

**RECOVERY ION LOGAM Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} DENGAN
POLIEUGENOKSI ASETIL TIOPEN METANOLAT (PEATM) SEBAGAI
CARRIER MENGGUNAKAN TEKNIK MEMBRAN CAIR RUAH (BLM)**

Titi Wulan Utami, dengan Pembimbing I: M. Cholid Djunaidi, M.Si dan
Pembimbing II: Retno A. Lusiana, M.Si

Abstrak

Telah dilakukan sintesis senyawa polieugenoksi asetil tiopen metanolat (suatu turunan asam polieugenoksi asetat dengan gugus aktif S) dari eugenol. Hasil sintesis digunakan sebagai ekstraktan ion logam Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} dalam *recovery* ion logam Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} dengan metode membran cair. Analisis struktur polimer yang terbentuk dilakukan dengan spektrometer infra merah, ^1H NMR, dan uji kelarutan. Penentuan berat molekul relatif polimer ditentukan dengan metode viscometer Ubbelohde. Transport Logam dilakukan dengan Membran Cair Ruah (BLM) menggunakan tabung pipa U terhadap campuran ion logam Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} kesemuanya dalam bentuk garam klorida. Transport dilakukan pada fasa umpan dan penerima HCl, konsentrasi logam masing-masing 30 ppm. Transport ion logam dilakukan dengan pengadukan selama 24 jam dengan variasi massa membran 0,7 g; 0,5 g; dan 0,3 g. Penentuan konsentrasi ion logam di fasa penerima sebelum dan sesudah transport dilakukan dengan spektrofotometer serapan atom, sedangkan perubahan pH yang menyertai diukur dengan pH meter.

Hasil sintesis polieugenoksi asetil tiopen metanolat berupa cairan kental berwarna coklat kehitaman, dengan berat molekul $7019,8 \text{ g mol}^{-1}$. Hasil transport terhadap campuran ion logam Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} menunjukkan polieugenoksi asetil tiopen metanolat mampu mentransport campuran ion logam ke fasa penerima dengan urutan ion logam lunak Cd^{2+} , ion logam *boderline* Cu^{2+} dan ion logam keras Cr^{3+} .
Kata kunci: polieugenol, membran cair, sintesis

Pendahuluan.

Pemisahan unsur-unsur yang terkandung dalam suatu senyawa dapat dilakukan dengan berbagai cara, diantaranya dengan pengendapan, penguapan, elektroanalisis, dan ekstraksi pelarut. Metode pemisahan yang paling baik dan populer adalah ekstraksi pelarut, karena dapat dilakukan baik dalam tingkat makro maupun mikro (Khopkar, 1990). Teknik pemisahan ion logam berat dengan membran cair merupakan salah satu pengembangan metode ekstraksi pelarut yang dapat digunakan untuk *recovery* ion logam berat dari air limbah, eksplorasi logam berharga dari bahan tambang serta untuk kepentingan analisis. Keuntungan

metode dengan sistem membran cair adalah mempunyai selektivitas dan efisiensi sistem tinggi, penggunaan pelarut, pemisahan ion yang dapat dilakukan secara kontinu dalam satu unit operasi, pengoperasian sederhana, dan biaya pengoperasian yang murah (Misra and Gill, 1996).

Membran cair ruah (*BLM, Bulk Liquid Membrane*) merupakan metode yang sering digunakan dalam teknik membran cair yang menggunakan cairan sebagai membran sehingga dibutuhkan senyawa membran yang lebih banyak. Metode ini cukup baik untuk mempelajari mekanisme transport dan pengaruh dari struktur *carrier* dalam efisiensi dan selektivitasnya. (Misra dan Gill, 1996).

Keberhasilan ekstraksi pelarut dan teknik pemisahan menggunakan membran cair ditentukan oleh kestabilan kompleks antara ion logam dengan senyawa pembawa (*carrier*). Kestabilan kompleks tersebut ditentukan oleh beberapa faktor, diantaranya jenis atom donor (gugus aktif) senyawa pembawa yang sesuai dengan konfigurasi elektron logam (Peterson, 1996). Efisiensi dan selektivitas dari transport pada berbagai teknik ekstraksi sangat ditentukan oleh *carrier* dalam membran cair (Bartsch and Way, 1996). Sumber *carrier* dapat diperoleh dari bahan alam yang melimpah sebagai contoh eugenol yang diekstrak dari minyak cengkeh.

Eugenol yang terkandung dalam minyak cengkeh, memiliki tiga gugus fungsional, yaitu alil, hidroksi dan metoksi. Melalui ketiga gugus tersebut eugenol dapat dirubah struktur senyawanya menjadi senyawa *carrier* yang selektif terhadap ion logam tertentu. Polimerisasi terhadap eugenol, menghasilkan polieugenol yang mulai dikembangkan dan dimanfaatkan secara luas (Handayani dan Wuryati, 2001). Cahyono (2007) telah meneliti bahwa turunan eugenol hasil sintesis dengan gugus aktif N yang berasal dari piridilkarbinol terbukti selektif terhadap ion logam *borderline* seperti Cu^{2+} . Turunan eugenol hasil sintesis dengan gugus aktif N dan atom donor S yang berasal dari 4-metil-5-tiazoetanol terbukti selektif terhadap ion logam *borderline* seperti Cu^{2+} dan ion logam lunak seperti Cd^{2+} (Murti, 2008). Prinsip kerja dari senyawa-senyawa pembawa ini didasarkan pada teori HSAB (pengelompokan asam basa berdasarkan kekerasan dan kelunakan) yang menyatakan bahwa secara umum ion-ion logam keras seperti

logam alkali, alkali tanah, dan ion kromium (III) lebih kuat kompleksnya dengan atom donor keras (seperti O) dan ion logam lunak (seperti Cd^{2+}) akan membentuk kompleks yang lebih kuat dengan atom donor lunak (seperti S yang berasal dari 2-tiopenmetanol) dan ion-ion logam *boderline* (seperti Cu^{2+}) lebih kuat kompleksnya dengan atom donor *boderline* seperti N (Peterson, 1996). Dengan melihat keberhasilan-keberhasilan diatas maka pada penelitian ini disintesis Polieugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM) dari eugenol dengan gugus aktif S yang berasal dari 2-tiopenmetanol. PEATM yang terbentuk diharapkan dapat digunakan sebagai *carrier* dalam *recovery* ion logam berat Cr^{3+} , Cd^{2+} , dan Cu^{2+} .

Metode Penelitian.

Alat Yang Digunakan: Peralatan gelas laboratorium, neraca analisis (Mettler-200), pH meter (HACH E C20), viscometer ubbelohde, spektrofotometer serapan atom (Perkin Elmer), FT-IR (Nicolete Avatar 360), ^1H NMR (JEOL-MY60) 60 MHz, seperangkat alat refluks.

Bahan Yang Digunakan: Eugenol p.a, SOCl_2 p.a, BF_3 -dietil eter p.a, 2-tiopenmetanol p.a, Na_2SO_4 anhidrat p.a, HCl pekat, NaHCO_3 p.a, NaOH p.a, asam kloroasetat p.a, kloroform teknis, dietileter teknis, akuades, metanol 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.

Prosedur Penelitian.

1. Sintesis Polieugenol

5 gram eugenol dimasukkan dalam labu leher tiga kemudian ditambahkan 0,5 mL BF_3 -dietileter. Campuran diaduk menggunakan *stirer* selama 1 jam dan setiap 1 jam sekali dilakukan penambahan BF_3 -dietileter selama 3 jam. 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 Na_2SO_4 anhidrat. Setelah benar-benar bebas dari air, larutan diuapkan pada suhu kamar sampai eter menguap semua kemudian diukur berat molekulnya dengan viscometer Ubbelohde. Gel yang terbentuk

dilarutkan dengan akuades kemudian ditumbuk hingga diperoleh padatan amorf. Selanjutnya dilakukan penyaringan, pengeringan dan penimbangan. Hasil yang diperoleh diuji titik lelehnya, dan diidentifikasi dengan FTIR dan ^1H NMR.

2. Sintesis Asam Polieugenoksi Asetat

Sebanyak 5 gram (0,03 mol) polieugenol dimasukkan ke dalam labu didih ukuran 100 mL, lalu ditambahkan larutan NaOH 33% (33 gram NaOH dalam 100 mL) sebanyak 17,5 mL (0,144 mol). Selanjutnya campuran diaduk selama kurang lebih 30 menit, dan ditambahkan 12,5 mL larutan asam kloroasetat 50% (50 gram dalam 100 mL air) (0,066 mol) 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 dietil eter 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 diperoleh diuji titik lelehnya dan diidentifikasi dengan FTIR dan ^1H NMR.

3. Sintesis Polieugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM)

Sejumlah 3 g (0,0135 mol) asam polieugenoksi asetat dimasukkan ke dalam labu leher tiga ukuran 100 mL dengan peralatan tambahan (corong penambah, refluks). Asam polieugenoksi asetat tersebut ditambahkan 1,6 mL (2,624 g, 0,022 mol) tionil klorida secara tetes demi tetes. Kemudian campuran direfluks selama 150 menit dalam penangas air hangat (40 °C), lalu dibiarkan dingin. Selanjutnya ke dalam campuran ditambahkan 2 mL (2,262 g, 0,0207 mol) 2-tiopenmetanol 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 anhidrit, disaring kemudian dievaporasi untuk menghilangkan pelarut yang tersisa. Selanjutnya hasil yang di dapat dianalisis dengan FTIR dan $^1\text{H NMR}$.

4. Pengukuran Berat Molekul Polimer

Sebanyak 1 gram polieugenol dan polieugenoksi asetil tiopen metanolat (PEATM) dilarutkan dalam metanol hingga konsentrasi $0,04 \text{ gmL}^{-1}$, dan dibuat variasi konsentrasi larutan melalui pengenceran dengan metanol: $0,02 \text{ gmL}^{-1}$; dan $0,01 \text{ gmL}^{-1}$. Kemudian dilakukan pengukuran waktu alir pelarut murni (t_0), yaitu metanol dan masing-masing konsentrasi larutan polimer menggunakan viskosimeter Ubbelohde, sehingga diperoleh t_0 , t_1 , t_2 , dan t_3 . Melalui perhitungan, diperoleh viskositas relatif (η_{rel}) dan viskositas spesifik (η_{sp}). Kemudian dibuat kurva viskositas tereduksi (η_{sp}/C) lawan konsentrasi (C). Selanjutnya grafik tersebut diekstrapolasi ke konsentrasi nol, sehingga akan diperoleh viskositas intrinsik [η_{sp}]. Dengan persamaan Mark-Houwink-Sakurada $[\eta] = KM_v^a$ (Hartomo, 1993).

Keterangan:

- K = Tetapan $11 \cdot 10^{-3}$
- a = Tetapan 0,725
- M = Massa Molekul Relatif
- t_0 = waktu alir pelarut (detik)
- C = konsentrasi polimer (gram/ml)
- t = waktu alir polimer (detik)
- η = viskositas larutan
- η_0 = viskositas pelarut
- η_{sp} = viskositas spesifik

Prosedur Transport Ion Logam melalui membran cair dengan *carrier* polieugenoksi asetil tiopen metanolat.

Fasa Umpan: 13 ml (30 ppm campuran ion logam Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} dalam garam klorida pada pH 5)

Fasa Organik/Membran: 0,7 g; 0,5 g; 0,3 g polieugenoksi asetil tiopen metanolat (PEATM) dalam 30 ml klorofom

Fasa Penerima: 13 ml HCl pH 1

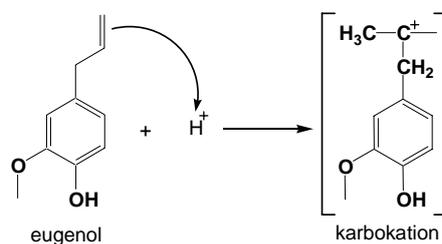
Lama pengadukan 24 jam dengan kecepatan pengadukan yang konstan.

Hasil dan Pembahasan.

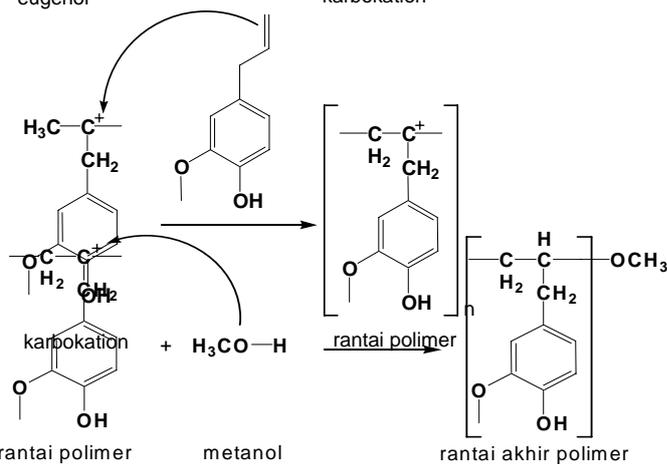
1. Sintesis Polieugenol

Bahan awal yang digunakan untuk sintesis polieugenol adalah eugenol. Eugenol mempunyai 3 gugus fungsional yaitu alil, hidroksi, dan metoksi. Melalui gugus alil, eugenol dipolimesisasi menjadi polieugenol. Polimerisasi eugenol ini dilakukan dengan menggunakan katalis BF_3 -dietileter. Reaksi polimerisasi dihentikan dengan menambahkan metanol. Mekanisme pembentukan polieugenol dapat ditunjukkan pada gambar 4.1 di bawah ini.

Tahap Inisiasi :



Tahap Propagasi :



Gambar 4.1. Mekanisme Pembentukan Polieugenol

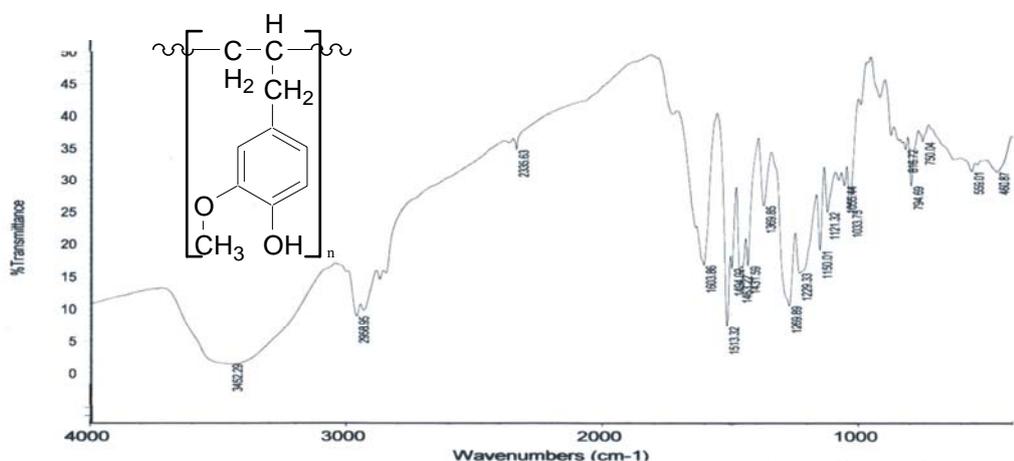
Proses polimerisasi polieugenol merupakan proses polimerisasi adisi kationik, karena gugus alil dari eugenol mengalami reaksi adisi. Mekanisme polimerisasi secara teoritis ditunjukkan pada gambar 4.1.

Pada tahap inisiasi, terjadi genol mengalami pemutusan ikatan rangkap karena proton (H^+) dialihkan dari reaksi adisi karena adanya katalis asam lewis BF_3 -diethyl eter. Gugus alil pada eu katalis asam lewis BF_3 -diethyl eter ke monomer eugenol, sehingga terbentuk karbokation. Pada tahap propagasi, terjadi pembentukan rantai dari monomer eugenol. Proses ini berkelanjutan sampai terbentuk rantai polimer yang panjang. Tahap terminasi merupakan tahap berakhirnya proses polimerisasi yaitu dengan menambahkan metanol untuk menghentikan pertumbuhan rantai. Dengan penambahan metanol maka diharapkan ujung akhir dari polimer tersebut adalah gugus metoksi.

Polieugenol yang dihasilkan berbentuk gel, kental, berwarna coklat kehitaman. Dari 5 gram eugenol dihasilkan 3,57 gram polieugenol (rendemen 71,4 %). Polieugenol mempunyai sifat fisik antara lain : titik lebur : $80-83^\circ C$; $85-88^\circ C$, berat molekul : 9799 gmol^{-1} . Dari uji kelarutannya polieugenol larut dalam metanol, kloroform, eter, benzene, dan tidak larut dalam karbon tetraklorida, heksana, dan kerosene (minyak tanah). Gel yang terbentuk kemudian dilarutkan dalam akuades, dikeringkan sampai terbentuk padatan amorf

1.1 Analisis polieugenol dengan FTIR

Hasil analisis FTIR polieugenol nampak bahwa hilangnya spektra vinil pada bilangan gelombang $996,25 \text{ cm}^{-1}$, dan $914,83 \text{ cm}^{-1}$. Hal ini menunjukkan telah terjadi polimerisasi.



(Kartikawati, 2007)

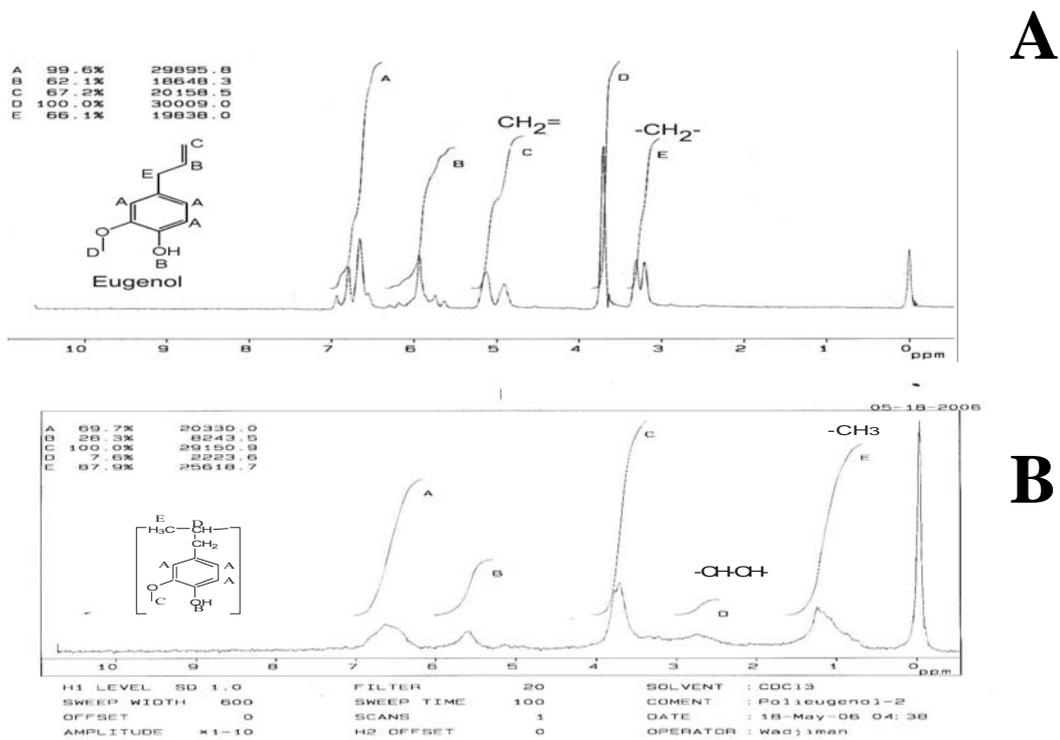
Gambar 4.2. Spektra FTIR Senyawa Polieugenol

Tabel 4.1. Data Spektra FTIR Eugenol dan Polieugenol

Serapan (cm ⁻¹)	Gugus Karakteristik	Eugenol	Polieugenol
3525	Gugus Hidroksil	Ada	Ada
2972 dan 2841	Gugus Karbon jenuh	Ada	Ada
1636	Gugus Karbon tak jenuh	Ada	Tidak ada
1608,25 dan 1513,37	Gugus aromatik	Ada	Ada
1431,1	Gugus metilen	Ada	Tidak Ada
996,25 dan 914,83	Gugus Vinil	Ada	Ada
818,63	Aromatik tersubstitusi		

1.2 Analisis polieugenol dengan ¹H NMR

Hasil analisis ¹H NMR juga menunjukkan bahwa telah terjadi polimerisasi. Ini dapat dilihat dari spektra ¹H NMR polieugenol dibandingkan dengan spektra ¹H NMR eugenolnya (Gambar 4.3). Terjadinya polimerisasi ditunjukkan dengan hilangnya pergeseran kimia $\delta = 4,75 - 5,2$ ppm *doublet*, yang menunjukkan adanya gugus CH₂ = pada eugenol. Dan pada polieugenol muncul spektra baru antara 2,4 – 3,0 ppm yang menunjukkan adanya gugus -CH- pada polimer. Munculnya sinyal baru dengan harga pergeseran kimia 0,7 – 1,5 ppm merupakan karakteristik dari tiga atom hidrogen pada gugus metil (CH₃-) pada tulang punggung polimer. Hasil analisis yang sama juga didapat oleh Handayani (2001). Jadi dapat disimpulkan bahwa reaksi polimerisasi eugenol telah terjadi.



(Kartikawati, 2007)

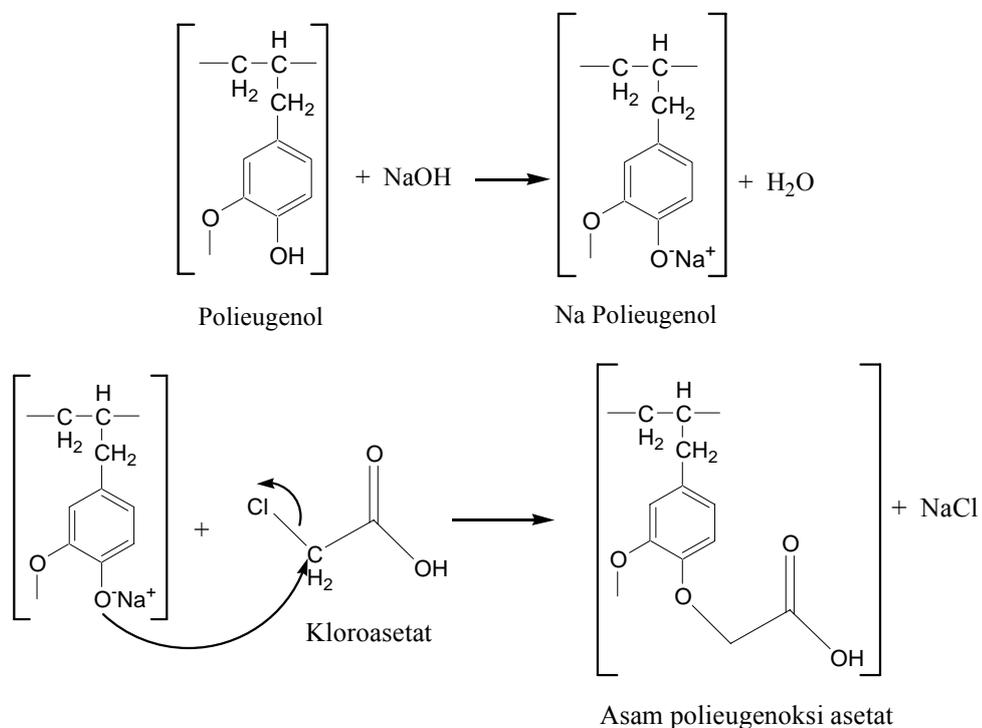
Gambar 4.3. Spektra ^1H NMR Senyawa Eugenol (A) dan Polieugenol (B)

Tabel 4.2. Data Spektra ^1H NMR Polieugenol

Sinyal	Pergeseran Kimia δ (ppm)	Kenampaan	Jumlah dan kedudukan atom H
A	6,2 – 7,1	Multiplet	3 H dari benzena
B	5,3 – 5,8	Singlet	1 H dari OH
C + D	3,5 – 3,9 ; 2,4 – 2,9	Singlet	3 H dari –OCH ₃ dan 2 H dari –CH ₂ -/- -CH- CH-
E	0,7 – 1,5	Multiplet	3 H dari –CH ₃

2. Sintesis Asam Polieugenoksi Asetat

Sintesis asam polieugenoksi asetat ini dilakukan dengan penambahan NaOH dan asam kloroasetat. Melalui gugus hidroksil, polieugenol bereaksi dengan basa membentuk garam polieugenolat. Proton dalam OH ini mudah lepas karena anionnya terstabilkan oleh resonansi cincin benzena. Basa NaOH yang ditambahkan dibuat berlebih agar menghasilkan garam semaksimal mungkin. Garam natrium polieugenolat yang terbentuk direaksikan dengan asam kloroasetat membentuk asam polieugenoksi asetat. Reaksi pembentukan asam polieugenoksi asetat ditunjukkan pada gambar 4.4 di bawah ini.



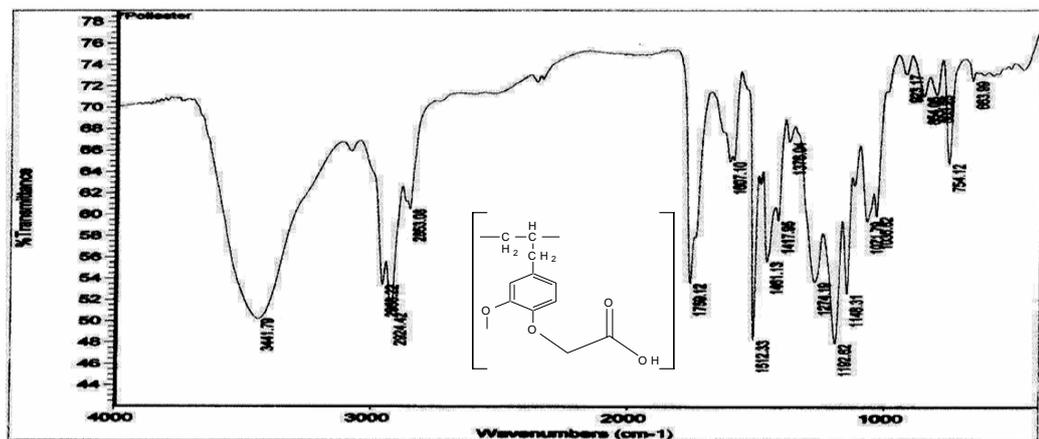
Gambar 4.4. Reaksi Pembentukan Asam Polieugenoksi Asetat

Asam polieugenoksi asetat yang telah terbentuk dimurnikan dengan cara ekstraksi menggunakan dietileter untuk menghilangkan pengotor yang bersifat polar dan ekstraksi dengan NaHCO₃ untuk menghilangkan pengotor yang bersifat non polar. Asam polieugenoksi asetat hasil sintesis berbentuk endapan berwarna coklat kehitaman, titik lebur: 105°C, berat molekul relatif: 5980,54 gmol⁻¹ dan mempunyai rendemen sebesar 92,4%. Uji kelarutan dengan senyawa organik pada

temperatur 28⁰C menunjukkan senyawa ini larut dalam eter, metanol, kloroform, dan sedikit larut dalam benzena

2.1 Analisis Asam Polieugenoksi Asetat dengan FTIR

Hasil Analisis FTIR dapat dilihat pada gambar 4.5. Pada spektra FTIR terdapat pita serapan 3441,70 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus hidroksil (O-H). Pita serapan pada range 3000-2800 cm⁻¹ merupakan gugus karbon jenuh (Csp³-H), pita serapan 1607,10 cm⁻¹ dan 1512,23 cm⁻¹ merupakan gugus aromatis (C=C), pita serapan 1431,13 cm⁻¹ menunjukkan gugus metilen (-CH₂-) dan pita serapan pada pita serapan 814,05 cm⁻¹ dan 823,17 cm⁻¹ menunjukkan bahwa aromatik tersebut tersubstitusi. Gugus karbonil asam ditunjukkan oleh serapan pada 1739,12 cm⁻¹.



(Kartikawati, 2007)

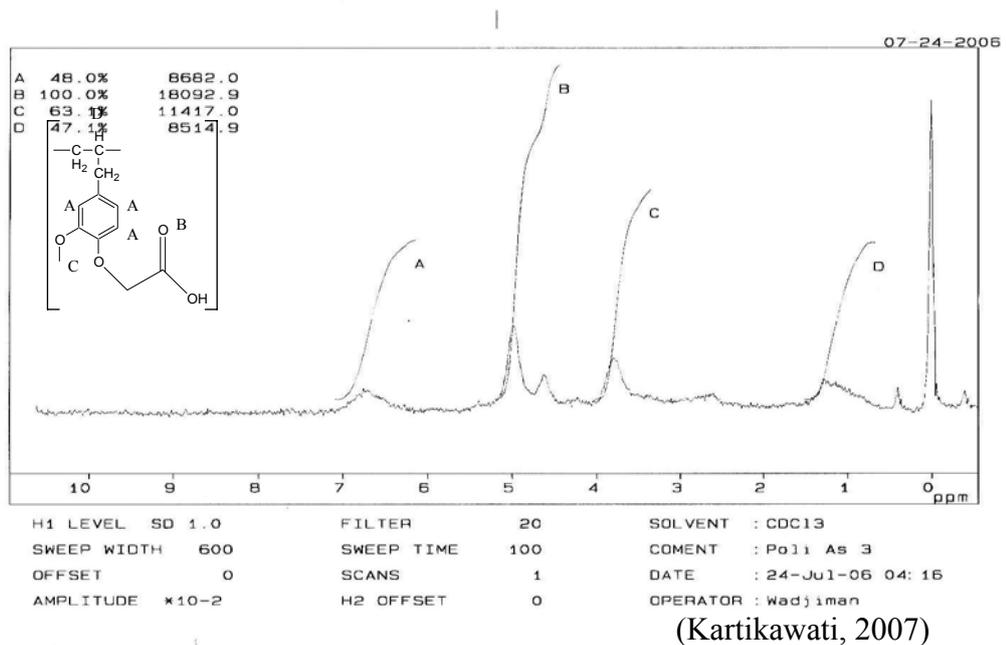
Gambar 4.5. Spektra FTIR Senyawa Asam Polieugenoksi Asetat

Berdasarkan pita-pita serapan pada spektra FTIR dapat disimpulkan bahwa senyawa yang dianalisis mengandung inti aromatis tersubstitusi, gugus OH, metilen, aromatis, karbon jenuh dan karbonil asam.

2.2 Analisis Asam Polieugenoksi Asetat dengan ¹H NMR

Hasil analisis ¹H NMR sampel polieugenoksi asetat diperoleh perbedaan yang nampak pada spektra ¹H NMR polieugenoksi asetat dengan spektra polieugenol. Pada spektra polieugenoksi asetat terjadi pergeseran kimia $\delta = 6,7-7$

ppm (A) menunjukkan adanya gugus $-C_6H_3$ (*singlet*), adanya serapan pada $\delta = 4,6$ ppm (B) menunjukkan adanya gugus $-OCH_2-$ (*singlet*), adanya serapan pada $\delta = 3,8$ ppm (C) menunjukkan adanya gugus $-OCH_3-$ (*singlet*) dan serapan pada $\delta = 0,5 - 1,5$ ppm (D) menunjukkan adanya gugus $-CH_2-CH_2-$ (*multiplet*). Ini ditunjukkan dari gambar 4.6 di bawah ini.



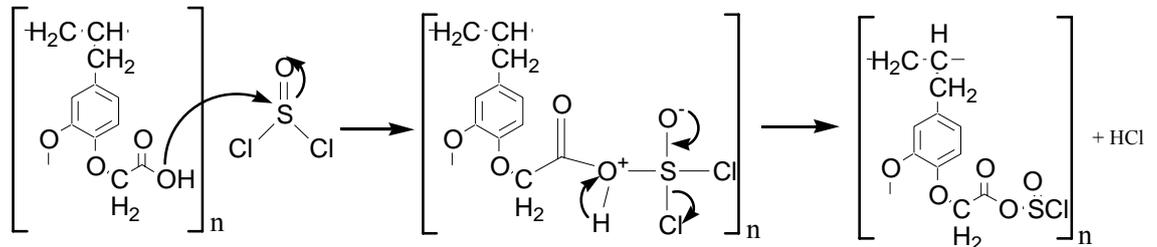
Gambar 4.6. Spektra 1H NMR Senyawa Asam Polieugenoksi Asetat

Berdasarkan hasil analisis FTIR dan 1H NMR maka dapat disimpulkan bahwa asam polieugenoksi asetat telah terbentuk.

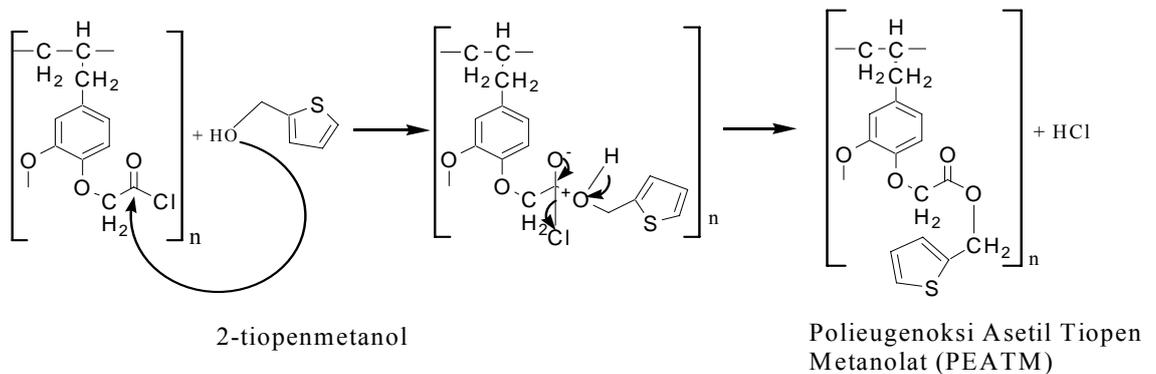
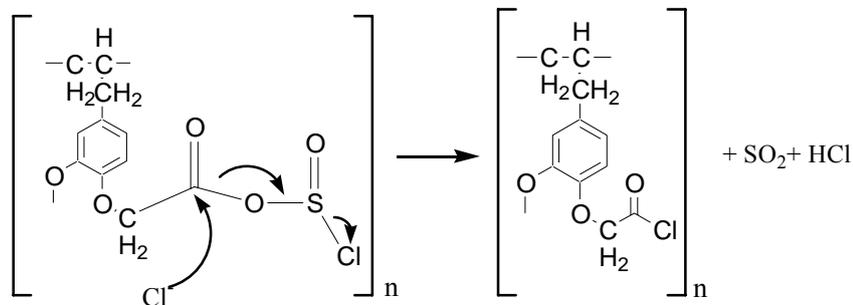
3. Sintesis Senyawa Polieugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM)

Senyawa Polieugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM) disintesis dari asam polieugenoksi asetat. Asam polieugenoksi asetat merupakan asam karboksilat yang dapat bereaksi dengan alkohol membentuk ester. Namun karena reaksi esterifikasi bersifat reversibel (Fessenden dan Fessenden, 1984) maka rendemen yang dihasilkan kurang memuaskan. Oleh karena itulah dalam penelitian ini tidak dilakukan sintesis ester secara langsung, melainkan perubahan asam polieugenoksi asetat menjadi klorida asam terlebih dahulu menggunakan tionil klorida, kemudian klorida asam yang terbentuk baru

direaksikan dengan alkohol. Metode ini dapat menghasilkan ester dengan rendemen yang lebih baik. Mekanisme esterifikasi secara teoritis ditunjukkan pada gambar 4.7.



Asam polieugenoksi asetat

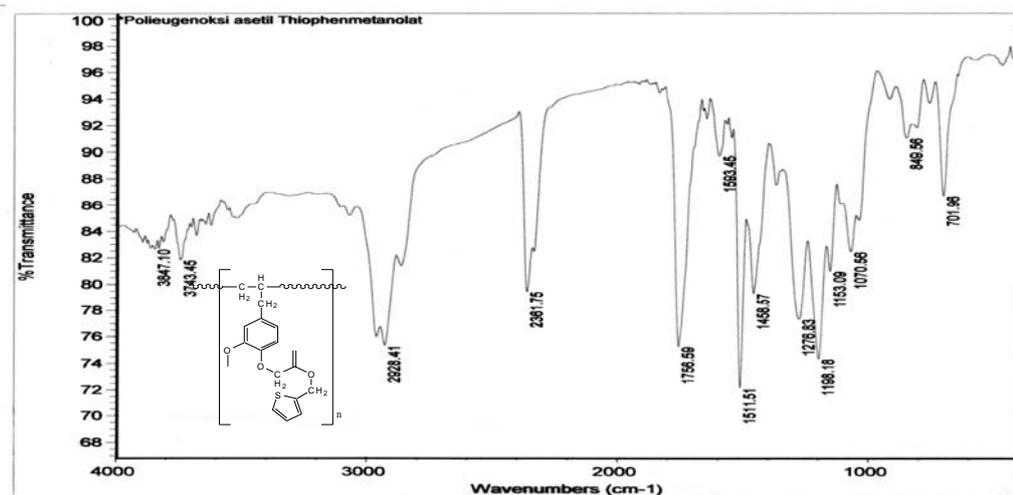


Gambar 4.7. Reaksi Pembentukan Polieugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM)

PEATM yang dihasilkan dalam penelitian ini memiliki rendemen hasil 93,3 %, berbentuk cair, kental dan berwarna coklat kehitaman. Uji kelarutan dengan senyawa organik menunjukkan senyawa ini larut dalam klorofom dan benzena namun sukar larut dalam n-heksan.

3.1 Analisis Polieugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM) dengan FTIR

Hasil analisis FTIR senyawa Polieugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM) dapat dilihat pada gambar 4.8 dan Tabel 4.3.



Gambar 4.8. Spektra FTIR Senyawa Polieugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM)

Tabel 4.3. Data Spektra FTIR Polieugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM)

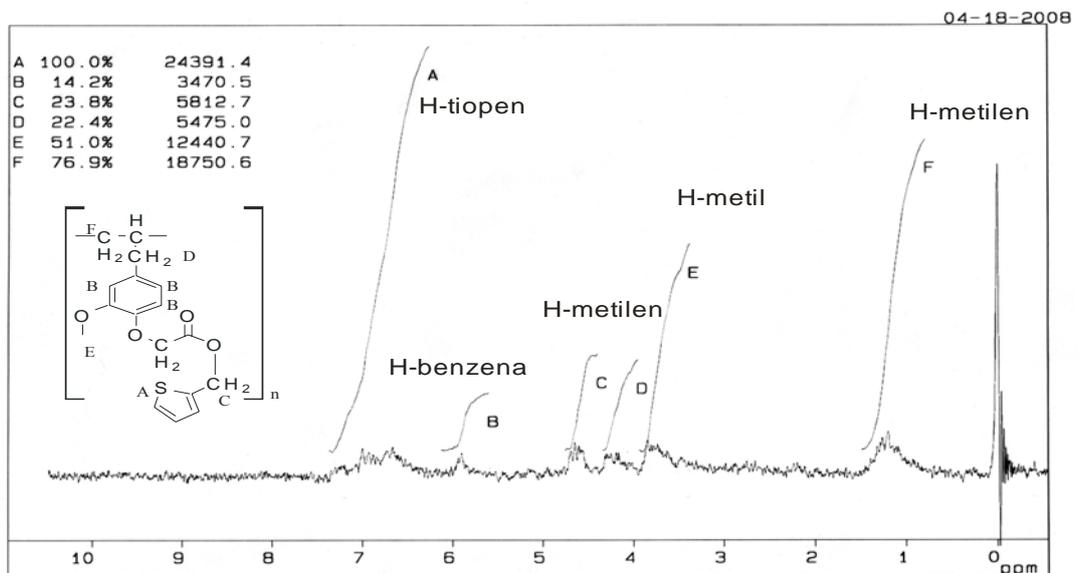
Gugus karakteristik	Jenis Ikatan	Serapan (cm ⁻¹)
Aromatik tersubstitusi	Ar-R (bending)	700-900
Gugus metilen (-CH ₂ -)	Csp ³ -H (bending)	2800-3000
	C-C (stretching)	1465
Gugus karbonil ester	C=O (stretching)	1756,59
Gugus aromatik	C=C (stretching)	1475-1600
	Csp ² -H (stretching)	3000-3100

Terbentuknya ester dapat diketahui dari spektra inframerah pada bilangan gelombang 1756,59 cm⁻¹ yang merupakan spektra dari gugus karbonil ester. Perbedaan dengan karbonil asam adalah pada ester muncul pada bilangan gelombang yang lebih besar (Hendayana, 1993). Bukti lain telah terbentuknya ester adalah hilangnya spektra karakteristik dari gugus OH ikatan hidrogen yang

membentuk pita yang lebih lebar pada bilangan gelombang sekitar 3400-3500 cm^{-1} karena reaksi esterifikasi.

3.2 Analisis Polieugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM) dengan ^1H NMR

Spektroskopi ^1H NMR akan memberikan keterangan tentang jumlah setiap tipe atom hidrogen. Spektroskopi ^1H NMR juga akan memberikan keterangan tentang sifat lingkungan setiap tipe atom hidrogen tersebut (Sastrohamidjojo, 1988). Hasil analisis Polieugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM) dengan menggunakan ^1H NMR dapat dilihat pada gambar 4.9 di bawah ini.



Gambar 4.9. Spektra ^1H NMR Senyawa Polieugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM)

Perbedaan yang nampak pada spektra ^1H NMR PEATM dengan spektra asam polieugenol asetat adalah munculnya spektra baru pada serapan δ 6,83 - 7,40 ppm (A) menunjukkan adanya senyawa tiopen (Lampiran E), adanya serapan pada δ 4,46 ppm (D) menunjukkan adanya gugus metilen ($-\text{CH}_2-$) dan serapan pada δ 4,89 ppm (C) menunjukkan adanya gugus metilen ($-\text{CH}_2-$). Jadi dapat disimpulkan bahwa reaksi esterifikasi telah terjadi.

4. Penentuan Berat Molekul Polimer

Polieugenol dan Polieugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM) yang diperoleh ditentukan massa molekul relatifnya berdasarkan pengukuran waktu alir masing-masing larutan yang dibuat. Pengukuran berat molekul ini dilakukan untuk mengetahui polieugenol dan PEATM hasil sintesis telah menjadi polimer. Suatu senyawa dapat disebut polimer jika mempunyai derajat pengulangan (n) minimal adalah 60. Penentuan nilai viskositas intrinsik $[\eta]$ berdasarkan persamaan (Rosenthal, 1990):

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + k[\eta]^2C \quad \dots(9)$$

Selanjutnya dengan cara membuat grafik, maka akan diketahui nilai viskositas intrinsik $[\eta]$ polimer yang terbentuk.

Setelah diketahui nilai viskositas intrinsiknya, massa molekul relatif dihitung dengan persamaan Mark-Houwink-Sakurada yaitu (Rosenthal, 1990):

$$[\eta] = k Mv^a \quad \dots(10)$$

Nilai k dan a merupakan ketetapan dengan $k = 11 \cdot 10^{-3}$ dan $a = 0,725$ (Bandrup, 1975).

Pada penentuan berat molekul polimer ini dilakukan dengan cara menentukan waktu alir polimer dalam metanol dengan variasi konsentrasi yaitu 0,01 mg/L,

0,02 mg/L, 0,04 mg/L dan didapatkan data sebagai berikut:

Perhitungan berat molekul polieugenol adalah sebagai berikut :

Tabel 4.4. Waktu alir Polieugenol dalam pelarut metanol (t)

Konsentrasi polimer	0,01 mg/L	0,02 mg/L	0,04 mg/L
Waktu alir (detik)	35.409	36.346	38.109
	35.427	37.024	38.256
	35.492	37.384	38.376
Rata-rata	35.443	36.918	38.247

Dengan waktu alir metanol adalah sebagai berikut:

Tabel 4.5. Waktu alir metanol (t_0)

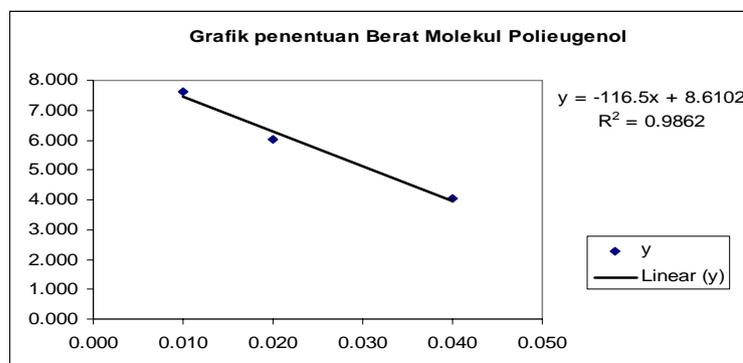
No	Waktu alir metanol (detik)
1	32.903
2	32.930
3	32.981
Rata-rata	32.938

Dari data di atas dapat dibuat grafik sebagai berikut:

Tabel 4.6. Perhitungan untuk membuat grafik penentuan berat molekul polimer

t_0	t	$\eta_{sp} = (t - t_0)/t_0$	C	η_{sp}/C
32.938	35.443	0,076	0,01	7,60
32.938	36.918	0,121	0,02	6,05
32.938	38.247	0,161	0,04	4,03

Kemudian dibuat grafik antara konsentrasi dengan η_{sp}/C



Gambar 4.10. Grafik Penentuan Berat Molekul Polieugenol

Dari grafik di atas diperoleh intersep 8,6102 yang merupakan nilai viskositas intrinsik $[\eta]$ sehingga massa molekul relatif dapat ditentukan. Dari perhitungan diperoleh massa molekul relatif polieugenol adalah 9799 gmol^{-1} dengan derajat pengulangan $n = 60$. Ini menunjukkan bahwa polieugenol hasil sintesis merupakan polimer.

Sedangkan perhitungan berat molekul PEATM adalah sebagai berikut :

Tabel 4.7. Waktu alir PEATM dalam pelarut metanol (t)

Konsentrasi polimer	0,01 mg/L	0,02 mg/L	0,04 mg/L
Waktu alir (detik)	34,632	36,202	37,622
	35,418	36,326	36,978
	34,530	36,624	37,586
Rata-rata	34,860	36,384	37,395

Sedangkan waktu alir metanol adalah sebagai berikut:

Tabel 4.8. Waktu alir metanol (t_0)

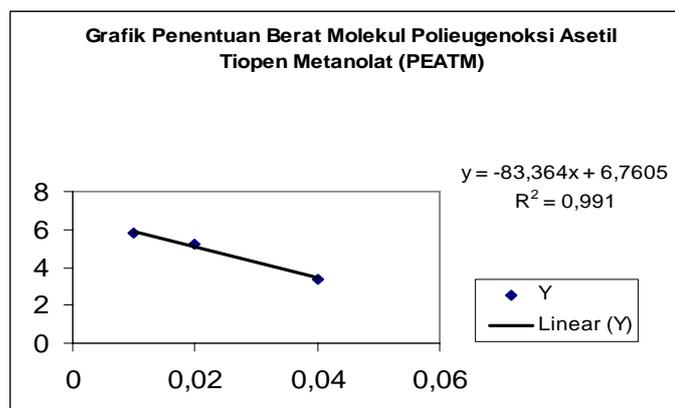
No	Waktu alir metanol (detik)
1	32.903
2	32.930
3	32.981
Rata-rata	32.938

Dari data di atas dapat dibuat grafik sebagai berikut:

Tabel 4.9. Perhitungan untuk membuat grafik penentuan berat molekul polimer

t_0	t	$\eta_{sp} = (t - t_0)/t_0$	C	η_{sp}/C
32.938	34,860	0,058	0,01	5,835
32.938	36,384	0,104	0,02	5,231
32.938	37,395	0,135	0,04	3,380

Kemudian dibuat grafik antara konsentrasi dengan η_{sp}/C



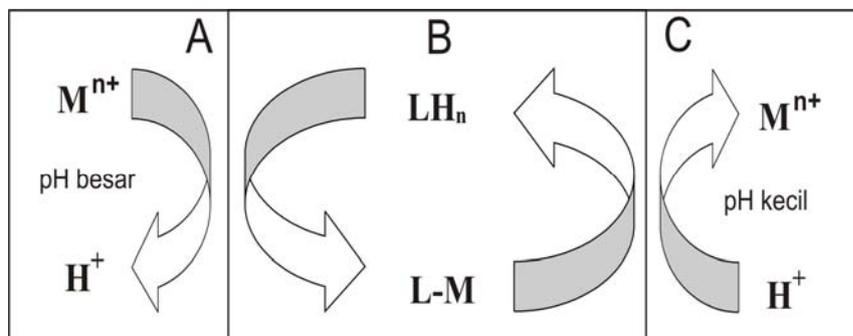
Gambar 4.11. Grafik Penentuan Berat Molekul Poli Eugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM)

Dari grafik di atas diperoleh intersep 6,7605 yang merupakan nilai viskositas intrinsik $[\eta]$ sehingga massa molekul relatif dapat ditentukan. Dari perhitungan diperoleh massa molekul relatif adalah $7019,8 \text{ gmol}^{-1}$ dengan derajat pengulangan $n = 22$. Berkurangnya derajat pengulangan (n) ini disebabkan karena pemutusan rantai polimer akibat dari pembentukan rantai polimer yang tidak stabil.

5. Transport Logam dengan Polieugenoksi Asetil Tiopen Metanolat (PEATM) sebagai *carrier* dengan Teknik BLM (*Bulk Liquid Membrane*)

Pada penelitian ini, kemampuan PEATM sebagai *carrier* pada pemisahan logam dipelajari dengan teknik BLM. Pada teknik ini, digunakan pipa U yang berisi fase umpan, fase organik (membran cair) dan fase penerima. Fase umpan sebanyak 13 ml berisi campuran ion logam berat yang diuji, yaitu Cu(II), Cd(II) dan Cr(III) masing-masing 30 ppm (pH 5,01). Pada penelitian ini menggunakan larutan buffer fosfat pH 5,01 karena semua logam dapat terekstraksi pada pH mendekati netral (Hiratani and Kasuga., 1996). Membran cair yang digunakan adalah PEATM dengan variasi massa membran cair 0,7 gram, 0,5 gram dan 0,3 gram dalam pelarut klorofom sebanyak 30 ml. Fase penerima adalah larutan HCl 0,1 M sebanyak 13 ml (pH 1,07). Pada penelitian ini dipilih sistem membran dengan menggunakan fase penerima HCl 0,1 M (pH 1,07) sebagai kondisi optimum untuk pemisahan ion Cu^{2+} , Cd^{2+} , dan Cr^{3+} (Hiratani and Kasuga., 1996). pH larutan penerima harus lebih asam dibandingkan larutan umpan karena larutan penerima yang digunakan harus larutan yang mempunyai sifat asam yang lebih kuat sehingga mampu memecah kompleks yang terbentuk di antarmuka fasa membran-fasa penerima. Pemilihan pH 5 pada fase umpan dan pH 1 pada fase penerima dalam larutan kloroforn juga berdasarkan dari penelitian sebelumnya yang telah dilakukan oleh Cleij, dkk, 1997 dengan menggunakan N,N'-dioktigliisilglisin sebagai membran cair dengan teknik BLM. Proses transport dilakukan selama 24 jam dan dilakukan pengadukan terus menerus pada kecepatan yang konstan.

Proses BLM dilakukan tiga kali dengan massa PEATM sebagai *carrier* yang berbeda. Pada BLM I, PEATM sebanyak 0,7 gram, BLM 2 menggunakan PEATM sebanyak 0,5 gram dan BLM 3 menggunakan PEATM sebanyak 0,3 gram. Dalam proses *recovery* ion logam berat dengan teknik BLM ini terjadi perubahan pH pada fase umpan dan penerima dari keadaan semula. Perubahan pH ini menunjukkan adanya mekanisme pertukaran ion logam dan ion H^+ antara kedua fase tersebut. Mekanisme transport ion-ion logam dari fase umpan ke fase penerima melalui membran kloroform (Hiratani and Kasuga, 1996), dapat dilihat pada gambar 4.12.



Gambar 4.12. Mekanisme pertukaran kation

A : fase umpan B : fase organik C : fase penerima

L : pembawa M: ion logam

Setelah proses pengadukan selama 24 jam diperoleh pH pada fase umpan menurun dan pH pada fase penerima meningkat. Hal ini terjadi karena adanya pertukaran ion H^+ yang dilepaskan oleh ligan (*carrier*) dengan ion logam yang terdapat pada fasa umpan, kemudian ion logam tersebut membentuk kompleks ion logam-ligan dan akan dibawa ke fasa penerima untuk melepas ion logam yang akan dipertukarkan dengan ion H^+ pada fasa penerima. Proses ini terjadi secara berulang-ulang sampai tidak ada ion logam yang dapat dipertukarkan. Hal ini mengindikasikan bahwa telah terjadi proses transport ion logam dari fasa umpan ke fasa penerima.

Tabel 4.10. Perubahan pH sebelum dan sesudah pengadukan pada BLM.

Transport	pH Umpan		pH Penerima	
	Mula-mula	pH sesudah	Mula-mula	pH sesudah
BLM 1	5,01	4,84	1,07	3,56
BLM 2	5,01	4,61	1,07	2,15
BLM 3	5,01	4,42	1,07	1,98

Keterangan:

BLM 1 : BLM dengan massa PEATM 0,7 gram

BLM 2 : BLM dengan massa PEATM 0,5 gram

BLM 3 : BLM dengan massa PEATM 0,3 gram

Untuk membuktikan adanya proses transport tersebut, konsentrasi ion logam fasa umpan dan fasa penerima ditentukan dengan menggunakan AAS. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada tabel di bawah ini:

Tabel 4.11. Hasil % transport ion logam dari fasa umpan ke fasa penerima dengan teknik

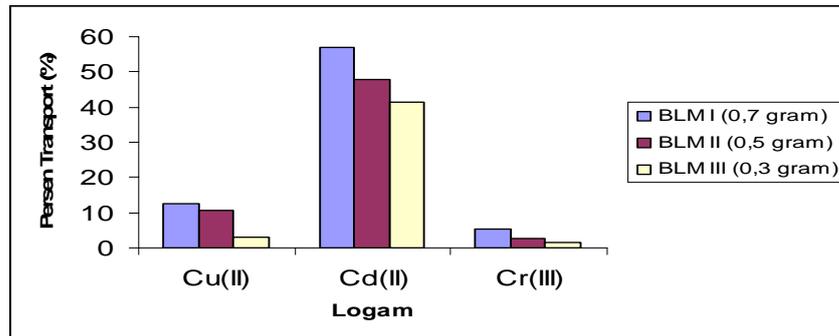
Transport	BLM		
	% Transport		
	Logam Cu(II)	Logam Cd(II)	Logam Cr(III)
BLM 1	12,59	56,80	5,14
BLM 2	10,66	47,77	2,48
BLM 3	3,15	41,50	1,68

Keterangan:

BLM 1 : BLM dengan massa PEATM 0,7 gram

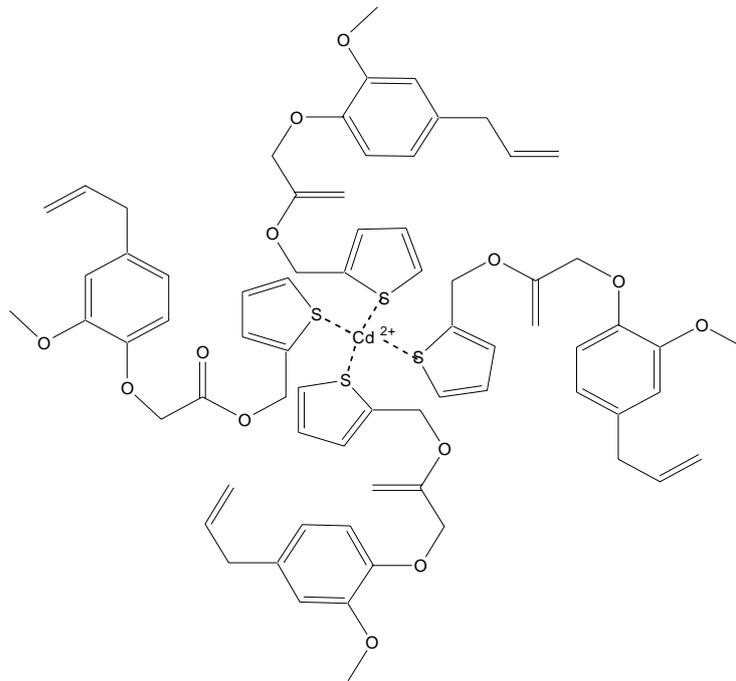
BLM 2 : BLM dengan massa PEATM 0,5 gram

BLM 3 : BLM dengan massa PEATM 0,3 gram



Gambar 4.13. Diagram Transport Ion Logam di Fasa Penerima

Berdasarkan hasil proses transport yang diperoleh, dapat diketahui bahwa pada BLM 1, BLM 2 dan BLM 3 logam yang tertransport paling besar adalah ion logam Cd^{2+} kemudian diikuti ion logam Cu^{2+} dan Cr^{3+} . Ini menunjukkan senyawa pembawa (*carrier*) PEATM lebih selektif terhadap ion logam Cd^{2+} , karena senyawa PEATM mengandung gugus S. Gugus S termasuk golongan basa lunak sehingga akan membentuk kompleks kuat dengan asam lunak yaitu ion logam Cd^{2+} . Ini sesuai dengan teori HSAB (*Hard Soft Acid Base*) senyawa dengan atom donor lunak seperti atom S akan selektif terhadap ion logam lunak Cd^{2+} (Peterson, 1996). $Cd(II)$ merupakan ion logam asam lunak sehingga dapat berikatan dengan ligan bergugus aktif S yang merupakan atom donor lunak lebih kuat dibandingkan ion logam lain. Ikatan antara PEATM sebagai senyawa pembawa dengan ion logam Cd^{2+} belum diketahui secara pasti. Diperkirakan ikatan tersebut seperti terlihat pada gambar 4.14.



Gambar 4.14. Perkiraan bentuk kompleks ligan-ion logam

Dari perkiraan bentuk kompleks ligan-ion logam, maka atom O menjadi disfungsi karena adanya halangan sterik yang menyebabkan atom O tidak bisa membentuk kompleks dengan Cr^{3+} sehingga persen transport Cr^{3+} menjadi kecil. Masih adanya ion logam Cu^{2+} yang ikut tertransport ke fase penerima disebabkan kompleks ligan S dengan ion Cu^{2+} tetapi kompleks yang terbentuk mempunyai stabilitas yang lemah. Sehingga transport ion logam terbanyak adalah Cd^{2+} , selanjutnya Cu^{2+} dan Cr^{3+} .

Dalam penelitian ini dipelajari pula pengaruh massa senyawa pembawa terhadap besar transport ion logam dengan membandingkan hasil transport ion logam menggunakan massa membran PEATM yang berbeda, yakni 0,7 g; 0,5g dan 0,3 g. Dari data yang diperoleh diketahui BLM 1 yang menggunakan 0,7 g senyawa pembawa PEATM menghasilkan persen transport Cd^{2+} yang lebih besar dibandingkan dengan BLM 2 dan BLM 3 yang menggunakan 0,5 g dan 0,3 g senyawa pembawa PEATM. Ini menunjukkan bahwa semakin banyak massa membran cair yang digunakan akan semakin banyak pula ion logam yang akan tertansport ke fase penerimanya. Perilaku ini mungkin berkaitan dengan semakin

besarnya peluang ion logam untuk berikatan dengan senyawa pembawa pada massa yang semakin besar.

Kesimpulan dan Saran.

Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan:

1. Senyawa pembawa (*carrier*) polieugenoksi asetil tiopen metanolat (PEATM) telah berhasil disintesis dari eugenol.
2. Pemisahan logam berat Cu^{2+} , Cd^{2+} dan Cr^{3+} dengan teknik BLM dapat dilakukan menggunakan *carrier* polieugenoksi asetil tiopen metanolat (PEATM).
3. Dari hasil transport diperoleh bahwa polieugenoksi asetil tiopen metanolat (PEATM) lebih selektif terhadap Cd^{2+} daripada Cu^{2+} dan Cr^{3+} dengan persen transport berturut-turut adalah 56,80%; 12,59%; 5,14% dengan menggunakan massa PEATM 0,7 g, 47,77%; 10,66%; 2,48% dengan menggunakan massa PEATM 0,5 g dan 41,50%; 3,15%; 1,68% dengan menggunakan massa PEATM 0,3 g.

Saran

Perlu dilakukan penelitian lanjutan tentang optimalisasi teknik BLM (*Bulk Liquid Membrane*) agar diperoleh hasil *recovery* logam berat yang maksimal.

Daftar Pustaka.

Anonim, 7 Juli 2008, [http:// www.chemblink.com/productSupplier/2-thiophenemethanol](http://www.chemblink.com/productSupplier/2-thiophenemethanol).

Bartsch, R. A., and Way, J. D., 1996, Chemical Separation With Liquid Membrane: An Overview, Journal American Chemical Society, Washington, page 1-6.

Brandrup, J., and Immergut, 1975, *Polymer Handbook*, Second Edition, John Willey & Sons, New York.

Cahyono, H., 2007, *Polieugenol Bergugus Aktif N Sebagai Carrier Selektif dan Efektif Bagi Recovery Logam Berat Dengan Teknik Membran Cair*, Skripsi Jurusan Kimia FMIPA UNDIP, Hal 39-43.

Cleij, M.C., Scrimin, P., Tecilla, P., and Tonellato, U., 1997, Efficient and Highly Selective Copper (II) Transport across a Bulk Liquid Chloroform Membrane mediated by Liphophilic Dipeptides, *J. Org. Chem.*, 62, 5592-5599.

Cotton, and Wilkinson, 1989, *Basic Inorganic Chemistry*, John Willey & Sons, Texas and University College Station, Texas, USA.

Djunaidi, M. C., dkk., 2007, Sintesis Polieugenol Sebagai Ekstraktan Selektif Logam Krom (III), *Jurnal Alchemy Jurusan Kimia FMIPA UNS*, Vol 6 No,1.

Fessenden, R. H., dan Fessenden J. S., 1997, *Kimia Organik Jilid 2*; a.b.: Pudjaatmaka, A. H., Edisi ke-3, Erlangga, Jakarta, Hal. 311-358.

Greenwood, N.N and Earnshaw, A., 1997, *Chemistry of the Element*, Second Edition, Butterworth-Heinemann, U.K.

Guenther, E., 1948, *The Essential Oils: Individual Essential Oils of The Plant Familier*, Vol. 4, D. Van Ostrand Co. Inc., New York.

Handayani, Wuryanti., 2001, Sintesis Polieugenol dengan Katalis Asam Sulfat, *Jurnal Ilmu Kimia Dasar, FMIPA Universitas Jember*, Volume 2, Nomor 2 hal. 103-110.

Hartomo, 1993, *Dasar-Dasar Profesi Politeknik Pemrosesan Polimer Praktis*, Andi, Yogyakarta.

Hendayana, S., Kadarohman, A., Sumarna, AA., dan Supriatna, A., 1993, *Kimia Analitik Instrumen*, IKIP Semarang Press, Semarang.

Hiratani, K., and Kasuga., 1996, Highly Selective Transport of Heavy Metal Ions by Novel Amide Compounds, *Journal American Chemical Society*, Washington, page 170.

Kartikawati, N. G., 2007, Pemisahan Logam Berat Dengan Polieugenol Sebagai Carrier Menggunakan Teknik BLM (Bulk Liquid Membrane), Skripsi Jurusan Kimia FMIPA UNDIP, Hal. 26-34.

Khopkar, S.M., 1990, *Konsep Dasar Kimia Analitik*, UI Press, Jakarta, Hal. 274-277.

Misra, B. M., and Gill, J. S., 1996, Supported Liquid Membranes In Metal Separation, *Jornal American Chemical Society*, Washington, page 361-368.

Murti, R.H., 2008, Recovery Logam Cu²⁺, Cd²⁺ Dan Cr³⁺ Dengan Teknik Membran Cair Menggunakan Carrier Tiazetil Metil Eugenoksi Asetat Hasil Sintesis, Skripsi Jurusan Kimia FMIPA UNDIP, Hal. 37-41.

Peterson, R. T., 1996, Design of Macrocyclic Carriers for Liquid Membrane, In *Chemical Separations with Liquid Membranes*, Journal American Chemical Society, Washington DC.

Rosenthal, L. C., 1990, A Polymer Viscosity Experiment with No Right Answer, *J. Chem. Educ*, page 67, 70-80.

Sastrohamidjojo, H., 1988, Spektroskopi, Edisi 1, Cetakan 1, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta, Hal. 71-100.

Underwood, A.L. dan R. A. Day, Jr., 2002, Analisis Kimia Kuantitatif, a.b.: Pudjaatmaka, A.H., Edisi Kelima, Erlangga, Jakarta, Hal. 421-428.

Vogel., 1990, Buku Teks Analisis Anorganik Makro dan Semimikro Jilid I, a.b.: Pudjaatmaka, A.H., Edisi Kelima, PT. Kalman Media Pusaka, Jakarta, Hal. 229-235 dan 270.

Wilcox, C.F., and Wilcox, M.F., 1995, Experimental Organic Chemistry, 2nd edition, Prentice-Hall, New Jersey, page 263-287.