersebut berlangsung selama 4 jam, polimerisasi dihentikan dengan menambahkan 1 mL metanol. Gel yang terbentuk kemudian dilarutkan dengan dietil eter dan dicuci dengan akuades hingga pH netral. Larutan tersebut kemudian dikeringkan dengan menambahkan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat. Setelah benar-benar bebas dari air, larutan diuapkan pada suhu kamar. Endapan yang terbentuk dilarutkan dengan akuades, dikeringkan dan ditimbang. Hasil yang didapat dianalisis dengan FTIR dan NMR  $^1\text{H}$ .

#### 1.4.2 Sintesis Asam Poli(Eugenoksi Asetat)

Sebanyak 5 gram polieugenol dimasukkan kedalam labu didih ukuran 100 mL, lalu ditambahkan larutan NaOH 33 % (33 gram NaOH dalam 100 mL) sebanyak 17,5 mL. Selanjutnya campuran diaduk selama kurang lebih 30 menit, dan ditambahkan 12,5 mL larutan asam kloroasetat 50% (50 gram dalam 100 mL air) sedikit demi sedikit dengan pipet tetes sambil terus diaduk. Campuran dipanaskan dalam penangas air dengan suhu 80-90 °C. Pemanasan dilakukan selama 2 jam, kemudian didinginkan dan diasamkan dengan HCl 6 M sampai pH = 1. Selanjutnya diekstraksi dengan dietileter sebanyak 3 kali masing-masing 50 mL. Ekstrak eter digabung dan diekstraksi dengan natrium bikarbonat 5% b/v

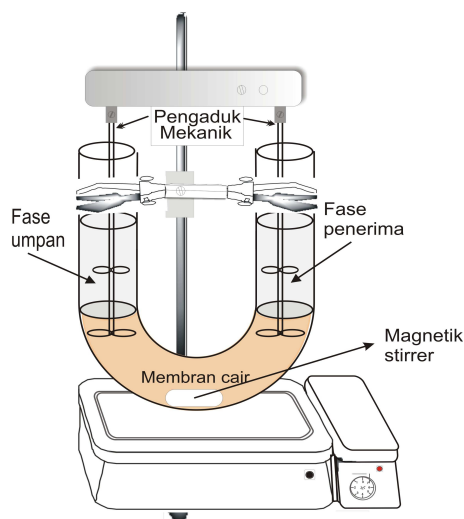
sebanyak 3 kali masing-masing 30 mL, kemudian lapisan air diasamkan dengan HCl 6 M sampai pH = 1. selanjutnya dilakukan penyaringan, pengeringan dan penimbangan. Hasil yang didapat dianalisis dengan FTIR dan NMR  $^1\text{H}$ .

#### 1.4.3 Sintesis Poli(Metil Tiazol Etil Eugenoksi Asetat) (PMTEEA)

Sejumlah 3 g polieugenoksi asetat dimasukkan kedalam labu leher tiga ukuran 100 mL dengan peralatan tambahan (corong penambah, refluks). Polieugenoksi asetat tersebut ditambahkan 3 mL tionil klorida secara tetes demi tetes. Kemudian campuran direfluks selama 150 menit dalam penangas air hangat (40 °C), lalu dibiarkan dingin. Selanjutnya kedalam campuran ditambahkan 2,5 mL tiazoletanol tetes demi tetes dan direfluks kembali dalam penangas air hangat (40 °C) selama 6 jam. Setelah dingin hasil yang didapat dilarutkan dalam kloroform dan dicuci dengan air. Hasil ekstraksi dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrat, disaring kemudian dievaporasi untuk menghilangkan pelarut yang tersisa. Selanjutnya hasil yang didapat dianalisis dengan FTIR dan NMR  $^1\text{H}$ .

#### 1.5 Pengukuran Berat Molekul PMTEEA

Sebanyak 1,5 gram polieugenol dilarutkan dalam 15 mL metanol, dan dibuat variasi konsentrasi larutan melalui pengenceran dengan metanol: 0,1 g/mL, 0,01 g/mL, dan 0,001 g/mL. Kemudian dilakukan pengukuran waktu alir pelarut murni, yaitu metanol ( $t_0$ ) dan masing-masing larutan polieugenol menggunakan viskometer, sehingga diperoleh  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$ , dan  $t_3$ . Melalui perhitungan, diperoleh viskositas relatif ( $\eta_{rel}$ ) dan viskositas spesifik ( $\eta_{sp}$ ). Kemudian dibuat kurva viskositas tereduksi dengan konsentrasi. Selanjutnya grafik tersebut diekstrapolasi ke konsentrasi nol, sehingga akan diperoleh viskositas intrinsik. Dengan persamaan Mark-Houwink-Sakurada  $[\eta] = KM_v^a$  (Rosenthal, 1990), maka dapat dihitung massa molekul relatif polieugenol dengan harga  $K = 11 \times 10^{-3}$  dan  $a = 0,725$  (Brandrup, 1975).



Gambar 2.1 Rangkaian alat penelitian BLM

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 3.1 Sintesis Polieugenol

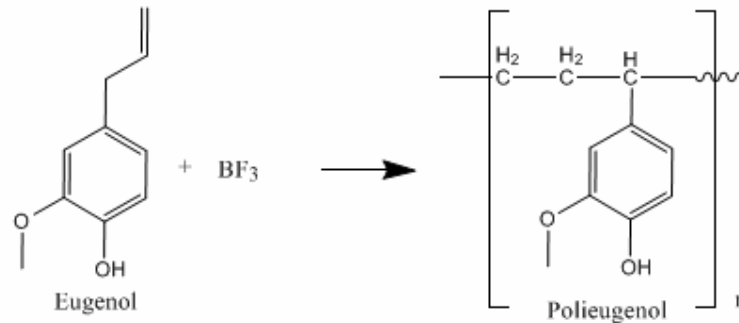
Proses polimerisasi eugenol merupakan proses polimerisasi adisi kationik, hal ini dikarenakan gugus vinil dari polieugenol mengalami reaksi adisi. Reaksi polimerisasi menggunakan katalis  $\text{BF}_3$  ini terjadi melalui tahapan: inisiasi, propagasi, dan terminasi.

Pada tahap inisiasi, katalis asam lewis  $\text{BF}_3$ -dietileter menyebabkan reaksi adisi. Karbokation terbentuk karena adanya pemutusan ikatan rangkap pada gugus vinil dari eugenol. Karbokation ini mengalami penataan ulang yaitu terjadi pergeseran hibrida-1,2 yang menghasilkan karbokation lebih stabil.

Pada tahap propagasi, terjadi pembentukan rantai dari monomer eugenol. Proses ini berkelanjutan sampai diperoleh rantai monomer yang panjang. Dalam tahap ini terjadi penataan ulang intermolekuler dari karbokation. Penataan ulang karbokation terjadi dengan geseran hibrida-1,2. hal tersebut dibuktikan hilangnya puncak pergeseran kimia  $\delta = 3,2$  ppm (duplet) pada spektra polimer  $^1\text{H}$  NMR.

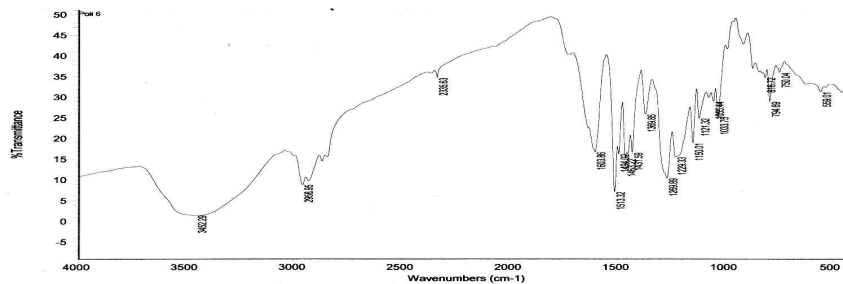
Pada tahap terminasi dilakukan penambahan metanol untuk menghentikan pertumbuhan rantai. Hasil polimerisasi ini diperoleh persentase dari setiap 5 gram eugenol adalah 70-80 %.

Sintesis polieugenol



Gambar 3.1 Reaksi Polimerisasi Eugenol

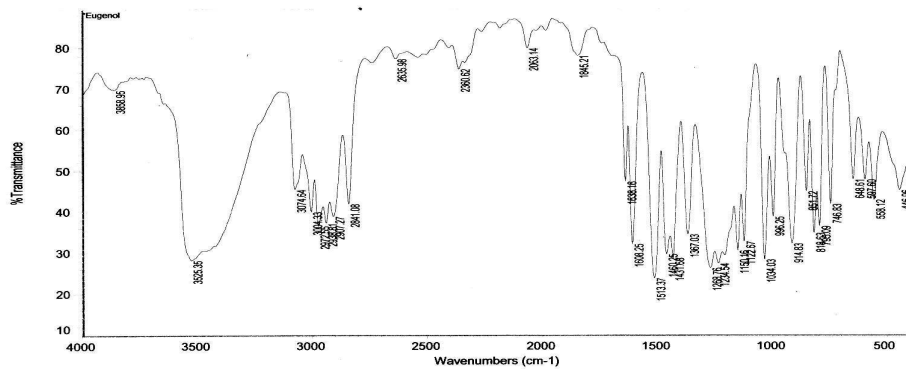
Berikut spektra FTIR dari polieugenol:



Gambar 3.2: Spektra polieugenol hasil sintesis

(Kartikawati, 2007)

Sedangkan spektra FTIR dari eugenol adalah:

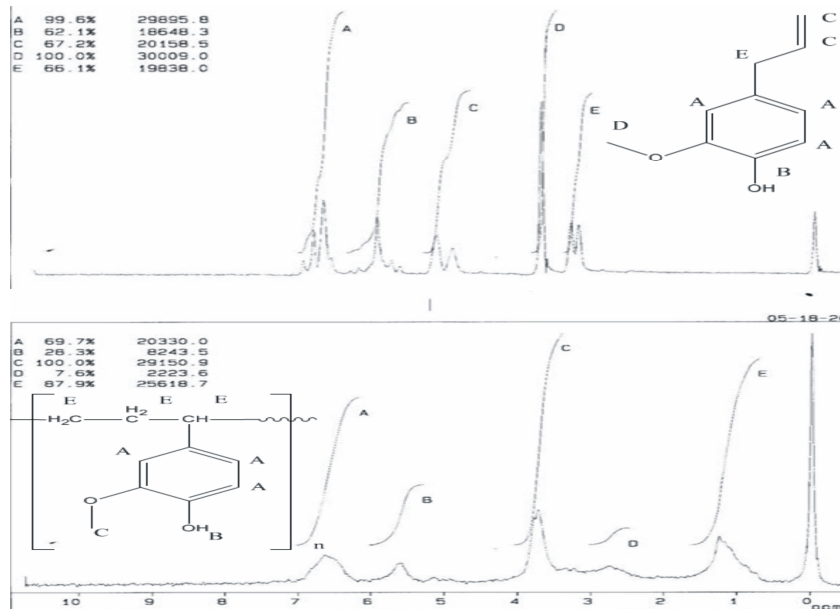


Gambar 3.3: spektra eugenol hasil sintesis

(Kartikawati, 2007)

Dari spektra tersebut terlihat bahwa serapan gugus olefin ( $1638,16 \text{ cm}^{-1}$ ) dan serapan gugus vinil ( $996,25 \text{ cm}^{-1}$ ) hilang. Hal ini berarti telah terjadi reaksi adisi terhadap ikatan rangkap pada eugenol yang menunjukkan telah terjadi polimerisasi. Secara fisik dapat dilihat bahwa polimer yang dihasilkan berwujud padat.

Bukti lain adalah spektra  $^1\text{H NMR}$  berikut ini, hilangnya pergeseran kimia  $\delta = 5,2 \text{ ppm}$  pada monomer yang merupakan sinyal hidrogen yang terikat pada vinil dan munculnya  $\delta = 1 \text{ ppm}$  pada spektra polimer, yang merupakan sinyal atom hidrogen yang terikat pada tulang punggung polimer ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ). Hal ini menguatkan telah terjadinya reaksi polimerisasi adisi.



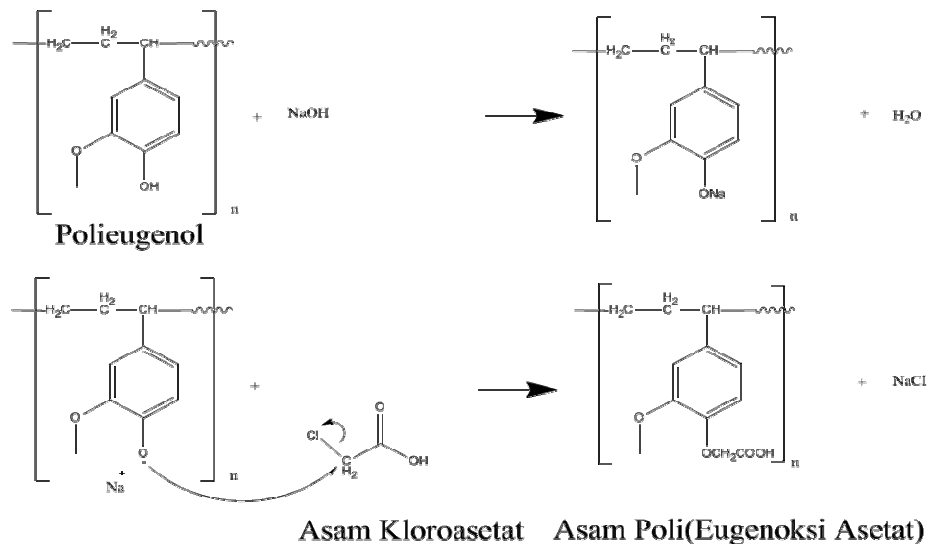
Gambar 3.4: Spektra  $^1\text{H NMR}$  eugenol dan polieugenol hasil sintesis

(Kartikawati, 2007)

### 3.2 Sintesis Asam Poli(Eugenoksi Asetat)

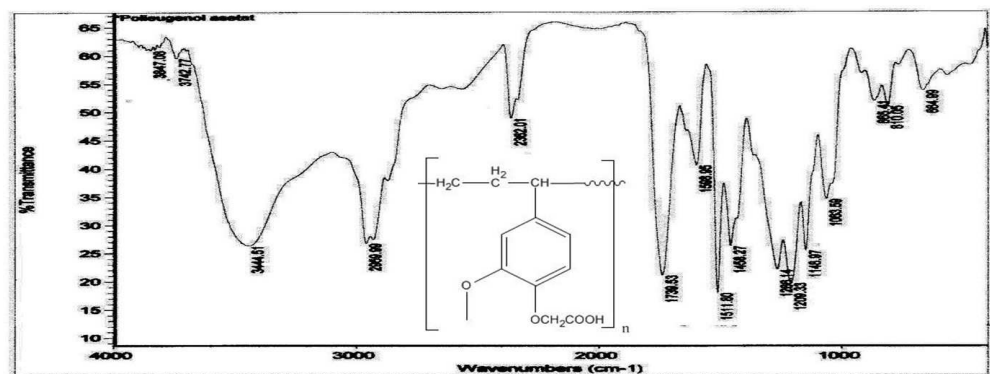
Polieugenol yang diperoleh memiliki gugus fenol, alil dan metoksi. Hal ini menjadikan polieugenol dapat disintesis menjadi senyawa lain berupa asam poli (eugenoksi asetat). Eugenol memiliki gugus hidroksi yang dapat bereaksi dengan basa membentuk garam polieugenolat. Proton dalam OH ini mudah lepas karena bentuk anionnya terstabilkan oleh resonansi cincin benzena. Penambahan NaOH berlebih dimaksudkan agar diperoleh garam semaksimal mungkin kemudian garam natrium polieugenolat ini direaksikan dengan asam kloroasetat membentuk asam poli(eugenoksi asetat). Kemudian dimurnikan dengan dietil eter untuk menghilangkan pengotor-pengotornya yang bersifat nonpolar dan diekstraksi dengan natrium karbonat untuk menghilangkan pengotor-pengotornya yang bersifat polar. Hasil sintesis ini diperoleh asam poli(eugenoksi asetat) sebesar 4,53 gram dengan rendemen 90,6%.

Berikut mekanisme reaksi yang terjadi:



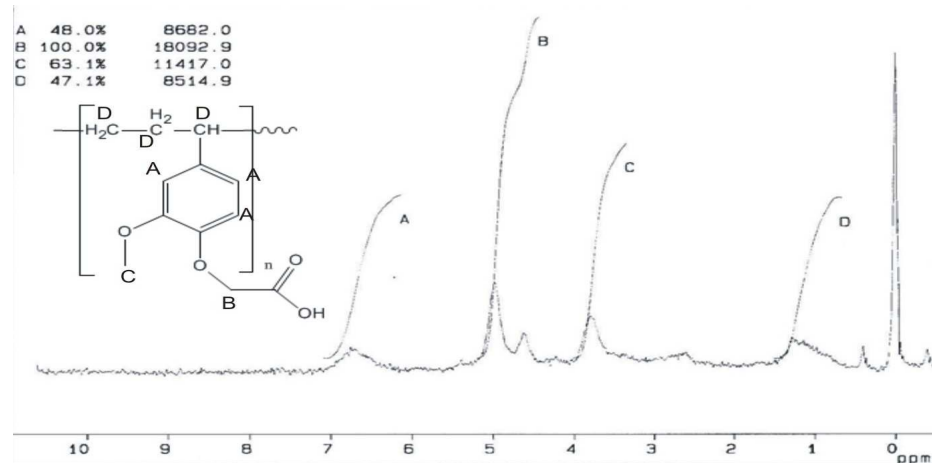
Gambar 3.5: Mekanisme reaksi sintesis asam poli(eugenoksi asetat)

Sedangkan spektra FTIR yang diperoleh sebagai berikut:



Gambar 3.6: Spektra FTIR asam poli(eugenoksi asetat)

Pada spektra FTIR nampak gugus karbonil asam yang ditunjukkan pada pita  $1739\text{ cm}^{-1}$ . Hal ini menandakan telah terjadi reaksi karboksilasi dengan adanya gugus asetat pada polieugenol. Sedangkan spektra  $^1\text{H NMR}$  sebagai berikut:



Gambar 3.7: Spektra  $^1\text{H NMR}$  senyawa asam poli(eugenoksi asetat)

Tabel 3.1 menyajikan korelasi antara sinyal  $^1\text{H NMR}$  dengan tipe proton PEOA.

Tabel 3.1: Korelasi antara sinyal  $^1\text{H NMR}$  dengan tipe proton PEOA

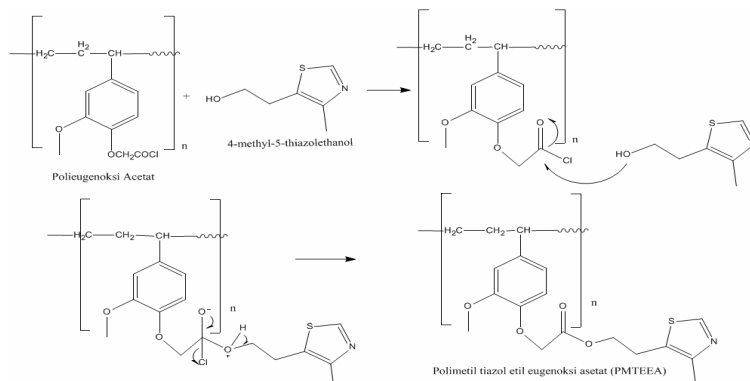
Pergeseran kimia $\delta$ (ppm)	Hasil integrasi	Keterangan
6,7 – 7	3 H	$-\text{C}_6\text{H}_3$ , s
4,6	2 H	$-\text{OCH}_2-$ , s
3,8	3 H	$-\text{OCH}_3$ , s
0,5 – 1,5	4 H	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , m

Spektra-spektra asam poli(eugenoksi asetat) hasil isolasi diatas mirip dengan spektra asam poli(eugenoksi asetat) hasil isolasi Harwati (2002) melalui jalur monomer.

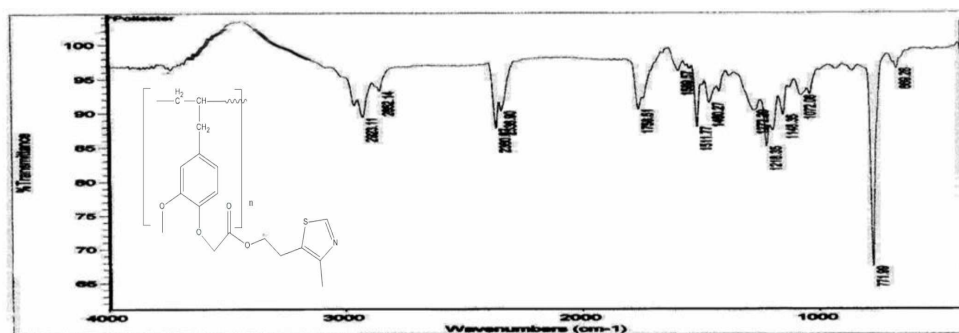
### 3.3 Sintesis Poli(Metil Tiazol Etil Eugenoksi Asetat)

Senyawa ini dibuat dari asam poli(eugenoksi asetat) yang diesterkan namun dikarenakan reaksi esterifikasi bersifat reversibel maka digunakan tionil klorida dengan pengubahan asam poli(eugenoksi asetat) menjadi klorida asam, kemudian klorida asam yang terbentuk direaksikan dengan alkohol (4-Methyl-5-Thiazoletanol).

Hasilnya berupa padatan berwarna coklat kehitaman sebanyak 2,9361 gram dengan rendemen hasil sebanyak 97,9%. Berikut mekanisme reaksi yang terjadi:



Gambar 3.8: Mekanisme reaksi sintesis PMTEEA  
 Hasil analisis dengan spektrometer FTIR disajikan pada gambar dibawah ini:



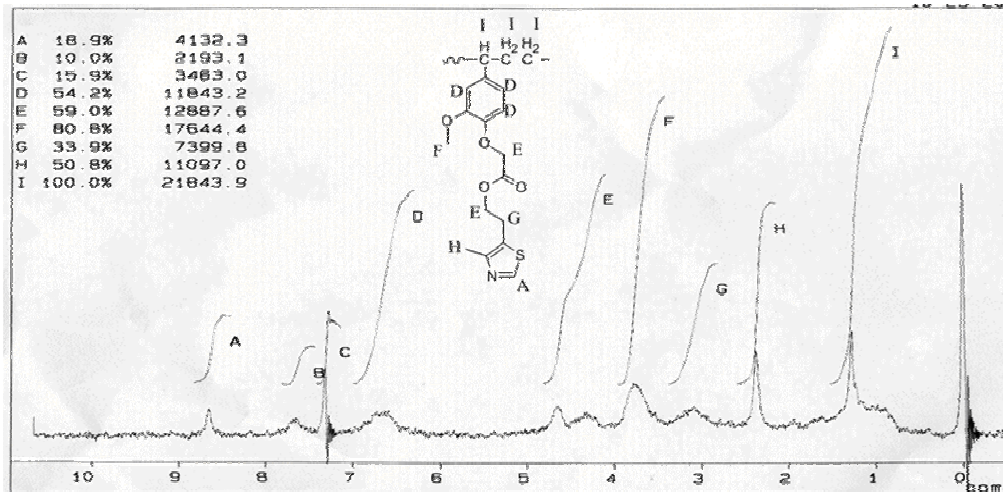
Gambar 3.9: Spektra FTIR PMTEEA (Dengan Pelarut)

Spektra FTIR ini menunjukkan hilangnya gugus OH (3400-3500) yang digantikan dengan gugus metil tiazol etanol dan munculnya pita serapan gugus karbonil ester pada daerah ( $1758\text{ cm}^{-1}$ ) yang menunjukkan terjadi reaksi esterifikasi. (Tabel 3.2 membedakan hasil FTIR asam poli(eugenoksi asetat) dengan PMTEEA).

Tabel 3.2: Hasil analisis spektra inframerah PMTEEA.

Gugus Karakteristik	Serapan ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	Asam poli(eugenoksi asetat)	PMTEEA
Gugus Hidroksil	Ada (3400-3500)	Tidak Ada
Gugus Karbon jenuh	Ada (2960)	Ada (2923)
Gugus Karbonil Ester	Tidak Ada	Ada (1758)
Gugus Karbonil Asam	Ada (1739)	Tidak Ada
Gugus metilen	Ada (1458)	Ada (1460)
Eter (C-O)	Ada (1300-1000)	Ada (1300-1000)

Senyawa PMTEEA diuji dengan instrumen  $^1\text{H}$  NMR untuk memperkuat reaksi esterifikasi telah terjadi. Berikut spektra  $^1\text{H}$  NMR:



Gambar 3.10: Spektra  $^1\text{H}$  NMR PMTEEA

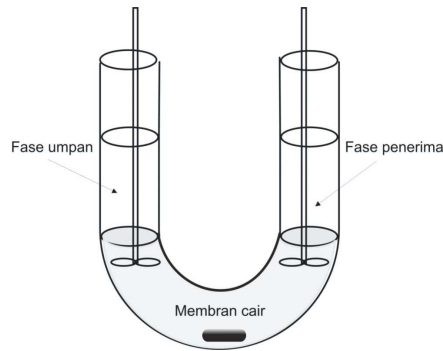
Adanya puncak di 8,5  $\delta$  menandakan bahwa atom hidrogen dari gugus tiazol telah masuk didalam asam poli(eugenoksi asetat). Hilangnya puncak OH di 5,5  $\delta$  pada senyawa 4-methyl-5-tiazoletanol, menandakan telah terbentuknya ester. Sedangkan munculnya puncak pada 7,3  $\delta$  menunjukkan adanya atom H dari kloroform yang belum menguap.

### 3.4 Pengukuran Berat Molekul Polimer

Penentuan berat molekul relatif polimer ini berdasarkan pengukuran waktu alir masing-masing larutan. Penentuan viskositas instrinsik  $\eta_{sp}/C = [\eta] + k [\eta]^2 C$  (Rosenthal, 1990) sehingga intersep merupakan viskositas instrinsik  $[\eta]$ . Massa molekul rata-rata dihitung dengan persamaan Mark-Houwink-Sakurada,  $[\eta] = KM_v^a$  (Hartomo, 1993), dengan harga  $K = 11 \times 10^{-3}$  dan  $a = 0,725$  (Bandrup dan immergut, 1975). Dari perhitungan diperoleh massa molekul rata-rata dari polieugenol adalah 9799 dengan derajat pengulangan  $n \cong 60$ , sedangkan massa molekul rata-rata dari poli(metil tiazol etil eugenoksi asetat) adalah 9782 dengan derajat pengulangan  $n \cong 28$ . Hal tersebut menunjukkan bahwa telah terjadi pemutusan rantai polimer dalam masa sintesis dari polieugenol menjadi polimetil tiazol etil eugenoksi asetat.

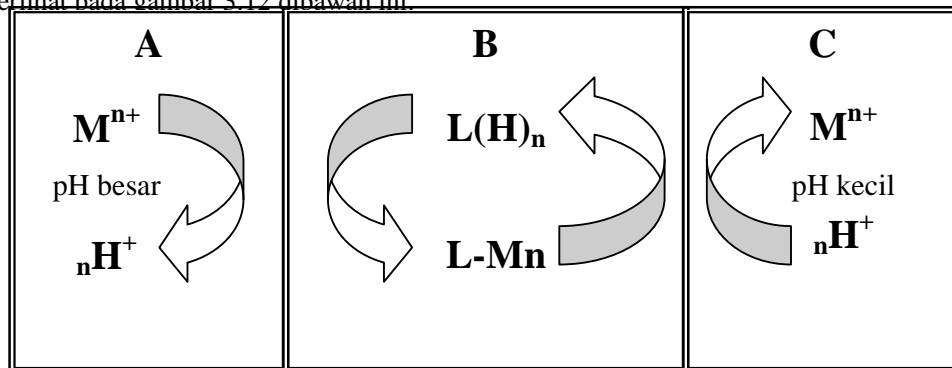
### 3.5 Transport Campuran Ion logam Dengan Teknik BLM Menggunakan Senyawa *Carrier* Polieugenol Bergugus Aktif S dan N

Pada aplikasi ini, digunakan 0,7 gram PMTEEA sebagai senyawa pembawa yang dilarutkan dalam 30 mL kloroform, dengan fasa umpan berupa campuran ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cr}^{3+}$  yang dilarutkan dalam senyawa *buffer* dengan variasi pH = 5 dan pH = 7 sedangkan fasa penerima larutan HCl pH = 1. Proses *recovery* ini menggunakan metode BLM yang didasarkan pada pembentukan kompleks stabil antara ligan dengan atom pusat. Proses BLM dilakukan selama 24 jam dengan pengadukan yang kontinyu.



Gambar 3.11: Alat BLM

Dari tabel 3.3 nampak setelah proses pengadukan selama 24 jam terjadi penurunan pH pada fase umpan dan kenaikan pH pada fase penerima. Hal ini karena pada saat terjadi kontak antara fase umpan dan membran, senyawa pembawa akan membentuk kompleks dengan ion logam, selanjutnya akan dibawa ke lapisan antarmuka membran-fase penerima. Pada lapisan ini senyawa pembawa melepaskan ion logam yang diikat dan digantikan dengan  $H^+$  untuk selanjutnya bermigrasi ke lapisan antarmuka membran-fase umpan untuk dilepaskan kembali dan digantikan dengan ion logam. Proses ini terjadi berulang-ulang sampai tidak ada ion logam yang dapat dipertukarkan. Menurut Hiratani dan Kasuga (1996), mekanisme transport ion-ion logam dari fase umpan ke fase penerima melalui membran kloroform seperti terlihat pada gambar 3.12 dibawah ini.



Gambar 4.12: Mekanisme pertukaran kation

A: fase umpan      B: fase organik      C: fase penerima  
 L: pembawa      M: ion logam

Tabel 3.5: Perubahan pH sebelum dan sesudah pengadukan pada BLM

pH <i>buffer</i>	pH Umpan		pH Penerima	
	Mula-Mula	pH sesudah	Mula-Mula	pH sesudah
5	5,01	4,2	1,0	3,06
7	7,4	4,3	1,0	2,91

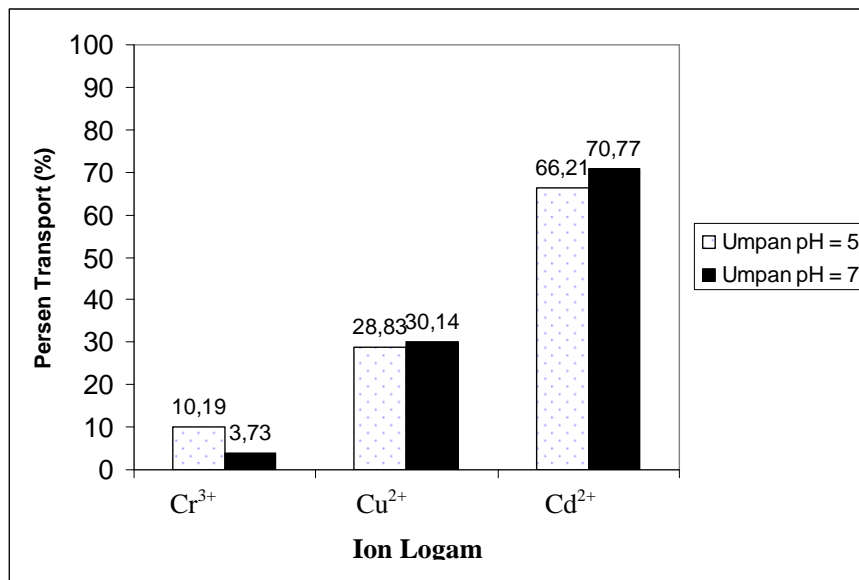
Keterangan:

pH *buffer* 5: campuran ion logam umpan ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$ ) dalam larutan *buffer* dengan pH = 5

pH *buffer* 7: campuran ion logam umpan ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$ ) dalam larutan *buffer* dengan pH = 7

### 3.6 Transport Ion Logam Pada Fasa umpan pH = 5 dan pH = 7

Pada penelitian ini digunakan 0,7 gram PMTEEA yang dilarutkan dalam kloroform sebagai fasa membran dan fasa umpan dengan variasi pH = 5 dan pH = 7 untuk menguji selektifitas dan efektifitas dari transport ion logam pada pengaruh konsentrasi umpan. Variasi pH = 5 dan pH = 7 digunakan karena semua ion logam dapat terekstraksi pada pH mendekati netral (Hiratani, dkk, 1992). Selain itu, berdasarkan penelitian Boon, 2006 yang menyatakan kebanyakan reaksi pembentukan kompleks membutuhkan tingkat keasaman yang sangat rendah atau sedikit basa sebagai kondisi untuk mendapatkan ekstraksi yang sempurna. Hasil transport campuran ion logam diperlihatkan pada gambar 3.13 dan tabel 3.6.



Gambar 3.13 Diagram transport ion logam difasa penerima dengan variasi umpan pH = 5 dan pH = 7

Tabel 3.6 Persen ion logam pada fasa penerima

Ion Logam	% Transport pada fasa penerima	
	Umpan pH = 5	Umpan pH = 7
$\text{Cr}^{3+}$	10,92	3,72
$\text{Cu}^{2+}$	28,83	30,14
$\text{Cd}^{2+}$	66,21	70,77

Ligan PMTEEA mempunyai gugus aktif S dan N, berdasarkan teori HSAB Pearson (1963) yang menyatakan secara umum ion-ion logam keras (seperti logam alkali, alkali tanah, dan  $\text{Cr}^{3+}$ ) lebih kuat kompleksnya dengan atom donor keras (seperti  $\text{RO}^-$ ), ion logam lunak (seperti  $\text{Cd}^{2+}$ ) akan membentuk kompleks yang lebih kuat dengan atom donor lunak, dan ion logam *borderline* seperti  $\text{Cu}^{2+}$  dengan atom donor *borderline* seperti piridin, maka seperti telah diketahui bahwa gugus aktif S merupakan basa lunak sehingga berikatan kompleks kuat dengan  $\text{Cd}^{2+}$  sedangkan gugus aktif N merupakan basa *borderline* sehingga berikatan kompleks kuat dengan  $\text{Cu}^{2+}$ . Cahyono, 2007, telah melakukan penelitian menggunakan eugenol bergugus aktif N selektif terhadap  $\text{Cu}^{2+}$  kemudian  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cr}^{3+}$ . Teori HSAB pula yang melatarbelakangi transport selektif gugus OH dari polieugenol terhadap ion logam  $\text{Cr}^{3+}$  (Kartikawati, 2007).

Gambar 4.13 mengilustrasikan pengaruh pH terhadap selektifitas transport ion logam, persen transport paling besar adalah  $\text{Cd}^{2+}$  kemudian  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Cr}^{3+}$ . Atom  $\text{Cd}^{2+}$  tertransport paling besar pada pH = 5 dan pH = 7 dikarenakan atom S pada gugus tiazol mempunyai afinitas yang besar terhadap  $\text{Cd}^{2+}$  dibandingkan dengan atom N terhadap  $\text{Cu}^{2+}$ . Atom nitrogen pada gugus tiazol kurang bersifat basa dibandingkan dengan atom S sehingga atom S lebih kuat mengikat ion logam  $\text{Cd}^{2+}$  dalam membentuk kompleks dari pada atom N dengan ion logam  $\text{Cu}^{2+}$ , hal ini mirip dengan penelitian yang dilakukan Boon, 2006, yang menggunakan senyawa dithizone (mengandung gugus aktif S dan N) untuk mengekstraksi ion logam  $\text{Ag}^+$  dari limbah semikonduktor (Lampiran F).  $\text{Ag}^+$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  termasuk kedalam golongan asam lunak yang dapat membentuk kompleks kuat dengan basa lunak (seperti  $\text{SR}_2$ ) (Saito, 1996).

Selain itu, persen transport ion logam pada pH = 7 sedikit lebih besar dari pada pH = 5. Hal ini terjadi karena kebanyakan reaksi pembentukan kompleks, membutuhkan tingkat keasaman yang sangat rendah atau sedikit basa sebagai kondisi untuk mendapatkan ekstraksi yang sempurna (Boon, 2006). Dari penelitian yang diperoleh persen transport  $\text{Cd}^{2+}$  meningkat bersamaan dengan meningkatnya pH umpan.

#### 4. KESIMPULAN

1. Telah dapat disintesis poli(metil tiazol etil eugenoksi asetat).
2. PMTEEA dapat digunakan sebagai *carrier* untuk *recovery* logam  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Cr}^{3+}$ .
3. Pada variasi pH umpan 5 diperoleh urutan transpor yaitu  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , dan  $\text{Cr}^{3+}$  dengan persen transpor masing-masing 66,21%, 28,83%, dan 10,92% sedangkan untuk variasi pH umpan 7 diperoleh urutan transpor  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , dan  $\text{Cr}^{3+}$  dengan persen transpor masing-masing 70,77%; 30,14%; dan 3,72%.

## 5. DAFTAR PUSTAKA

- Boon, S.T., 2006, *Selective Liquid-Liquid Extraction Of Precious Metals From Semiconductor Wastes*, Universiti Teknologi Malaysia, Malaysia, Page 98
- Cahyono, H, 2007, *Recovery Logam Berat Cd(II), Cu(II). Cr(III) Menggunakan Teknik Membran Cair Ruah (BLM) dengan Senyawa Pembawa Turunan Eugenol Bergugus Aktif N*, Skripsi, Semarang
- Handayani, W, 2001, *Sintesis Polieugenol dengan Katalis Asam Sulfat*, Jurnal Ilmu Kimia Dasar, FMIPA Universitas Jember, Volume 2, Nomor 2 halaman 103-110
- Kartikawati, N.G., 2007, *Pemisahan Logam Berat Dengan Polieugenol Sebagai Carrier Menggunakan Teknik BLM (Bulk Liquid Membrane)*, Skripsi Jurusan Kimia FMIPA UNDIP.
- Peterson, R. T., 1996, *Design of Macrocyclic Carriers for Liquid Membrane*, In *Chemical Separations with Liquid Membranes*, American Chemical Society, Washington DC
- Saito, T., 1996, *Buku Teks Kimia Anorganik Online*, Iwanami Shoten Publishers, Tokyo
- Sastrohamidjojo, H., 2004, *Kimia Minyak Atsiri*, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta
- Sukardjo, 2004, *Kimia Koordinasi*, Penerbit Rineka Cipta, Jakarta
- Umi, H.T., 2002, *Sintesis Asam Poli(Eugenil Oskiasetat) dan Studi Selektivitasnya terhadap Cu(II) Dalam Transport Membran Cair Kloroform*, Tesis Jurusan Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta