

Sintesis Senyawa Pembawa Tiofen Metil Eugenoksi Asetat (TMEA) Untuk *Recovery* Logam Perak (I) Dari Limbah Fotografi Dengan Teknik Membran Cair Ruah (BLM)

(Synthesized of Thiophene Eugenoxy Acetate (TMEA) As a Carrier Compound for Recovery Silver (I) From Photographic Waste By Bulk Liquid Membrane (BLM) Technique)

Muhammad Cholid Djunaidi*), Pratama Jujur Wibawa, Slamet Setiadi

Laboratorium Kimia Analitik Jurusan Kimia FMIPA Universitas Diponegoro

*) Corresponding author: choliddjunaidi@live.undip.ac.id

ABSTRAK

Perak merupakan suatu logam berharga yang digunakan dalam film foto karena bersifat fotosensitif. Pembuangan limbah fotografi secara langsung ke lingkungan menyebabkan pencemaran yang berbahaya karena perak juga dikelompokkan sebagai logam berbahaya, sehingga harus didapatkan kembali secara sempurna baik karena alasan ekonomi maupun alasan lingkungan.

Proses *recovery* perak dapat dilakukan dengan teknik membran cair ruah (BLM) menggunakan tiofen metil eugenoksi asetat (TMEA) sebagai senyawa pembawa dan HCl sebagai fasa penerima. TMEA merupakan senyawa turunan eugenol yang memiliki gugus aktif S sehingga dapat mengikat ion Ag^+ berdasarkan prinsip *Hard Soft Acid Base* (HSAB). Untuk memperoleh hasil yang optimum, *recovery* perak dilakukan menggunakan variasi pH 1,5; 2,5; 4,5; dan 6,5 untuk fasa umpan serta variasi pH 0,5; 1,5 dan 2,5 untuk fasa penerima, sedangkan konsentrasi larutan limbah divariasikan sebesar 0x, 5x, 50x dan 500x pengenceran.

Persen transport *recovery* perak dari limbah fotografi optimum pada pH 1,5 untuk fasa penerima sebesar 60,04%, pH 2,5 untuk fasa penerima sebesar 31,99% dan pada konsentrasi sampel 5x pengenceran sebesar 31,99%. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa senyawa TMEA dapat digunakan sebagai senyawa pembawa dalam proses *recovery* perak.

(Kata Kunci: Membran Cair, pengambilan perak (I), Tiofen Metil Eugenoksi Asetat).

ABSTRACT

Silver, a precious metal, is used in photo film because its photosensitive properties. Photography waste are disposed directly to environment causes dangerous pollution because it is also classified as a hazardous metal, so that it must be perfectly recovered for both economical and environmental reasons.

Recovery of silver could be carried out by Bulk Liquid Membrane (BLM) using Thiophene Methyl Eugenoxy Acetate (TMEA) as carrier compound and HCl as receiver phase. TMEA is derivative compound from eugenol, possesses active group function S that a can could bind Ag^+ ion based on Hard Soft Acid Base (HSAB) principle. For optimum result, recovery of silver was carried out with various pH of 1,5; 2,5; 4,5; and 6,5 for feed phases and various pH of 0,5; 1,5 and 2,5 for receiver phases, while waste solution concentration was varied from 0, 5, 50, and 500 times of dilutions.

The transport percent of silver recovery from photograph waste was optimum in pH of 1,5 of feed phase of 60,04%, pH 2,5 for receiver phase of 31,99% and in 5 times of dilutions as big as 31,99%. From this results, it could be concluded that TMEA could be used as carrier compound in silver recovery process.

(Key word : Liquid Membrane, Silver (I) recovery, Thiophene Methyl Eugenoxy Acetate)

PENDAHULUAN

Seiring dengan pesatnya pertumbuhan industri, lingkungan menerima konsekuensi ekologis berupa peningkatan limbah yang dihasilkan. Keberadaan limbah logam tentunya dapat mencemari lingkungan jika tidak mengalami proses pengolahan terlebih dahulu. Pencemaran logam berat merupakan permasalahan yang sangat serius untuk ditangani, karena merugikan lingkungan dan ekosistem secara umum. Untuk itu perlu digunakan suatu metode pemisahan yang efektif dan selektif terhadap ion-ion logam berbahaya sehingga keseimbangan lingkungan dapat terjaga. Salah satu metode pemisahan yang bisa digunakan adalah membran cair.

Membran cair merupakan fasa yang memisahkan dua fasa cair lain yang homogen dan tidak bercampur dengan fasa membran tersebut (Bartsch dan Way, 1996). Keuntungan metode membran cair adalah mempunyai selektivitas dan efisiensi sistem tinggi, mengurangi penggunaan jumlah pelarut dan pemisahan ion dapat dilakukan secara kontinu dalam satu unit operasi. Pemilihan senyawa pembawa makrosiklik yang cocok untuk pemisahan tersebut sangat penting bagi kinerja membran cair. Kemampuan ligan-ligan tersebut untuk mengikat kation logam secara selektif dan reversibel dapat memungkinkan membran cair untuk melakukan pemisahan yang sulit (Peterson, 1996).

Penelitian ini digunakan senyawa turunan eugenol bergugus aktif atom belerang (S) hasil sintesis yaitu tiofen-2-metil-2-eugenoksi asetat sebagai senyawa pembawa. Senyawa pembawa merupakan penentu efektifitas dan selektifitas suatu ekstraksi pada membran cair. Adanya gugus S dalam senyawa pembawa diharapkan logam *soft* berharga seperti Ag^+ (ion perak) mampu *terrecovery* maksimal. Teori yang mendasari dalam penelitian ini adalah HSAB (*Hard Soft Acid Base*), sehingga apabila gugus fungsi senyawa pembawa *hard* akan mengikat kuat logam *hard* (seperti: Cr^{3+} , Fe^{3+}), gugus fungsi senyawa pembawa *borderline* akan mengikat logam *borderline* (seperti: Cu^{2+} , Ni^{2+}),

sedangkan gugus fungsi senyawa pembawa *soft* akan mengikat logam *soft* (seperti Cd^{2+} , Ag^+).

Eugenol dapat digunakan sebagai bahan awal sintesis suatu senyawa karena adanya tiga gugus fungsional yang terikat padanya, yaitu gugus alil, hidroksi dan metoksi. Melalui gugus alil, eugenol mampu dipolimerisasi menjadi polieugenol (Ngadiwiyana, 1996, Liestyowati, 1996, Ciszewski, 1999, Handayani, 1999, Rastuti, 1998), sedangkan dari gugus hidroksi telah dapat disintesis gugus-gugus dengan keaktifan yang lebih besar, seperti karboksilat (Harwati, 2002, Lusiana, 2003, Handayani, 2004) dan ester (Lusiana, 2003).

Perak merupakan suatu logam yang berharga, yang digunakan dalam film foto karena sifat fotosensitif. Pengembangan film menyebabkan limbah fotografi dari larutan *fixer* dan air bilasan mengandung Ag sebanyak 1.000-10.000 mg/L. Kadar logam perak dalam limbah fotografi adalah sekitar 3000 ppm (Djunaidi, 2006). Perak juga dikelompokkan sebagai zat yang berbahaya sehingga perak harus didapatkan kembali secara sempurna baik karena alasan ekonomi maupun alasan lingkungan (Songkroah, et al, 2003).

Melihat berharganya logam perak disatu sisi dan beracunnya limbah perak disisi yang lain, serta melimpahnya sumber eugenol di bumi Indonesia, maka menjadi menarik untuk mengambil/*recovery* logam perak dari limbah fotografi menggunakan senyawa bergugus aktif S yang disintesis dari bahan dasar eugenol sebagai zat pembawa/*carrier* pada teknik pemisahan BLM.

TUJUAN PENELITIAN

Melakukan *recovery* logam perak dari limbah fotografi menggunakan tiofen metil eugenoksi asetat (TMEA) hasil sintesis sebagai *carrier* pada teknik membran cair ruah (BLM) serta mempelajari pengaruh pH umpan, pH penerima, dan konsentrasi umpan dalam proses transport logam perak dari limbah fotografi.

ALAT DAN BAHAN

a. ALAT

Peralatan gelas laboratorium, neraca analisis Mettler-200, 1 set distilasi fraksinasi pengurangan tekanan, pH meter (HACH E C20), AAS (perkin Elmer), FT-IR (Nicolette Avatar 360), ¹H NMR (JEOL-MY60), 60 hz, GC HP5890, seperangkat alat refluks.

b. BAHAN

Minyak cengkeh, HNO₃ p.a, SOCl₂ p.a, 2-tiofen metanol p.a, Na₂SO₄ anhidrat p.a, HCl p.a, NaHCO₃ p.a, NaOH p.a, Asam kloroasetat p.a, Kloroform teknis, Metanol teknis, Petroleum eter p.a, Dietil eter teknis, Akuades.

CARA KERJA

a. Isolasi Eugenol

300 gram minyak daun cengkeh diekstraksi dengan NaOH 1,61 mol (64,39 gram/450 mL air). Lapisan bawah (lapisan air, B1) mengandung garam eugenolat, sedangkan lapisan atas (A1) adalah lapisan organik. Lapisan A1 diekstraksi dengan larutan 0,1 mol NaOH (4 gram/400mL air) terbentuk 2 lapisan, diambil lapisan bawah (B2). Lapisan B1 digabung dengan B2 diekstraksi dengan petroleum eter 3 x 50 mL. Lapisan bawah (lapisan air, B3) mengandung garam eugenolat dan lapisan atas (A3) adalah lapisan organik. Lapisan A3 diasamkan dengan HCl 25% hingga pH=3 kemudian diekstraksi dengan petroleum eter. Terbentuk 2 lapisan, lapisan atas (A4) mengandung eugenol, sedangkan lapisan bawah (B4) mengandung NaCl. Lapisan B4 diekstraksi dengan petroleum eter 2 x 50 mL, diambil lapisan atas (A5), kemudian lapisan A5 digabung dengan lapisan eugenol (A4). Setelah itu dicuci dengan aquades sampai netral kemudian ditambah Na₂SO₄ anhidrat. Disaring selanjutnya dievaporasi untuk menguapkan petroleum eter. Residu

ditimbang dan difraksinasi dengan destilasi bertingkat pengurangan tekanan. Fraksi yang diperoleh dari isolasi eugenol dikarakterisasi dengan kromatografi gas dan spektrofotometer inframerah.

b. Sintesis Eugenoksi Asetat

Sebanyak 5 gram (0,03 mol) eugenol dimasukkan ke dalam labu didih ukuran 100 mL, lalu ditambahkan larutan NaOH 33% (33 gram NaOH dalam 100 mL) sebanyak 15 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 selama kurang lebih 2 Jam. Campuran didinginkan kemudian diasamkan dengan HCl 6 M sampai pH 1. Selanjutnya diekstraksi dengan dietil eter sebanyak 3 kali masing-masing 50 mL. Ekstraksi 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 diidentifikasi dengan FTIR.

c. Sintesis Tiofen-2-Metil-2- Eugenoksi Asetat

Sejumlah 3 g (0,0135 mol) asam eugenoksi asetat (EOA) dimasukkan ke dalam labu leher tiga ukuran 100 mL dengan peralatan tambahan (corong penambah, refluks). EOA tersebut ditambahkan 3 mL (4,92 gram, 0,041 mol) tionil klorida. Kemudian campuran direfluks selama 240 menit dalam penangas air hangat (70°C), lalu dibiarkan dingin. Selanjutnya ke dalam campuran ditambahkan 1,958 mL (2,363 g, 0,0207 mol) 2-Thiophenemethanol tetes demi tetes dan direfluks kembali

dalam penangas air hangat (40°C) selama 240 menit. Setelah dingin hasil yang didapat larutkan dalam kloroform dan dicuci dengan air. Hasil ekstraksi dikeringkan dengan natrium sulfat anhidrid, disaring kemudian dievaporasi untuk menghilangkan pelarut yang tersisa. Selanjutnya hasil yang di dapat dianalisis dengan FTIR dan H-NMR.

d. Preparasi Membran Cair

0,3 g Tiofen Metil eugenoksi asetat (TMEA) dilarutkan dalam 30 mL kloroform.

e. Preparasi Larutan Umpan.

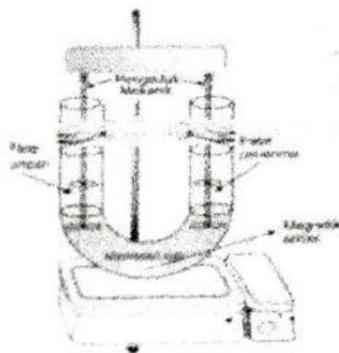
pH dan konsentrasi limbah fotografi dibuat bervariasi dengan volume sebanyak 13 mL

f. Preparasi Larutan Penerima

Larutan penerima yang digunakan adalah HCl dengan volume 13 mL.

g. Proses Recovery

Larutan TMEA sebagai senyawa pembawa sebanyak 30 mL dimasukkan dalam tabung U diletakkan di antara fasa umpan dan fasa penerima dengan volume masing-masing 13 mL. Lalu dilakukan pengadukan selama 24 jam.



Gambar 1. Rangkaian alat penelitian BLM

h. Pengukuran pH .

Setelah fasa umpan dan fasa penerima melalui proses pengadukan selama 24 jam, dilakukan pengukuran pH dengan alat pH meter

i. Analisis dengan AAS

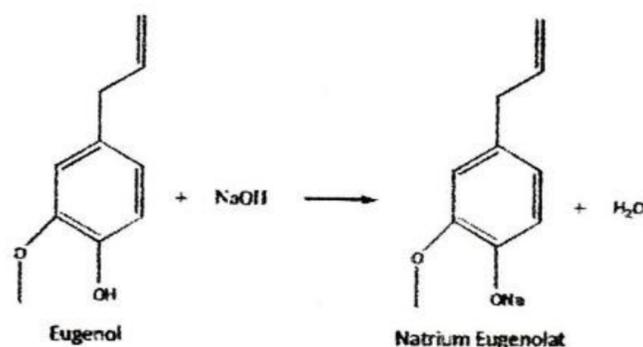
Analisis kandungan ion logam pada fasa penerima setelah proses pemisahan dilakukan dengan spektrometer serapan atom.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Isolasi Eugenol dari Minyak Cengkeh

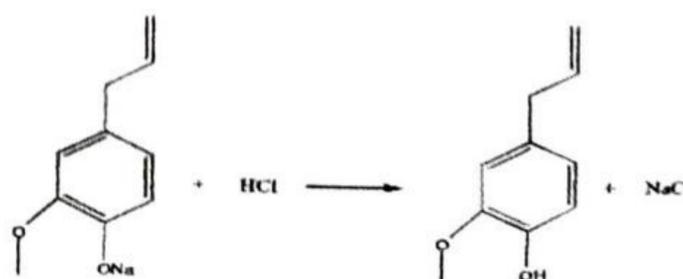
Komponen utama minyak cengkeh adalah eugenol dan karofilena serta senyawa-senyawa lain dalam jumlah yang kecil. Eugenol mempunyai gugus fenol (senyawa fenolat) bersifat asam, sedangkan kariofilen merupakan senyawa hidrokarbon sehingga keduanya dapat dipisahkan yaitu dengan menambahkan larutan NaOH. Eugenol akan menjadi garam eugenolat yang larut dalam air, sedangkan kariofilena sebagai senyawa hidrokarbon yang tidak larut dalam air (Busroni, 2000).

Reaksi:



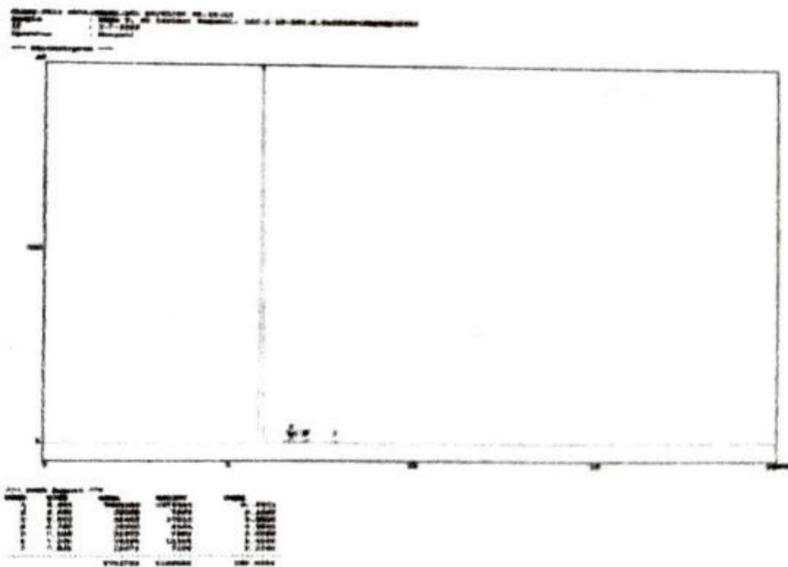
Keduanya mempunyai sifat yang berbeda di dalam air, maka akan berada pada fasa yang berbeda sehingga dapat dipisahkan dengan metode ekstraksi pelarut menggunakan pelarut petroleum eter. Kemudian diasamkan dengan HCl pekat hingga pH larutan = 3. Natrium eugenolat yang terbentuk diasamkan dengan HCl untuk membentuk eugenol.

Reaksi:



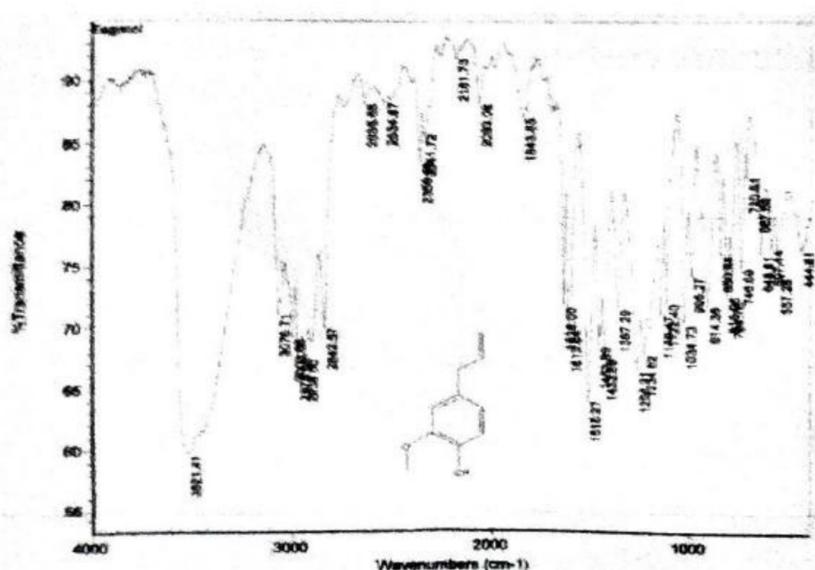
petroleum eter dengan maksud untuk mendapatkan eugenol sisa kemudian untuk menetralkan eugenol yang diperoleh dicuci dengan akuades sampai netral agar sisa asam yang ditambahkan larut dalam air kemudian untuk memurnikan eugenol didistilasi fraksinasi pengurangan tekanan.

Hasil yang diperoleh dari distilasi eugenol terdiri dari empat fraksi. Masing-masing fraksi memiliki kemurnian yang berbeda-beda yaitu fraksi I, II, III, IV kemurniannya 88,78 %, 90,54 %, 92,12 % dan 97,65 %. Eugenol yang paling murni diperoleh pada fraksi yang ke empat yaitu pada suhu 160 °C. Eugenol yang diperoleh sebanyak 38,4 ml berupa cairan jernih kekuningan. Kemudian distilat tersebut dianalisis dengan kromatografi gas untuk menguji kemurniannya. Pada kromatogram muncul puncak dengan TR 5,862 menit dengan kemurnian eugenol sebesar 97,65%.



Gambar 2 Spektra GC Senyawa Eugenol

Eugenol yang mendekati murni tersebut dianalisis lebih lanjut menggunakan FTIR. Analisis senyawa hasil spektrofotometer IR memberikan spektrum pada gambar 3.



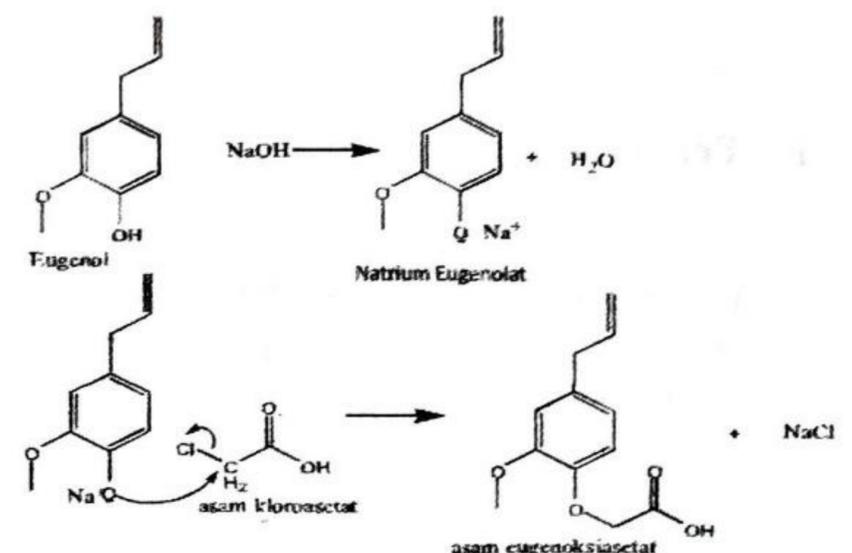
Gambar 3 Spektra FTIR senyawa eugenol

Serapan pada 3521,41 cm^{-1} merupakan karakteristik untuk menunjukkan adanya gugus hidoksi (-OH). Adanya gugus eter ditunjukkan pada serapan di daerah 1300-1100 cm^{-1} . Adanya C-H alifatik ditunjukkan oleh serapan pada daerah sekitar 3003,68-2842,57 cm^{-1} dan diperkuat oleh serapan pada daerah 1433,89 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus metilen (-CH₂-) dan serapan pada 1367,29 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus metil (-CH₃). Adanya serapan lemah akibat rentangan C_{sp²}-H pada daerah sekitar 3100-3000 cm^{-1} bersama-sama dengan serapan pada daerah sekitar 1613,84-1515,27 cm^{-1} menunjukkan adanya senyawa aromatis sedangkan serapan didaerah sekitar 914,36-746,69 cm^{-1} menunjukkan adanya senyawa aromatis tersebut tersubstitusi.

Berdasarkan interpretasi dari spektrum IR tersebut dapat disimpulkan bahwa senyawa yang dianalisis adalah senyawa aromatis tersubstitusi, memiliki gugus alifatik (-CH₃, -CH₂- dan -C=C-), memiliki gugus eter(-C-O-C-) dan gugus hidrokxi (-OH).

2. Sintesis Asam Eugenoksi Asetat (EOA)

Asam eugenoksi asetat merupakan hasil reaksi antara garam natrium eugenolat dan asam kloroasetat. Garam natrium eugenolat diperoleh dengan cara menambahkan basa NaOH secara berlebih ke dalam eugenol. Reaksinya sebagai berikut:



Gugus hidroksil pada eugenol bereaksi dengan basa membentuk garam eugenolat. Proton dalam OH ini mudah lepas karena bentuk anionnya terstabilkan oleh resonansi cincin benzen. Garam yang terbentuk ini larut dalam fasa air. Garam natrium eugenolat yang terbentuk direaksikan dengan asam kloroasetat membentuk asam eugenoksi asetat.

Pemurnian asam eugenoksi asetat dilakukan dengan cara ekstraksi menggunakan dietil eter untuk menghilangkan pengotor yang bersifat polar dan ekstraksi dengan NaHCO_3 untuk menghilangkan pengotor yang bersifat non polar. Asam eugenoksi asetat hasil sintesis memiliki rendemen sebesar 95,4 %, berbentuk endapan warna putih kecoklatan. Uji kelarutan dengan senyawa organik pada temperatur 28 °C menunjukkan senyawa ini larut dalam eter, kloroform, metanol, dan sedikit larut dalam benzena.

Hasil analisis dengan spektrometer inframerah dapat dilihat pada gambar 4.4 dan tabel 4.1. Pita serapan pada $3430,79 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus OH. Spektrum senyawa aromatik terlihat pada range $3100\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan pita C-H stretching senyawa aromatik, pita serapan $1600\text{-}1475 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi C=C dari cincin aromatik dan range $800\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan bahwa aromatik tersebut tersubstitusi. Serapan pada $1638,82 \text{ cm}^{-1}$, $997,08 \text{ cm}^{-1}$, dan $912,51 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan gugus vinil ($\text{RHC}=\text{CH}_2$). Gugus karbonil asam ditunjukkan oleh serapan pada $1753,06 \text{ cm}^{-1}$.

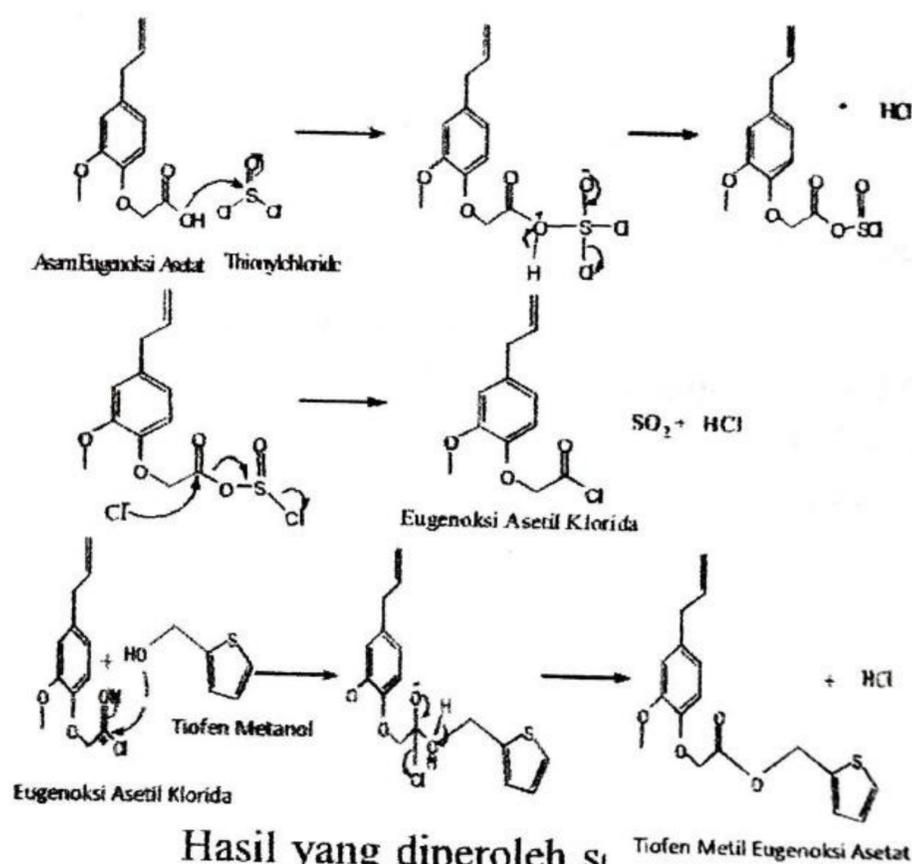
Gambar 4. Spektrum FTIR Senyawa EOA

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

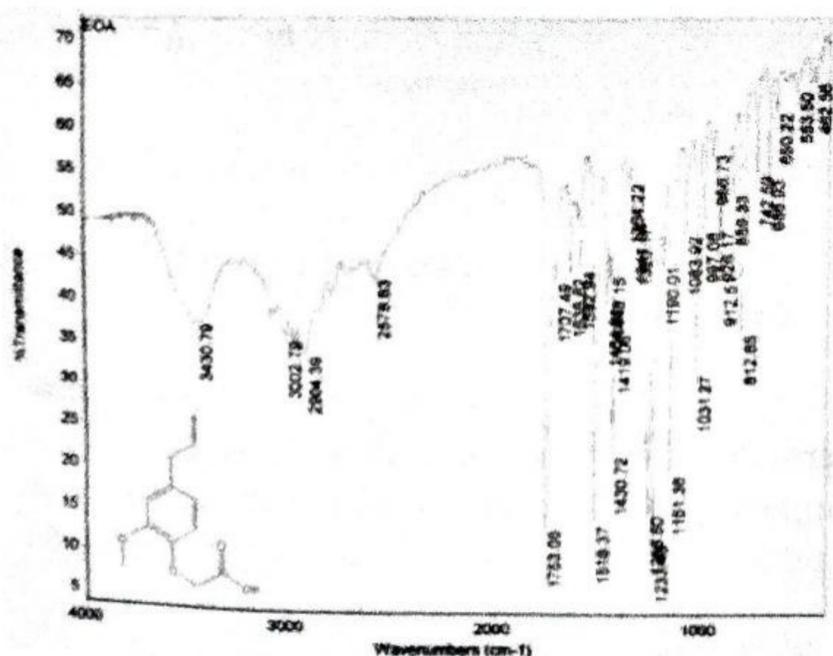
3. Sintesis Tiofen Metil Eugenoksi Asetat

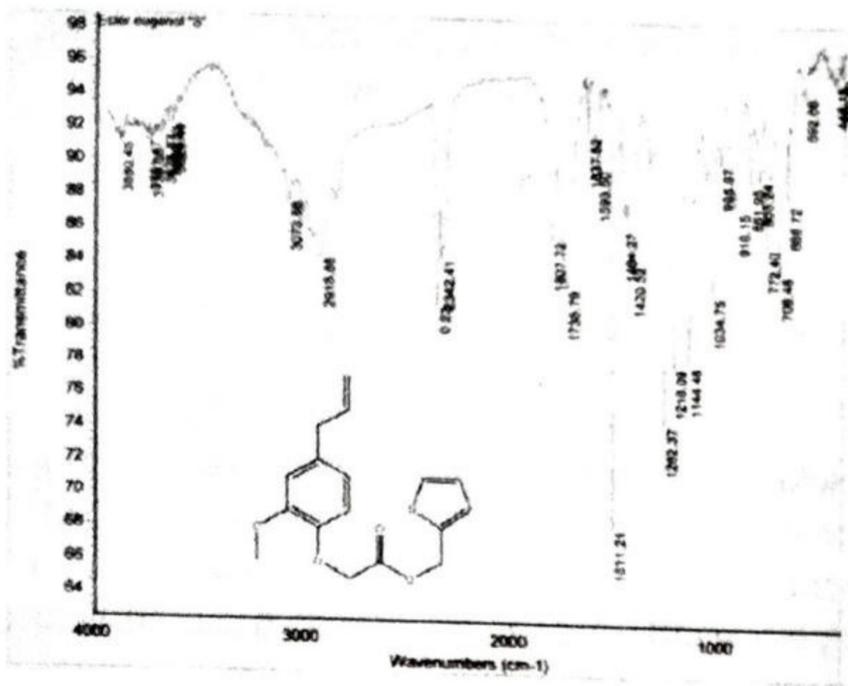
Sintesis Tiofen Metil Eugenoksi Asetat merupakan reaksi esterifikasi yang bersifat reversible sehingga untuk mendapatkan rendemen yang tinggi maka tiofen metil eugenoksi asetat harus dibuat dalam bentuk klorida asam dengan penambahan tionil klorida agar rendemen yang dihasilkan diatas 80% (Fessenden, 1984). Kemudian ditambahkan pelarut kloroform untuk melindungi ester yang terbentuk agar tidak terhidrolisis kembali.

Reaksi yang terjadi sebagai berikut:



Hasil yang diperoleh s₁ gram, berupa cairan kental berwarna coklat kehitaman dengan bau yang khas. Selanjutnya dianalisis menggunakan FTIR untuk mengetahui karakterisasi dari ester eugenol. Seperti pada gambar 5.

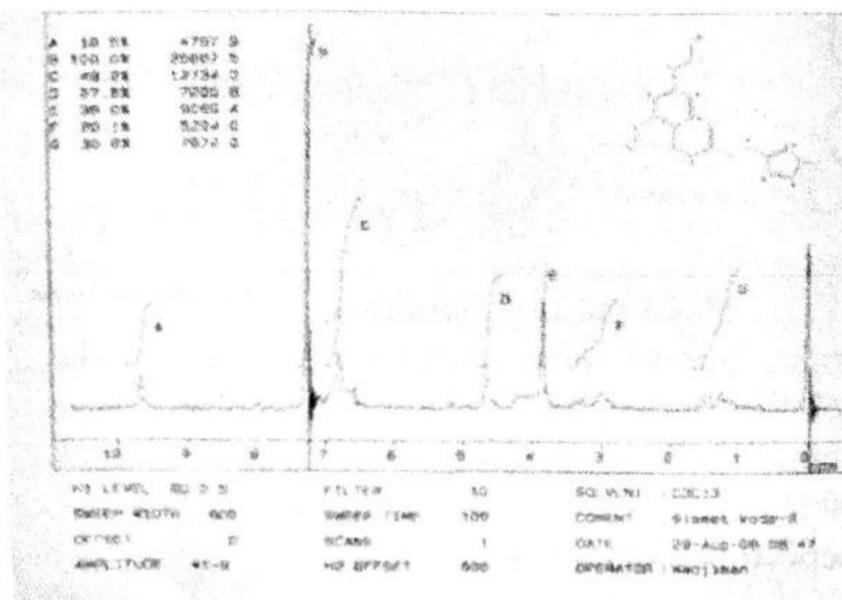




Gambar 5 Spektra FTIR Tiofen Metil Eugenoksi Asetat (TMEA)

Hasil Spektra IR dapat diketahui bahwa senyawa yang dianalisis mempunyai ikatan C=C yang ditunjukkan pada serapan $1637,52 \text{ cm}^{-1}$, Csp²-H pada serapan $3073,86 \text{ cm}^{-1}$, C-C pada serapan $1262,37 \text{ cm}^{-1}$, kemudian pada serapan $1735,79 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus C=O dan C-O ester pada serapan $1144,48 \text{ cm}^{-1}$, sehingga dapat disimpulkan bahwa ester tiofen metil eugenoksi asetat terbentuk.

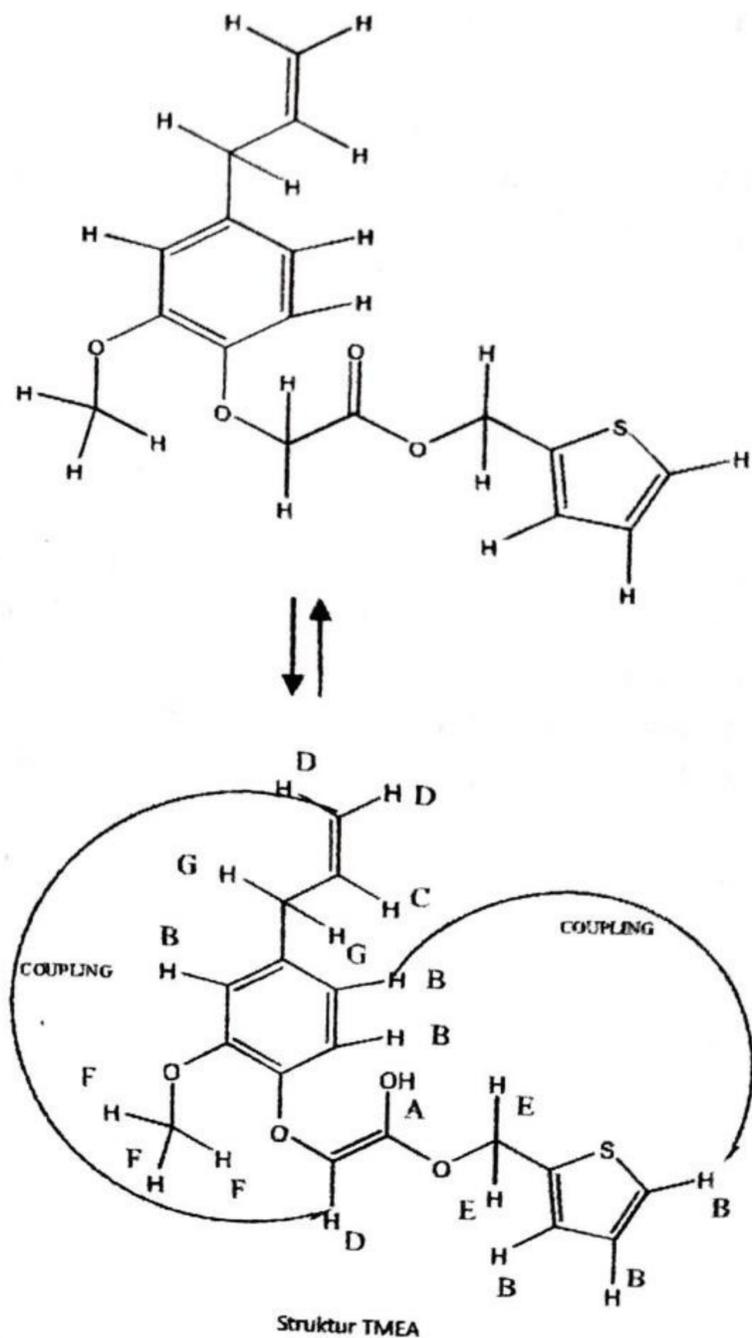
Untuk membuktikan bahwa Tiofen Metil Eugenoksi Asetat telah terbentuk dilakukan analisis menggunakan ¹H NMR, hasil analisis dapat dilihat pada gambar 6.



Gambar 6 Spektra ¹H NMR TMEA

Spektra ¹H NMR diatas menunjukkan bahwa terdapat proton pada serapan 9,8 ppm yang kemungkinan berasal dari OH karena

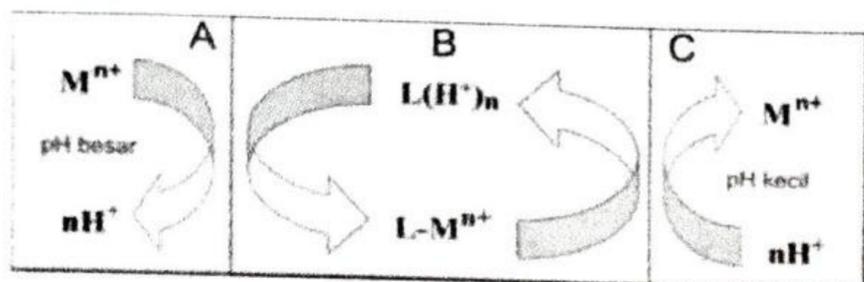
proton pada posisi α yang tertarik pada O karbonil. Pada serapan 7,2 ppm terdapat proton yang kopling yaitu 3 proton pada cincin benzena dan 2 proton pada cincin pentena. Pada serapan 6,8 ppm terdapat proton pada =CH (alkena), serapan 4,6 ppm terdapat proton yang kopling yaitu proton pada CH₂ (alkena) yang mempunyai alkil cis dan CH₂ pada ester. Pada serapan 3,8 ppm terdapat proton pada CH₂ (ester), pada serapan 3 ppm terdapat proton pada CH₃ metoksi, sedangkan pada serapan 1,4 ppm terdapat proton pada CH, jadi dapat disimpulkan bahwa senyawa TMEA telah terbentuk.



4. Mekanisme Transport Logam Perak dengan Teknik BLM

Transport ion logam terjadi karena perbedaan kondisi dari dua fasa yaitu fasa umpan yang memiliki tingkat keasaman lebih lemah dan fasa penerima yang memiliki

tingkat keasaman lebih kuat dari fasa umpan. Mekanisme transportnya dimulai pada saat terjadi kontak di antarmuka fasa umpan dan fasa membran, senyawa pembawa akan berikatan dengan ion logam untuk membentuk kompleks, selanjutnya kompleks senyawa pembawa akan dibawa ke fasa penerima. Pada fasa ini, senyawa pembawa melepaskan ion logam yang diikatnya dan digantikan dengan H^+ untuk selanjutnya ligan bebas terdifusi ke fasa umpan untuk memulai transport kembali (Harwati, 2002).



Gambar 7. Mekanisme Pertukaran Kation

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

Oleh karena itu, setelah proses pengadukan selama 24 jam terjadi perubahan pH pada fasa umpan dan fasa penerima. Penurunan pH terjadi pada fase umpan dan kenaikan pH pada fase penerima. Hal ini membuktikan bahwa telah terjadi proses pertukaran kation antara ion logam dengan ion H^+ , seperti dapat dilihat dalam tabel dibawah ini:

Tabel 1. Perubahan pH Pengukuran pada Variasi pH Umpan

pH Umpan		pH Penerima	
Awal	pH Akhir	Awal	pH Akhir
1,5	0,81	0,5	0,79
2,5	1,262	0,5	0,578
4,5	0,73	0,5	0,71
6,5	0,77	0,5	0,78

Tabel 2. Perubahan pH Pengukuran pada Variasi pH Penerima

pH Umpan		pH Penerima	
Awal	Akhir	Awal	Akhir

2,5	1,26	0,5	0,58
2,5	1,06	1,5	2,97
2,5	1,54	2,5	2,62

Tabel 3. Perubahan pH Pengukuran pada Variasi Konsentrasi Umpan

Konsentrasi umpan (pengenceran)	pH Umpan		pH Penerima	
	Awal	Akhir	Awal	Akhir
0 x	2,5	1,57	1,5	2,42
5 x	2,5	1,06	1,5	2,97
50 x	2,5	1,27	1,5	2,08
500 x	2,5	1,84	1,5	2,43

Kecepatan dan selektivitas transport bisa berubah jika konstruksi dan kondisi sistem membran berubah. Kemampuan transport dapat dipengaruhi oleh macam-macam anion yang berada dalam fasa air, konsentrasi ion H^+ maupun logam, kecepatan pengadukan, dan lain-lain.

5. Penentuan konsentrasi larutan umpan optimum pada Transport Logam Perak dengan Teknik BLM

Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi kation di fasa umpan dalam proses transport, penelitian ini dilakukan variasi konsentrasi limbah fotografi pada kondisi optimum dari percobaan sebelumnya. Diperoleh hasil sebagai berikut:

Tabel 4. Pengaruh konsentrasi umpan pada proses transport

Konsentrasi limbah fotografi	% Transport
0 x	5,42
5 x	31,99

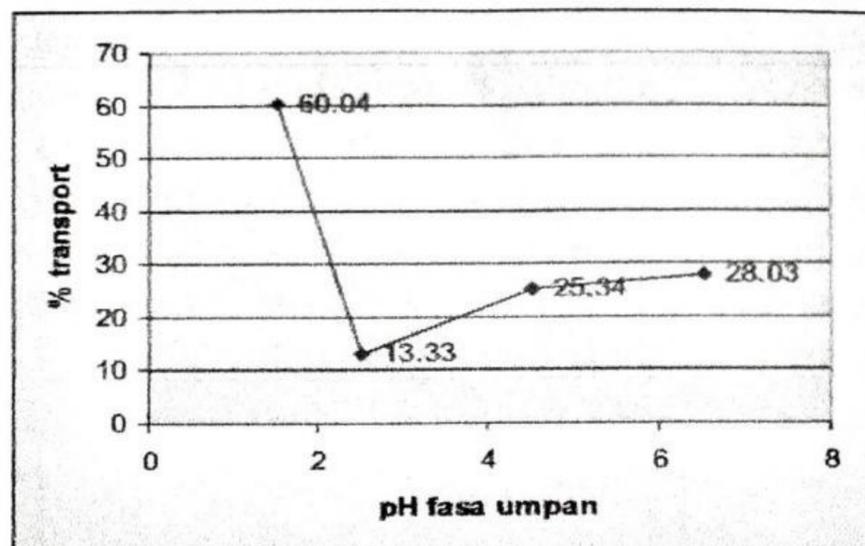
50 x	2,26
500 x	~

Tabel diatas menunjukkan bahwa kondisi optimum transport terdapat pada pengenceran 5x. Untuk kondisi pengenceran 0x proses transportnya menurun. Hal ini disebabkan oleh banyaknya matriks yang mengganggu dalam proses pengikatan ion Ag^+ dalam limbah dan juga disebabkan oleh banyaknya kompleks peraktiosulfat dan adanya endapan sulfur pada proses pemecahan kompleks peraktiosulfat (Svehla, 1982) dalam limbah fotografi yang terdapat pada fasa umpan sehingga mobilisasi ion Ag^+ untuk berinteraksi dengan senyawa pembawa pada membran terganggu. Hal inilah yang menyebabkan konsentrasi Ag^+ di fasa penerima lebih kecil, sedangkan pada pengenceran diatas 5x yaitu pengenceran 50x dan 500x diperoleh hasil yang kurang optimum. Hal ini disebabkan oleh jumlah Ag^+ yang semakin sedikit sehingga proses difusi kompleks ligan logam dalam fasa membran berjalan lambat.

6. Penentuan pH Umpan optimum pada Transport Logam Perak (I) dengan Teknik BLM

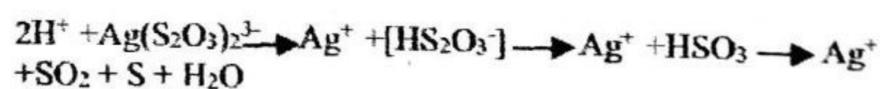
Perak (I) dalam limbah fotografi berada dalam bentuk kompleks Ag-tiosulfat, kompleks ini sangat stabil. Konstanta kestabilan kompleks $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$ sebesar 10^{12} (Ayata and Yildiran, 2006). Oleh karena itu ikatan kompleks ini diharapkan dapat diputuskan dengan cara mengontrol pH larutan limbah, sehingga terbentuk ion Ag^+ dalam keadaan bebas. Pada penelitian ini menggunakan tiopen metil eugenoksi asetat sebagai senyawa pembawa (*carrier*), HCl sebagai fasa penerima sedangkan limbah fotografi sebagai fasa umpan. Tiopen eugenoksi asetat memiliki gugus aktif S yang termasuk golongan basa lunak sehingga akan membentuk kompleks kuat dengan asam lunak yaitu logam Ag^+ . Hal ini sesuai dengan teori HSAB (*Hard Soft Acid Base*) (Peterson, 1996). pH larutan umpan dibuat bervariasi

yaitu 1,5; 2,5; 4,5; dan 6,5 sedangkan pH larutan penerima dibuat tetap yaitu pH 0,5. Hasil transport Ag^+ dengan variasi pH umpan ditunjukkan pada gambar 8.



Gambar 8. Pengaruh pH mula-mula terhadap % transport pada fasa umpan

Grafik diatas membuktikan bahwa dengan adanya asam (H^+) mampu melemahkan ikatan kompleks Ag-tiosulfat sehingga Ag dalam fasa umpan berupa ion Ag^+ dalam keadaan bebas. Selanjutnya Ag^+ diikat oleh TMEA membentuk kompleks logam-ligan kemudian ditransport menuju fasa penerima. Semakin besar konsentrasi H^+ maka jumlah Ag-tiosulfat yang terdekomposisi semakin banyak sehingga jumlah ion Ag^+ dalam fasa umpan semakin banyak pula. Hal ini terbukti bahwa pada kondisi pH umpan 1,5 paling banyak jumlah Ag^+ yang tertransport ke fasa penerima, sedangkan pada kondisi pH umpan 2,5; 4,5 dan 6,5 jumlah Ag^+ yang tertransport lebih sedikit.



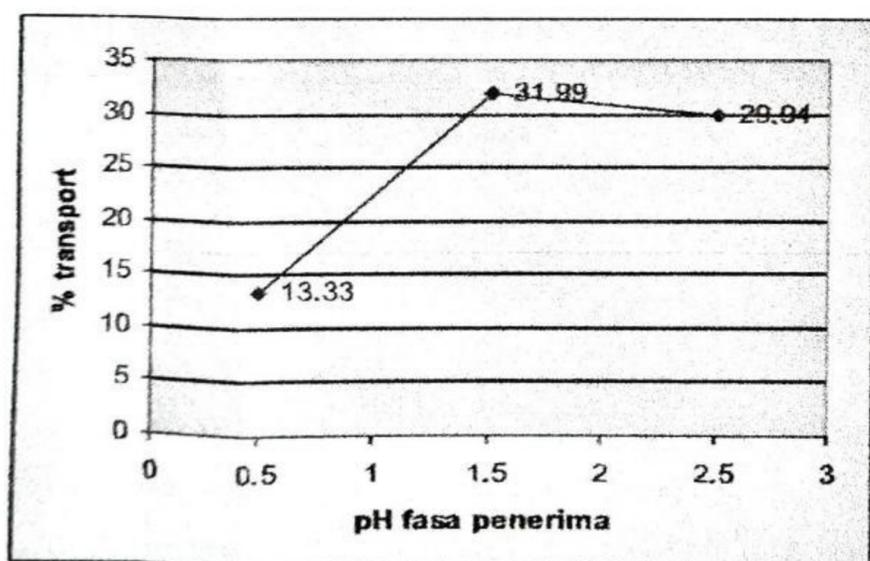
dari persamaan diatas dapat dilihat bahwa pada pH yang rendah kompleks Ag-tiosulfat tidak stabil dan akan mengalami peruraian dengan pembentukan koloidal sulfur dan sulfur oksida (songkroah, et al, 2003).

Proses transport terjadi karena adanya difusi ion dari fasa umpan ke fasa penerima melewati membran. Pergerakan ion ini dipengaruhi oleh konsentrasi ion didalam fasa umpan dan penerima. Dari grafik menunjukkan bahwa pada pH umpan 2,5; 4,5;

dan 6,5 menunjukkan kenaikan jumlah Ag^+ yang tertransport ke fasa penerima. Hal ini membuktikan bahwa semakin besar perbedaan konsentrasi H^+ maka semakin cepat ion-ion melewati fasa membran sehingga proses transportnya semakin cepat.

7. Penentuan pH penerima optimum pada Transport Logam Perak dengan Teknik BLM

Transport melalui membran cair merupakan proses yang lebih kompleks yang dapat dipengaruhi oleh berbagai macam faktor yang tidak mudah ditentukan kondisi operasinya. Ligan yang sangat efisien dan selektif dalam mengekstraksi ion logam transisi dari fasa air ke fasa organik, tetapi bisa kurang menguntungkan dalam pelepasan ion logam ke fasa air berikutnya, atau bisa terjadi sebaliknya (Cleij, dkk., 1997). Pada penelitian ini dipelajari pengaruh pH penerima dalam transport logam perak dengan teknik BLM. Fasa penerima berisi asam (HCl) sebagai agen pelepas ion logam dari kompleks ligan-logam. Penelitian ini digunakan variasi pH HCl yaitu 0,5; 1,5; dan 2,5 dengan pH umpan dibuat tetap yaitu 2,5. Hasil transport selama 24 jam diperoleh persen transport logam perak dalam fasa penerima sebagai berikut:



Gambar 9. Pengaruh pH mula-mula terhadap % transport pada fasa penerima

Grafik diatas menunjukkan bahwa pada pH penerima 1,5 menunjukkan kondisi yang optimal. Pada kondisi pH yang lebih rendah (pH 0,5) proses transport mengalami penurunan, juga pada pH yang semakin tinggi (pH 2,5) kembali mengalami penurunan. Hal ini karena semakin banyaknya jumlah H^+ di

fasa penerima akan cenderung menaikkan interaksi antara senyawa pembawa dengan H^+ sehingga jumlah ion Ag^+ yang bereaksi dengan senyawa pembawa menjadi berkurang, sedangkan pada pH penerima 2,5 juga memberikan hasil yang kurang optimal, hal ini karena dengan jumlah H^+ yang semakin sedikit kurang mampu melepaskan ion logam dari kompleks ligan-logam. Juga dipengaruhi oleh perbedaan konsentrasi H^+ di fasa umpan dan penerima, sehingga menyebabkan kecepatan transport pada pH penerima 2,5 kurang optimal.

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Senyawa Tiofen Metil Eugenoksi Asetat telah berhasil disintesis serta dapat digunakan sebagai senyawa pembawa dalam proses recovery logam perak dari limbah fotografi
2. Hasil transport optimum ion Ag^+ diperoleh pada kondisi pH umpan 1,5 dan pH penerima 0,5 dengan konsentrasi umpan 5x pengenceran sebesar 60,04 %.

B. Saran

1. Perlu dipelajari pengaruh larutan penerima sebagai leaching agent dalam proses transport logam perak agar diperoleh kondisi operasi yang optimal.
2. Perlu dilakukan destruksi pada limbah fotografi agar diperoleh ion Ag^+ dalam keadaan bebas lebih banyak.

DAFTAR PUSTAKA

- Ayata, S. and Yildiran, H., 1999, *A Novel Technique for Silver Extraction from Silver Sulphide, Ore Turk J Chem*, 25, 187-191.

- Bartsch, R. A., and Way, J. D., 1996, *Chemical Separation With Liquid Membrane : An Overview*, American Chemical Society, Washington.
- Busroni, 2000, *Sintesis 1-(3,4 Dimetoksi Fenil)-2-Propanon Turunan Eugenol Melalui Pembentukan Senyawa 1-(3,4 Dimetoksi Fenil)-2-Propanil Format pada Suhu 250-3000C*, *Jurnal ILMU DASAR*, Vol. 1 No.1.: 35-46
- Ciszewski, A, et. Al, 1999, *Polyeugenol-Modified Platinum Electrode for Selective Detection of dopamine in The Presence of Ascorbic Acid*, *Anal. Chem*, 71, 1055-1061.
- Cleij, M.C., Scrimin, P., Tecilla, P., and Tonellato, U., 1997, *Efficient and Higly Selective Copper (II) Transport across a Bulk Liquid Cloroform Membrane mediated by Liphophilic Dipeptides*, *J. Org. Chem.*, 62, 5592-5599.
- Djunaidi, MC, dkk., 2008. *Recovery Logam Perak (I) dari limbah Fotografi dengan Senyawa Pembawa D2EHPA menggunakan Teknik Membran Cair Berpendukung (SLM)*, *Jurnal Reaktor Undip*. Vol 10. Januari 2008.
- Fessenden, R. H., dan Fessenden J. S., 1984, *Kimia Organik Jilid 2; a.b.:* Pudjaatmaka, A. H., Edisi ke-3, Erlangga, Jakarta, Hal. 311-358.
- Handayani, S, 1999, *Sintesis Poli (eugenil Sulfonat) dan Aplikasinya Sebagai Katalis Asam dalam Siklisasi Sitronelal*, Thesis, Universitas Gadjah Mada, Jogjakarta.
- Harwati, Theresia Umi, Dwi Siswanta, Ngatidjo Hadipranoto, 2004, *Ligan Baru yang Selektif Terhadap Cu(II) dalam Transport Membran Cair*, *Sains dan Sibernika*, Vol. 17 (4) hal 537-545, *Berkala Penelitian Pasca Sarjana Ilmu-ilmu Sains*, Universitas Gadjah Mada.
- Liestyowati, 1996, *Polimerisasi Eugenol Dengan Katalis BF₃*, Skripsi, Universitas Gadjah Mada, Jogjakarta.
- Lusiana, R.A, 2003, *Sintesis Oktileugeniloksi Etanoat Dari Eugenol*, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, Vol. VI, No. 1, 2003, p. 6-10.
- Ngadiwiyan, 1996, *Polimerisasi Eugenol Dengan Katalis Asam Sulfat Pekat*, Skripsi, Universitas Gadjah Mada, Jogjakarta.
- Peterson, R. T., 1996, *Design of Macrocyclic Carriers for Liquid Membrane*, In *Chemical Separations with Liquid Membranes*, American Chemical Society, Washington DC.
- Rastuti, U, 1998, *Pengaruh Media pada Polimerisasi Eugenol dengan Katalis Asam Sulfat Pekat dan Sintesis Polielektrolit*, Skripsi, Universitas Gadjah Mada, Jogjakarta.
- Siswanta, D, 2001, *Sintesis Benzileugeol dan Manfaatnya Sebagai komponen Membran Elektroda Selektif Ion*, Tekno sains, Program Pasca Sarjana, Universitas Gadjah mada, Jogjakarta.
- Songkroah, C., Nakbanpote, C., dan Thiravetyan, P., 2003, *Recovery of Silver- Thiosulphate Complexes with Chitin*, *Process Biochemistry Journal*, 39, 1553-1559.
- Svehle, G., 1990, *Vogel Buku Teks Analisis Anorganik Makro dan Semimikro*, Edisi Kelima, PT. Kalman Media Pusaka, Jakarta.