

Sintesis Turunan Polieugenol sebagai Carrier bagi Recovery Logam Berat dengan Teknik Membran Cair

by Pratama Jujur Wibawa

Submission date: 13-Feb-2020 02:24PM (UTC+0700)

Submission ID: 1256677344

File name: urunan_Polieugenol_Sebagai_carrier_Bagi_Recovery_Logam_Berat.pdf (509.83K)

Word count: 2672

Character count: 15387

SINTESIS TURUNAN POLIEUGENOL SEBAGAI *CARRIER* BAGI *RECOVERY* LOGAM BERAT DENGAN TEKNIK MEMBRAN CAIR

**M. Cholid Djunaidi^{1*)}, Retno A. Lusiana¹⁾, Pratama J. Wibawa¹⁾, Dwi Siswanta²⁾ dan
Jumina²⁾**

PENDAHULUAN

Senyawa pembawa (*carrier*) sangat menentukan efektifitas (% ekstraksi tinggi) dan selektifitas tinggi

pada berbagai teknik ekstraksi (ekstraksi pelarut), teknik membran cair baik membran ruah (*BLM, Bulk Liquid Membrane*)/tabung U, emulsi (*ELM, Emulsion*)

Liquid Membrane) maupun berpendukung (*SLM, Supported Liquid Membrane*) serta teknik lain yang memerlukan fase terikat contohnya adalah kromatografi fase terikat. Melihat fungsinya, maka menjadi menarik untuk mensintesis senyawa *carrier* yang memiliki sifat efektif dan selektif.

Indonesia dengan sumber daya alam yang melimpah, sangat kaya dengan senyawa bahan alam yang belum dimanfaatkan secara maksimal. Sebagai negara penghasil minyak atsiri utama di dunia, yang salah satunya adalah minyak daun cengkeh, Indonesia memenuhi hampir separuh dari kebutuhan minyak daun cengkeh dunia pada awal tahun delapan puluhan (Anwar, 1994). Kandungan eugenol dari minyak daun cengkeh sekitar 80-90% berat (Guether, 1948). 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) ester (Lusiana, 2003).

Keberhasilan ekstraksi pelarut dan teknik pemisahan logam menggunakan membran cair ditentukan oleh kestabilan kompleks antara logam dan *carrier* (ekstraktan). Kestabilan kompleks ditentukan oleh faktor dominan yaitu jenis atom donor (gugus fungsi aktif) dari senyawa *carrier* (Peterson, 1996) yang sesuai dengan konfigurasi elektron logam.

Selain faktor gugus aktif yang mempengaruhi efektifitas dan selektifitas ekstraksi logam, Peterson juga menyebutkan faktor ukuran cincin (*ring size*) untuk makrosiklik atau panjang dan cabang gugus hidrofobik (Walkowiak, 1996; Fortunato, 2004).

Dengan melakukan polimerisasi eugenol dan pemasukan gugus aktif yang diharapkan selektif terhadap logam tertentu, maka dapat ditingkatkan pemanfaatan potensi eugenol yang melimpah di bumi Indonesia sebagai bahan jadi untuk senyawa *carrier* bagi keperluan *recovery* logam dengan teknik membran cair.

METODE PENELITIAN

Bahan kimia yang digunakan untuk pembuatan polimer maupun ion-ion logam untuk studi transport adalah bahan kimia berkualitas analitik (*analytical grade*) yang tersedia secara komersial.

Alat penelitian yang digunakan berupa Pipa U dan ekstraktor SLM. Alat untuk eksperimen transport merupakan hasil rekayasa sendiri di Laboratorium Kimia Analitik, FMIPA UNDIP. Peralatan analisis yang digunakan berupa viskometer Ubbelohde, spektrofotometer IR merk Shimadzu-8210PC, spektrofotometer ¹H NMR merk JEOL-MY60, pH meter Metrohm,

Prosedur Penelitian

Sintesis polieugeol

Lima gram eugenol (0,03 mol) dimasukkan ke dalam labu leher tiga (250 mL) kemudian ditambahkan BF₃ dietileter dimana penambahan dilakukan selama 2 jam sekali, masing-masing 0,5 mL BF₃ dietil eter. Setelah reaksi berlangsung selama 8 jam, polimerisasi dihentikan dengan penambahan 1 mL metanol. Endapan yang terbentuk dilarutkan dalam dietil eter, kemudian dicuci dengan akuades sampai netral. Setelah itu dikeringkan dengan menggunakan Na₂SO₄ anhidrat untuk menarik air. Pelarut (dietil eter) kemudian diuapkan.

Selanjutnya, polieugenol hasil sintesis ditimbang, ditentukan titik leburnya dan strukturnya dianalisis dengan IR, NMR, KLT, dan uji kelarutan. BM ditentukan dengan metode viskometri Ubbelohde.

Sintesis polieugeoksi asetat

1. Tanpa Media

Sebanyak 1 gram polieugenol dimasukkan ke dalam labu didih ukuran 100 mL, lalu ditambahkan larutan NaOH 33% (33 g NaOH dalam 100 mL) sebanyak 17,5 mL. Selanjutnya campuran diaduk dengan menggunakan pengaduk 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. Setelah penambahan selesai, campuran dipanaskan pada penangas air mendidih selama kurang lebih 2 jam. Campuran didinginkan, kemudian ditambahkan 50 mL air dandiasamkan dengan HCl 6 M sampai pH 1. Hasil ekstraksi berupa endapan didiamkan kemudian dilakukan penyaringan. Residu kemudian dicuci dengan air untuk menghilangkan kloroasetat yang tersisa dan dikeringkan dalam desikator. Selanjutnya dianalisis dengan IR, ¹H NMR.

2. Dengan Media Pelarut Eter

Prosedur yang digunakan sama dengan di atas akan tetapi polieugenol dilarutkan dengan pelarut eter terlebih dahulu sebelum dimasukan ke dalam labu didih.

Sintesis polieugenoksi asetil piridil karbinolat

Sebanyak 0,5 g asam polieugenoksi asetat dimasukkan ke dalam labu leher tiga ukuran 100 mL dengan peralatan tambahan (corong penambah, refluks). Asam polieugenoksi asetat tersebut ditambahkan tionil klorida secara tetes demi tetes dalam corong penambah selama kurang lebih 30 menit. Kemudian campuran direfluks selama 90 menit dalam penangas air hangat (40°C), lalu dibiarkan dingin. Selanjutnya ke dalam campuran ditambahkan 0,01 mol piridil karbinol tetes demi tetes dalam corong penetes selama 30 menit dan direfluks kembali dalam penangas air hangat (40°C) selama 60 menit. Setelah dingin hasil yang didapat dilarutkan dalam kloroform atau eter kemudian dicuci dengan air

sampai pH mendekati netral. Hasil ekstraksi kemudian dihilangkan pelarut yang tersisa.

Selanjutnya hasil yang didapat dianalisis dengan spektrofotometri IR, ¹H-NMR, KLT, dan uji kelarutan serta titik leleh.

Penentuan berat molekul polimer

Penentuan berat polimer ini menggunakan metode viskositas dengan alat viscometer Ubbelohde. Dasar eksperimen ini adalah pengukuran waktu alir dari beberapa larutan polimer dengan konsentrasi berbeda. Dengan menggunakan waktu alir beberapa konsentrasi larutan polimer dan pelarut murni ditentukan viskositas relatif η_{rel} , viskositas spesifik η_{sp} , viskositas tereduksi η_{red} larutan polimer.

Persamaan yang digunakan adalah :

$$\eta_{sp} / C = [\eta] + K [\eta]^2 C \quad (1)$$

Viskositas relatif :

$$\eta_{rel} = t/t_0 \quad (2)$$

Viskositas spesifik :

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (3)$$

Viskositas Tereeduksi :

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C \quad (4)$$

Penentuan nilai viskositas intrinsik (η) berdasarkan persamaan (Rosenthal, 1990)

Dibuat grafik viskositas tereduksi η_{sp}/C lawan fungsi konsentrasi C. Dengan mengekstrapolasikan garis lurus η_{sp}/C terhadap fungsi konsentrasi (C) ke C mendekati nol, akan didapat intersep yang merupakan nilai viskositas intrinsik polymer.

Berat molekul relatif rata-rata polimer ditentukan berdasarkan persamaan Mark-Houwink-Sakurada (Rosenthal, 1990) :

$$[\eta] = K M^a \quad (5)$$

dimana,

K = tetapan, 11.10^{-3}

M = Massa Molekul Relatif

C = konsentrasi polimer (gram/ml)

η = viskositas larutan

η_{sp} = viskositas spesifik

a = tetapan, 0,725

t_0 = waktu alir pelarut (detik)

t = waktu alir polimer (detik)

η_0 = viskositas pelarut

Prosedur transport ion logam melalui membran cair dengan pembawa polieugenoksi asetat

Metode : BLM 1

Fasa Umpan : 10 mL 50 ppm campuran logam Cu, Cr, Fe, Ni, Zn, Cd dalam garam klorida dalam pH 2,674

Fasa Organik/Membran : 30 mL 0,5 gram polieugenol asetat dalam kloroform

Fasa Penerima : 10 mL HCl pH 0,674

Lama Pengadukan: 24 jam, dengan pengaduk di tengah

Prosedur transport ion logam melalui membran cair dengan pembawa polieugenoksi asetil piridil karbinolat

Metode : BLM 1

Fasa Umpan : 10 mL 50 ppm campuran logam Cu, Cr, Fe, Ni, Zn, Cd dalam garam klorida dalam akuades pH 2,674 Fasa Organik. 16 mL Polieugenoksi Asetil Piridil Karbinolat diencerkan menjadi 30 mL dengan Pelarut kloroform

Fasa Penerima : 10 mL HCl pH 0,647

Lama Pengadukan: 20 jam, dengan pengaduk di tengah

Metode : BLM 2

Fasa Umpan : 10 mL 50 ppm campuran logam Cu, Cr, Fe, Ni, Zn, Cd dalam garam klorida dalam akuades pH 2,561

Fasa Organik/Membran: 0,2 gram Polieugenoksi Asetil Piridil Karbinolat pelarut dietileter dilarutkan dalam 30 mL kloroform

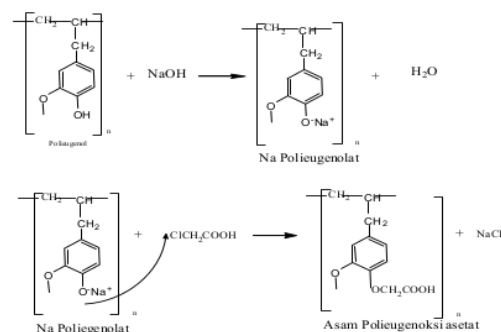
Fasa Penerima : 10 mL HCl pH 0,647

Lama Pengadukan: 4 jam, dengan pengaduk ditengah

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Polieugenoksi Asetat

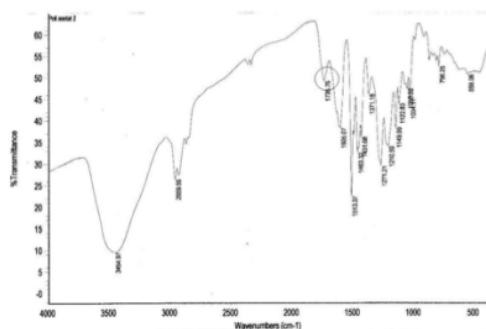
Mekanisme sintesis polieugenoksi asetat dapat dilihat pada Gambar 1 di bawah ini,



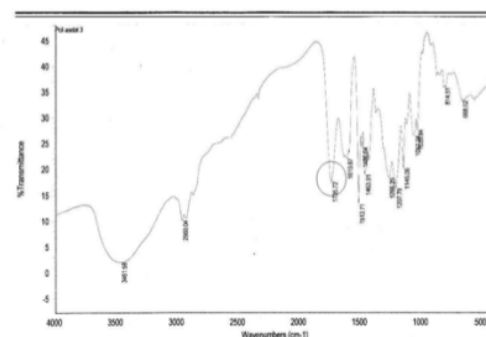
Gambar 1. Mekanisme reaksi sintesis asam polieugenoksi asetat

Selanjutnya hasil sintesis dikarakterisasi. Terdapat perbedaan hasil sintesis asam polieugenoksi asetat tanpa media dan dengan media pelarut eter. Sintesis dengan media, spektra gugus karbonil (C=O) asam pada daerah 1735 cm^{-1} tidak terlalu kuat (Gambar 2) sedangkan tanpa media cukup kuat (Gambar 3). Derajat/tingkatan gugus karboksilat yang dimiliki berpengaruh terhadap sifat kelarutan yang dimiliki oleh senyawa polieugenoksi asetat tersebut. Semakin banyak karboksilat yang dimiliki semakin bersifat polar sehingga larut dalam pelarut organik polar-

semipolar. Sebaliknya dengan poliasetat tanpa media yang hanya larut dalam pelarut organik nonpolar. (Tabel 1)



Gambar 2. Poliasetat dengan media eter



Gambar 3. Poliasetat tanpa media

Tabel 1. Sifat fisik dan kimia senyawa polieugeoksi asetat

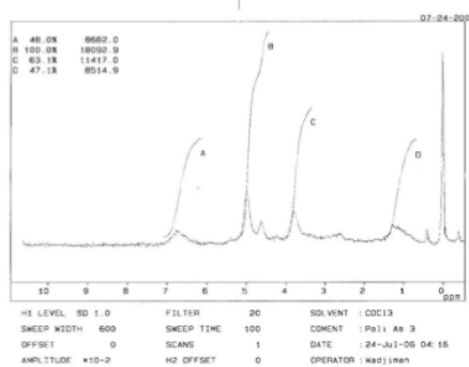
Sifat Fisik	Sifat Kimia
Wujud : padatan amorf	Dengan Media
Warna : merah – merah bata	Kelarutan : Larut dalam
Massa (g) : 1 gram (dengan media), 1,38 gram (tanpa media)	methanol, kloroform, dan tidak larut dalam karbon tetraklorida, heksana, dan kerosene (minyak tanah).
Titik Lebur : 105°C	Tanpa Media
Berat Molekul relatif : 5980,854 gram/mol	Kelarutan: Larut dalam benzene, tak larut dalam kloroform, methanol.

Jika diinterpretasikan diperoleh data seperti dalam Tabel 2 di bawah ini.

Tabel 2. Data interpretasi spectrum IR senyawa PEOA

Serapan cm^{-1}	Gugus karakteristik
3454,9	Hidroksil (O-H)
3000-2800	Karbon jenuh ($\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$)
1735	Karbonil (C=O)
1605,5 dan 1513	Aromatis (C=C)
1431	Metilen ($\text{-CH}_2\text{-}$)
1300-1000	Eter (C-O-)

Sedangkan spektra ^1H NMR senyawa polieugenoksi asetat ditampilkan pada Gambar 4 dan Tabel 3 sebagai berikut:



Gambar 4. Spektra ^1H NMR senyawa polieugenoksi asetat

Tabel 3. Korelasi antara sinyal ^1H NMR dengan tipe proton PEOA

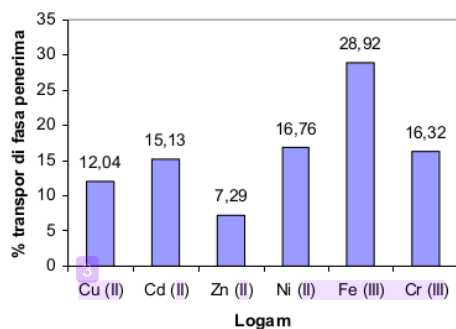
Pergeseran kimia δ (ppm)	Hasil integrasi	Keterangan
6,7 – 7	3 H	$\text{-C}_6\text{H}_3$, s
4,6	2 H	$\text{-OCH}_2\text{-}$, s
3,8	3 H	-OCH_3 , s
0,5 – 1,5	4 H	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, m

Spektra-spektra polieugenoksi asetat hasil isolasi di atas mirip dengan spektra polieugenoksi asetat hasil isolasi Harwati, dkk (2002) melalui jalur monomer.

Transport membran cair

Polieugenoksi asetat dengan media eter diujikan pada BLM dengan pelarut kloroform. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 5.

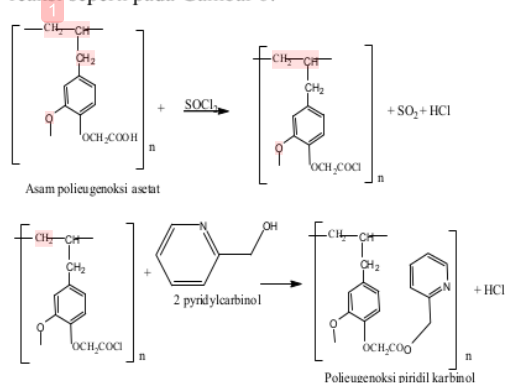
Dari Gambar 5 tampak bahwa transport menggunakan senyawa pembawa polieugenoksi asetat tidak berbeda besarnya antara logam *hard* (Cr (III) dan Fe (III)), *soft* (Cd (II)) dan *borderline* (Cu (II), Zn (II)). Hal ini terjadi karena sebagian gugus OH yang selektif terhadap logam *hard* telah tersubstitusi oleh gugus karboksilat yang cukup selektif terhadap gugus *borderline* dan *soft* (Harwati, 2002). Mekanisme transport adalah mekanisme pertukaran ion, dengan memanfaatkan ion H^+ yang dimiliki oleh gugus karboksil. Sehingga terjadi kenaikan pH di fasa umpan dan penurunan pH di fasa penerima.



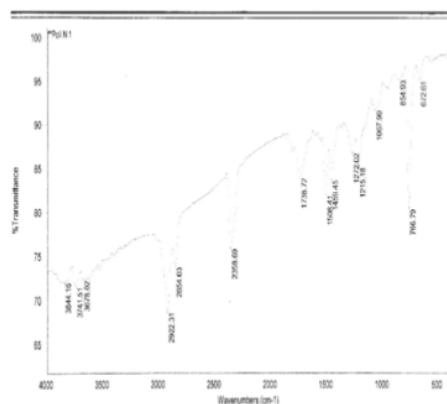
Gambar 5. Grafik % transport logam di fasa penerima untuk senyawa pembawa polieugenoksi asetat

Sintesis Polieugenoksi Asetil Piridil Karbinolat

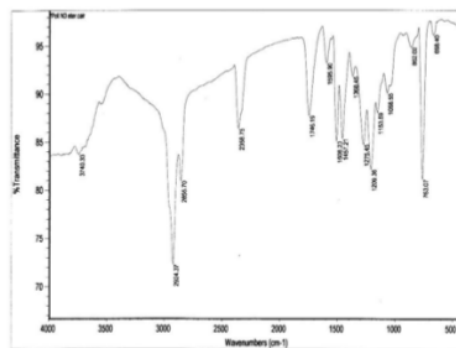
Sintesis polieugenoksi asetil piridil karbinolat dari polieugenoksi asetat diharapkan melalui tahapan reaksi seperti pada Gambar 6.



Gambar 6. Reaksi esterifikasi senyawa asam polieugenoksi asetat dengan piridil karbinol



Gambar 7. Spektra IR senyawa polieugenoksi piridil karbinol dengan pelarut kloroform

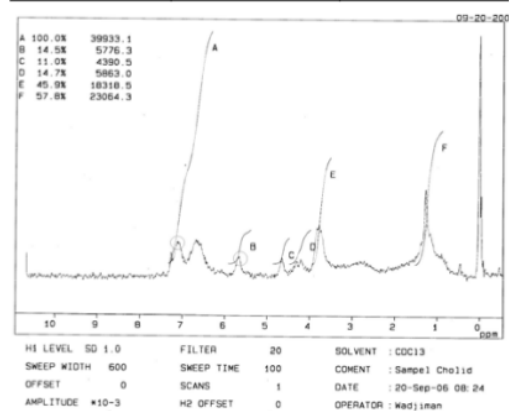


Gambar 8. Spektra IR senyawa polieugenoksi piridil karbinol dengan pelarut eter

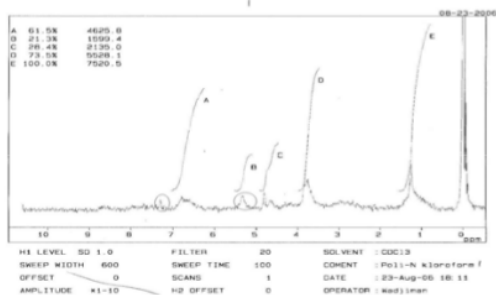
Hasil IR senyawa polieugenoksi asetil piridil karbinolat memperlihatkan gugus OH yang nampak kuat pada spectra polieugenoksi asetat di daerah 3400-3500 cm⁻¹ menjadi hilang karena reaksi esterifikasi (Gambar 7 dan 8). Jika diinterpretasikan akan muncul data seperti dalam Tabel 4.

Tabel 4. Hasil analisis spectra inframerah turunan polieugenol

Gugus Karakteristik	Serapan (cm ⁻¹)	
	Asam Polieugenoksi Asetat	Polieugenoksi Piridil Karbinol
Gugus Hidroksil	Ada (3400-3500)	Tidak Ada
Gugus Karbon jenuh	Ada (2960 dan 2841)	Ada (2924 dan 2854)
Gugus Karbonil Ester	Tidak Ada	Ada (1745 cm ⁻¹)
Gugus Karbonil Asam	Ada (1734 cm ⁻¹)	Tidak Ada
Gugus aromatik	Ada (1608,25 dan 1513,37)	Ada (1595 dan 1508)
Gugus metilen	Ada (1431,1)	Ada (1431,1)
Eter (C-O)	Ada (1300-1000)	Ada (1300-1000)
Aromatik tersubstitusi	Ada (814,51)	Ada (862,02)



Gambar 9. Spektra ¹H NMR senyawa polieugenoksi piridil karbinol dengan pelarut eter



Gambar 10. Spektra ¹H NMR polieugenoksi piridil karbinol dengan pelarut kloroform

Hasil spectra ¹H NMR senyawa polieugenoksi piridil karbinol dapat dilihat pada Gambar 9 dan 10. Jika diinterpretasikan maka akan diperoleh data seperti pada Tabel 5 berikut ini.

Tabel 5. Spektra ¹H NMR senyawa polieugenoksi piridil karbinolat

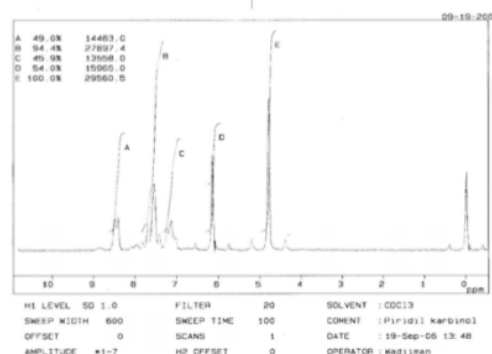
Pergeseran kimia δ (ppm)	Hasil integrasi	Keterangan
7,3	1 H	- CH piridin,s
6,7 - 7	3 H	-C ₆ H ₃ , s
5,6	2 H	-CH ₂ , s, metilen piridil karbinol
4,6	2 H	-OCH ₂ -, s
3,8	3 H	-OCH ₃ , s
0,5 - 1,5	4 H	-CH ₂ -CH ₂ -, m

Dari data spektra ¹H NMR dan IR di atas disimpulkan bahwa telah terbentuk ester polieugenoksi piridil karbinolat. Sebagai perbandingan di bawah ini adalah spectra NMR dari 2 piridil karbinol (Gambar 11).

Hal ini didukung oleh penentuan titik leleh, berat molekul, dan kelarutan senyawa-senyawa turunan polieugenol (Tabel 6).

Tabel 6. Sifat fisika dan kimia senyawa turunan polieugenol

Senyawa	Titik Leleh	Kelarutan	Rf
Polieugenoksi asetat BM: 5980.854 Bau: Tidak Berbau	105°C	Tak larut dalam kloroform, larut dalam methanol	Pelarut Metanol 0,7 Pelarut kloroform 0,88
Poli eugenoksi piridil karbinolat dalam pelarut kloroform Bau: Harum	96°C	Larut kloroform, methanol, benzena	Pelarut Metanol: 0,8
Poli eugenoksi piridil karbinolat dalam pelarut eter BM 5602.282 Bau: Harum	90°C	Larut kloroform, methanol, benzena	Pelarut Metanol : 0,8 Pelarut Kloroform: 0,92

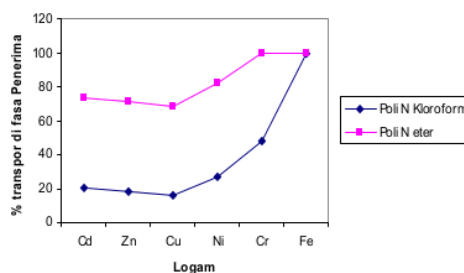


Gambar 11. Spektra ¹H NMR piridil karbinol

Transpor membran cair

Senyawa hasil sintesis diujikan daya ekstraksinya menggunakan teknik membran cair ruah (BLM) dengan pelarut kloroform.

Selektifitas Senyawa Pembawa Poli N

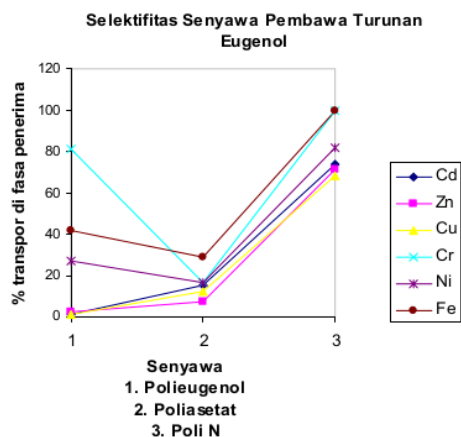


Gambar 12. Selektifitas senyawa pembawa poli N terhadap logam

Pada Gambar 12 terdapat perbedaan % transport logam yang sampai di fasa penerima. Hal ini karena konsentrasi senyawa pembawa yang berbeda, dimana konsentrasi senyawa pembawa poli N eter lebih pekat daripada poli N kloroform.

Dari Gambar 12 tampak pula bahwa logam *hard* masih memiliki selektifitas yang paling tinggi. Walaupun jika dibandingkan dengan senyawa turunan yang lain logam-logam *border line* dan *soft* meningkat cukup signifikan persen transport-nya di fasa penerima.

Jika dibandingkan % transport di fasa penerima antara turunan-turunan polieugenol diperoleh grafik seperti Gambar 13.



Gambar 13. Grafik selektifitas senyawa pembawa turunan eugenol terhadap logam

Dari Gambar 13 terlihat bahwa dibandingkan dengan turunan eugenol lainnya, poli N cukup *superior* dalam mentransport logam-logam baik logam *hard*, *borderline* maupun *soft*. Walaupun konsentrasi dan waktu pengadukan yang lebih kecil/pendek daripada turunan eugenol lainnya. Hal ini kemungkinan diakibatkan oleh banyaknya gugus penyedia elektron bebas (N dan O) yang dimilikinya. Kekayaan ini menyebabkan senyawa hasil sintesa kurang selektif terhadap salah satu kelompok logam.

Terjadi perubahan pH setelah pengadukan 24 jam menggunakan teknik membran cair ruah (BLM) selama 24 jam dengan senyawa pembawa poliasetat (polieugenoksi asetat) dan poli N (polieugenoksi pirdil karbinoat) seperti nampak pada Tabel 7.

Tabel 7. Perubahan pH sebelum dan sesudah pengadukan pada berbagai teknik membran cair

Jenis Membran Cair	pH umpan		pH penerima	
	Mula-mula	pH t	Mula-mula	pH t
BLM Poliasetat 1	2,674	1,163	0,647	1,107
BLM Poliasetat 2	2,674	1,670	0,647	0,992
BLM Poli N	2,674	1,120	0,647	1,154
kloroform				
BLM Poli N eter	2,674	1,408	0,647	1,067

Dari Tabel 7 dapat disimpulkan bahwa senyawa poli N mentranspor logam dari fasa umpan menuju

fasa penerima menggunakan kelebihan elektron atom N dan atom O yang dimilikinya, setelah itu logam dipertukarkan dengan ion H^+ di fasa penerima. Senyawa pembawa poli N yang membawa ion H^+ dari fasa penerima selanjutnya menukarkan ion H^+ dengan logam di fasa umpan. Sehingga diperoleh penurunan pH di fasa umpan dan kenaikan pH di fasa penerima.

KESIMPULAN

Senyawa pembawa polieugenoksi asetat lebih menyukai logam *borderline*. Adanya gugus N mampu meningkatkan % transport logam *borderline* dan *soft* di fasa penerima. Poli N kurang selektif karena banyaknya gugus penyedia elektron bebas (N dan O)

SARAN

Perlu dipelajari kemungkinan sintesis polieugenoksi asetat dan poli N dengan mensintesis monomer lebih dahulu, sehingga dapat dibandingkan tingkat berhasilannya dan karakterisasi yang dilakukan lebih valid.

Sintesis Turunan Polieugenol sebagai Carrier bagi Recovery Logam Berat dengan Teknik Membran Cair

ORIGINALITY REPORT

4%

SIMILARITY INDEX

%

INTERNET SOURCES

0%

PUBLICATIONS

4%

STUDENT PAPERS

PRIMARY SOURCES

1

Submitted to Universitas Sebelas Maret

Student Paper

1%

2

Submitted to Universitas Islam Indonesia

Student Paper

1%

3

Mohamed E. Mahmoud. "COMPARISON OF METAL SORPTION PROPERTIES OF THREE SILICA GEL PHASES—PHYSICALLY ADSORBED AND CHEMICALLY IMMOBILIZED- 1-AMINOANTHRAQUINONE", Analytical Letters, 2002

Publication

<1%

4

Submitted to iGroup

Student Paper

<1%

5

Submitted to Universitas Pendidikan Indonesia

Student Paper

<1%

6

Submitted to Udayana University

Student Paper

<1%

7

Submitted to Sriwijaya University



Submitted to Universidad Nacional de Colombia

Student Paper

Exclude quotes Off

Exclude matches Off

Exclude bibliography Off

Sintesis Turunan Polieugenol sebagai Carrier bagi Recovery Logam Berat dengan Teknik Membran Cair

GRADEMARK REPORT

FINAL GRADE

/1

GENERAL COMMENTS

Instructor

PAGE 1

PAGE 2

PAGE 3

PAGE 4

PAGE 5

PAGE 6

PAGE 7
