DISERTASI

KAJIAN TRANSPOR FENOL MELALUI MEMBRAN BERBASIS POLIEUGENOL TERTAUT SILANG MENGGUNAKAN METODE POLYMER INCLUSION MEMBRANE (PIM)

STUDY ON THE TRANSPORT OF PHENOL THROUGH CROSSLINKED POLYEUGENOL BASED POLYMER INCLUSION MEMBRANE (PIM)

Disertasi untuk memperoleh derajat Doktor dalam Ilmu Kimia pada Universitas Gadjah Mada



AGUNG ABADI KISWANDONO 10/306471/SPA/00315

PROGRAM STUDI S3 ILMU KIMIA FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM UNIVERSITAS GADJAH MADA YOGYAKARTA 2014

HALAMAN PENGESAHAN

DISERTASI

KAJIAN TRANSPOR FENOL MELALUI MEMBRAN BERBASIS POLIEUGENOL TERTAUT SILANG MENGGUNAKAN METODE POLYMER INCLUSION MEMBRANE (PIM)

AGUNG ABADI KISWANDONO 10/306471/SPA/00315

PENGESAHAM telah dipertahankan di depan Dewan Penguji Program Studi S3 Salinan/Fotokopi sesua Fannas Marematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Yogyakarta, Universitas Gadjah Mada

a.n. Dekan

Pada tanggal 03 Juli 2014

Wakil Dekan Bidang Akademik dan Siswaan

Dr. Ing. Ari Senawan, N NIP. 1965112719910310 Drs. Pekik Nurwantoro, M Ph.D. Ketua Tim Penguji

Prof. Dr. Sri Juari Santosa, M.Eng. Promotor

Dr. Dwi Siswanta, M.Eng. Ko-promotor I

Dr. Nurul Hidayat Aprilita, M.Si. Ko-promotor II

Prof. Dr. Karna Wijaya, M.Eng. Penguji I

Indriana Kartini, M.Si., Ph.D Penguji II

Respati Tri Swasono, M.Phil., Ph.D. Penguji H

Prof. Dr. Triyono, S.U. Penguji IV

Prof. Dr. Tati Suhartati, M.S. Penguji V

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa disertasi ini tidak terdapat karya yang pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan di suatu Perguruan Tinggi lain, dan sepanjang pengetahuan saya juga tidak terdapat karya atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis diacu dalam naskah ini dan disebutkan dalam daftar pustaka.

Yogyakarta, Juli 2014

mu

Agung Abadi Kiswandono

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirrabbil'alamin, puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT. yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga disertasi berjudul "**Kajian Transpor Fenol Melalui Membran Berbasis Polieugenol Tertaut Silang Menggunakan metode** *Polymer Inclusion Membrane* (**PIM**)" dapat terselesaikan. Disertasi ini diajukan untuk memenuhi salah satu syarat untuk memperoleh gelar Doktor dalam Ilmu Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada Yogyakarta.

Penulis juga banyak mendapat pengalaman dalam penyelesaian disertasi dan studi ini, bukan saja dari segi keilmuan, melainkan pula dari segi kebersamaan dalam diskusi ilmiah dengan para mahasiswa, para pembimbing, dan sesama teman penelitian serta staff laboraturium Analitik Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada, maka pada kesempatan ini dengan segala kerendahan dan ketulusan hati, penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada:

- Bapak Prof. Dr. Sri Juari Santosa, M.Eng., selaku Promotor, Dr. Dwi Siswanta, M.Eng., selaku ko-promotor I dan Bapak Dr. Nurul Hidayat Aprilita, M.Si., selaku ko-promotor II yang telah memberikan motivasi dan bimbingan dengan kesabaran, ide, gagasan, dan fasilitas kepada penulis selama penelitian dan penulisan disertasi ini.
- 2. Prof. T. Hayashita, sebagai Dekan dan Supervisor, Dr. T. Hasimoto sebagai Supervisor Laboraturium *Materials and Life Sciences* Fakultas *Science and Technology*, Universitas Sophia Chiyoda-ku Tokyo Japan yang telah memberikan dukungan kepada penulis selama melaksanakan program Sandwich 2012 dari DIKTI di laboraturium tersebut.
- Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi yang telah memberikan kesempatan kepada penulis untuk menempuh studi S3 dan pendanaan BPPS (2010 -2014) dan beasiswa Sandwich like ke Fakultas Science and Technology, Universitas Sophia Tokyo Japan (2012).

- 4. Ibu Prof. Dr. Endang Triwahyuni, M.S., selaku Kepala Laboratorium Analitik yang telah memberikan fasilitas laboraturium, juga kepada semua staffnya.
- 5. Ibunda dan Ayahanda (Alm) tercinta, Ibu dan Bapak mertuaku, istriku Ir. Munaryanti, anak-anaku (Naurah Nazhifah dan Yashila Rahimah) dan segenap keluargaku di Lampung dan di Medan yang sedemikian sabar dan penuh pengertian selalu memberi doa, kasih sayang dan motivasi untuk menyelesaikan program Doktor ini.
- Teman-teman "seperjuangan kelompok membran" S-3 Jurusan Kimia angkatan 2010 atas kerjasama, dukungan semangat, hiburan selama proses penelitian (Mbakyu Ulfa, mbakyu Retno, Abu Masykur, Cholid, Amri, Imelda).
- Teman-teman Tim penelitian membran polieugenol, khususnya di Laboratorium Analitik atas kerjasama, dukungan dan semangat kebersamaanya selama proses penelitian (Nur Tina, Ayu, Latifun, Ratih, Andi, Nia, Imey dan Ersa).
- Semua pihak yang tak tersebutkan namanya semoga semuanya mendapatkan balasan terbaik dari Allah Yang Maha Pengasih Lagi Penyayang.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa dalam penyelesaian disertasi dan studi ini telah banyak mendapat bantuan dari berbagai pihak, Penulis menyadari bahwa penulisan disertasi ini masih jauh dari kesempurnaan, oleh karenanya dengan segala kerendahan hati Penulis menerima setiap kritikan, saran atau ide demi kesempurnaanya. Harapan Penulis semoga hasil penelitian ini bermanfaat bagi pembaca dan memberikan ide baru bagi penelitian selanjutnya.

Yogyakarta, Juli 2014

Penulis

DAFTAR ISI

	Ha	laman
HALAMA	AN JUDUL	i
HALAMA	AN PERSETUJUAN	ii
HALAMA	AN PERNYATAAN	iii
KATA PE	ENGANTAR	iv
DAFTAR	ISI	vi
DAFTAR	GAMBAR	ix
DAFTAR	TABEL	XV
DAFTAR	LAMPIRAN	xvii
DAFTAR	PUBLIKASI	XX
DAFTAR	SINGKATAN	xxi
INTISAR	Ι	xxii
ABSTRA	СТ	xxiv
BAB I	PENDAHULUAN	1
	1.1 Latar Belakang	1
	1.2 Perumusan Masalah	б
	1.3 Keaslian dan Kedalaman	7
	1.4 Tujuan Penelitian	8
	1.5 Manfaat Penelitian	8
BAB II	TINJAUAN PUSTAKA	10
	2.1 Teknologi Membran	10
	2.2 Membran Cair (<i>Liquid Membrane</i> , LM)	11
	2.3 Membran cair berpendukung (Supported Liquid	
	Membrane. SLM)	16
	2.4 Modifikasi SLM : Polymer Inclusion Membrane	23
	2.5 Senyawa Pembawa (carrier) untuk Fenol	31
BAB III	LANDASAN TEORI, HIPOTESIS DAN	
	RANCANGAN PENELITIAN	38
	3.1 Landasan Teori	38
	3.1.1 Senyawa-senyawa turunan polieugenol	38
	3.1.2 Mekanisme transpor fenol dengan membran cair	43
	3.1.3 Hilangnya komponen penyusun membran (<i>membrane</i>	46
	3.1.4 Perhitungan transpor fenol	49
		.,

	3.2 Hipotesis
	3.3 Rancangan Kegiatan
BAB IV	METODE PENELITIAN
	4.1 Alat dan bahan
	4.1.1 Alat-alat yang digunakan
	4.1.2 Bahan-bahan yang digunakan
	4.2 Prosedur Penelitian
	4.2.1 Sintesis Polieugenol
	4.2.2 Sintesis Eugenol-DVB (co-EDVB), Eugenol-
	EGDMA (co-EEGDMA) dan Eugenol-DAF (co-
	EDAF)
	4.2.3 Sintesis polieugenol tertaut silang BADGE (poli-
	BADGE)
	4 2 4 Pembuatan Membran PIM
	4.2.5 Transpor fenol dengan variasi pH sumber
	4.2.6 Transpor fenol dengan variasi konsentrasi penerima
	(konsentrasi NaOH) pada pH optimum sumber
	4.2.7 Transpor fenol dengan variasi ketebalan membran
	nada nH fasa sumber dan konsentrasi NaOH
	ontimum
	4.2.8 Transpor fenol dengan variasi waktu nada nH fasa
	sumber konsentrasi penerima dan ketebalan
	membran ntimum
	4.2.9 Transport fanol pada kondisi optimum dangan
	4.2.9 Transporterior pada Kondisi Optimum dengan
	4.2.10 Dengularen konsentresi fanal dalem sampel
	4.2.10 Pengukuran Konsentrasi tenor dalam sampei
	4.2.11 Studi stabilitas membran pada transpor tenoi dengan
	4.2.12 Stabilitas manhan na la transman fanal danaam
	4.2.12 Stabilitas memoran pada transpor lenoi dengan
	variasi <i>plasticizer</i>
	4.2.13 Stabilitas membran pada transpor fenol dengan
	variasi pengadukan
	4.2.14 Kemampuan dan stabilitas membran pada transpor
	fenol dengan pemakaian membran PIM berulang
	4.2.15 Stabilitas membran pada transpor fenol dengan
	variasi konsentrasi garam NaNO ₃
	4.2.16 Pengukuran umur membran
BAB V	HASIL PENELIHAN DAN PEMBAHASAN
	5.1 Iranspor Fenol Menggunakan Kopoli(Eugenol-DVB), co-
	EDVB sebagai Senyawa Pembawa dengan Metode PIM
	5.1.1 Sintesis dan Karakterisasi co-EDVB
	5.1.2 Studi transpor fenol menggunakan membran
	co-EDVB

	5.2.	Evaluasi membran yang mengandung co-EDVB sebagai	
		senyawa senyawa pembawa untuk transpor fenol dengan	
		metode PIM	90
		5.2.1 Kuat Tarik dan Inframerah membran co-EDVB	94
		5.2.2 Efek plasticizer	98
		5.2.3 Efek pengadukan	101
		5.2.4 Efek peningkatan konsentrasi garam NaNO ₃	103
		5.2.5 Efek penambahan garam NaNO ₃ 1 M terhadap	
		waktu transpor	105
		5.2.6 Umur membran (<i>Lifetime</i>)	106
		5.2.7 Transpor fenol dengan pemakaian membran PIM	
		berulang	110
	5.3	Pengaruh perbedaan sisi aktif pada pada co-EDGMA, co-	
		DAF dan Poli-BADGE terhadap transpor fenol	113
		5.3.1 Sintesis dan karakterisasi co-EDGMA, co-DAF dan	
		Poli-BADGE	114
		5.3.2 Studi transpor fenol menggunakan co-EDGMA, co-	
		DAF dan Poli-BADGE	143
	5.4	Perbandingan kestabilan dan <i>lifetime</i> membran co-	
		EEGDMA, co-EDAF dan poli-BADGE dengan metode	
		PIM	163
		5.4.1 Uji kuat tarik dan karakterisasi membran PIM	165
		5.4.2 Uji Stabilitas dan <i>lifetime</i> membrane	172
BAB V	KE	SIMPULAN DAN SARAN	186
	6.1	Kesimpulan	186
	6.1	Saran	187
	DIIC	ΤΛΥΛ	199
	IUS		207
CUMMAN			207
	NI		212
LAWPIKA	<u>л</u> и		210

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Tiga tipe dari membran cair, yaitu (a) BLM, (b) ELM dan (c) SLM. (F: merupakan fasa sumber, R merupakan fasa fasa	
	penerima dan E adalah membran) (Kislik, 2010)	12
Gambar 2.2	Tiga skema transpor menggunakan membran cair (a) BLM, (b) ELM, (c) SLM (Pattilo, 1995)	15
Gambar 2.3	Skema membran terfasilitasi (a) membran dengan senyawa pembawa yang aktif (b) membran dengan senyawa pembawa yang tetap (Zou <i>et al.</i> , 2008)	18
Gambar 2.4	Skema membran cair berpendukung (Dzygiel dan Wieczorek 2010)	19
Gambar 2.5	Ketidakstabilan SLM, hilangnya membran cair melalui pembentukan emulsi (Zha <i>et al.</i> , 1995 dan Zha <i>et al.</i> , 1994)	22
Gambar 2.6	Skema membran a. SLM tanpa gel, b. SLM menggunakan gel homogen, c. SLM menggunakan gel pada salah satu sisi membran (Dzygiel dan wieczorek 2010)	24
Gambar 2.7	Snektra raman serbuk PVC (Vang <i>et al.</i> 2009)	24
Gambar 2.8	Spektra IR serbuk PVC (Ramesh dan Vi 2009)	20
Gambar 2.9	Hasil SFM membran PVC dengan beberana variasi	20
Gambar 2.)	konsentrasi dalam pelarut THF a 10 mg mJ ⁻¹ h 20 mg mJ ⁻¹	
	c 30 mg mJ $^{-1}$ d 40 mg mJ $^{-1}$ (Liu <i>et al.</i> 2013)	27
Gambar 2 10	Hasil SFM membran PVC dengan a NN-dimetil acetamida	21
Odillodi 2.10	tanpa <i>plasticizer</i> (Zhu <i>et al.</i> 2014) b PVC plastisol dengan	
	azodikarboksamida AZD sebagai <i>plasticizer</i> (Demir <i>et al</i>	
	2008)	28
Gambar 2.11	Skema yang menggambarkan transpor analit M melalui	20
	PIM. C adalah senyawa pembawa dan X adalah pasangan	
	ion yang tertranspor. $[M^+]$ dan $[X^-]$ merupakan konsentrasi	
	total di fasa cairan ruah (bulk aqueous phase)	
	(Nghiem <i>et al.</i> , 2006)	29
Gambar 2.12	Sejarah dan perkembangan masa depan membran cair	
	(Cussler <i>et al.</i> , 1991)	31
Gambar 2.13	Beberapa macam senyawa pembawa makrosiklik (Dzygiel	
	dan Wieczorek, 2010)	34
Gambar 3.1	Reaksi polimerisasi eugenol menjadi polieugenol	39
Gambar 3.2	Reaksi polimerisasi (a) DVB (b) EGDMA (c) DAF	40
Gambar 3.3	Prediksi struktur turunan polieugenol hasil taut silang	
	menggunakan (a) DVB (b) EGDMA dan (c) DAF	41
Gambar 3.4	Prediksi struktur polimer taut silang BADGE-Eugenol	42
Gambar 3.5	Prediksi transpor fenol melalui membran cair	45
Gambar 3.6	Diagram sistem ekstraksi membran dengan setengah	
	chamber yang terlihat (d: setengah dari ketebalan membran)	49
Gambar 3.7	Diagram Penelitian	57

Gambar 5.1	Spektra IR (a) eugenol, (b) co-EDVB 2%
Gambar 5.2	Spektra IR (a) eugenol, (b) co-EDVB 2%, (c) co-EDVB 6%
	dan (d) co-EDVB 12%
Gambar 5.3	Morfologi hasil SEM dari serbuk (a) polieugenol, co-EDVB
	(a) 6% , $250x$, (c) 12% , $250x$, (d ₁) 6% , $1500x$, (d ₂) 12% , $500x$
Gambar 5.4	Kurva DTA dan TGA co-EDVB 6%
Gambar 5.5	Kurva DTA dan TGA polieugenol
Gambar 5.6	Spektra ¹ H-NMR polieugenol
Gambar 5.7	Spektra ¹ H-NMR co-EDVB 6%
Gambar 5.8	Hasil integrasi pada spektra H-NMR (a) polieugenol dan
Guillour Die	(b) co-EDVB 12%
Gambar 5.9	H-NMR co-DVB (a) 2% (b) 6% dan (c) 12%
Gambar 5.10	Pengaruh pH fenol terhadan persentase transpor fenol pada
Guinour 5.10	membran co-FDVB 6% (FS : Fasa sumber FP : fasa
	penerima FM : fasa membran)
Gambar 5 11	Pengaruh konsentrasi NaOH terhadan persentase transpor
Gainbai 5.11	fanol nada membran co EDVB 6% (ES : Easa sumber
	ED : fasa nonorima EM : fasa mombran)
Combor 5 12	Pr. 1888 penerina FM . 1888 membran (arbadan persentasa transpor
Galilloar 5.12	fonol nodo mombron oo EDVD 60/ (ES + Eoso sumbor
	ED : face non-original EM : face membran
Combon 5 12	PP: Tasa penerima FM: Tasa memoran)
Galildar 5.15	fengl nodo membron og EDVD 60/ (ES i Egge sumher
	Tenol pada membran co-EDVB 6% (FS : Fasa sumber,
0 1 5 1 4	FP : fasa penerima)
Gambar 5.14	Pengaruh konsentrasi DVB dalam membran co-EDVB
	terhadap persentase transpor fenol (FS : Fasa sumber,
G 1 5 1 5	FP : fasa penerima FM : fasa membran)
Gambar 5.15	Hasil spektra IR membran co-EDVB (a) co-EDVB 2%,
	(b) co-EDVB 6%, (c) polieugenol dan (d) co-EDVB 12%
	setelah transpor 24 jam
Gambar 5.14	Pengaruh konsentrasi DVB dalam membran co-EDVB
	terhadap persentase transpor fenol (FS : Fasa sumber,
	FP : fasa penerima FM : fasa membran)
Gambar 5.16	Kinetika transpor fenol untuk membran co-EDVB 12%
Gambar 5.17	Ilustrasi komponen membran saat lepas atau meninggalkan
	pori-pori membran
Gambar 5.18	ML loss dengan perbedaan berat DVB yang digunakan
Gambar 5.19	Perbedaan hasil SEM antara penampang membran
	(a) sebelum transpor (b) sesudah transpor dan hasil SEM
	permukaan membran (c) sebelum transpor dan (d) sesudah
	transpor
Gambar 5.20	Spektra IR dari membran PIM (a) sebelum transport fenol,
	(b) setelah transpor fenol 48 jam
Gambar 5.21	Pengaruh variasi <i>plasticizer</i> terhadap nilai transpor fenol
	(1=0.1466 g = 56.4%; 2=0.1500 g = 56.9%; 3=1566 g =
	58.0%; 4=0.1600 g = 58.5%; 5=0.1666 g = 59.5%)
	,

Gambar 5.22	Pengaruh variasi kecepatan pengadukan terhadap persentase	
	kehilangan komponen penyusun membran	102
Gambar 5.23	Hasil SEM membran setelah transpor menggunakan	
	stirer (a) 350 rpm, 500x (b) 700 rpm, 500x dan	
	(c) 700 rpm, 2500 x	103
Gambar 5.24	Pengaruh variasi konsentrasi garam NaNO3 terhadap nilai	104
	transpor fenol	
Gambar 5.25	Pengaruh konsentrasi garam NaNO ₃ terhadap persentase	
	kehilangan komponen penyusun membran (FS: fasa sumber,	
	FP: fasa penerima)	105
Gambar 5.26	Perbandingan komponen membran yang hilang dengan	
	perbedaan konsentrasi garam NaNO ₃ pada fasa sumber (FS)	106
Gambar 5.27	Perbandingan umur membran membran PIM co-EDVB 12%	
	terhadap pH fasa sumber	107
Gambar 5.28	Hasil spektra IR membran co-EDVB 12% setelah transpor	
	menggunakan NaNO ₃ pada pada fasa sumber (a) 0,1M (b)	
	0,01 M dan (c) tanpa NaNO ₃	108
Gambar 5.29	Hasil SEM umur membran co-EDVB 12%, menggunakam	
	$NaNO_3$ (a) 1000x, dan (b) 2500x, tanpa $NaNO_3$	
	(c) 1000x dan (d) 10000x	109
Gambar 5.30	Perbedaan nilai transport fenol dan komponen membran	
	yang hilang terhadap pemakaian membran PIM berulang	111
Gambar 5.31	Hasil SEM membran co-EDVB 12% dengan perbesaran	
	1000x dan pemakaian (a) 1 kali dan (b) 3 kali	112
Gambar 5.32	Hasil spektra IR membran co-EDVB 12%, (a) pemakaian	
	1x48 jam (b) pemakaian 3x48 jam	112
Gambar 5.33	Reaksi pembukaan cincin epoksida pada suasana basa	114
Gambar 5.34	Spektra IR serbuk (a) polieugenol (b) Poli-BADGE 2:1,	
	(c) poli-BADGE 4:1 dan (d) poli-BADGE 6:1	122
Gambar 5.35	Spektra IR khas polieugenol dan Poli-BADGE 2:1, 4:1 6:1	
	(a) –OH stretching (b) Serapan 1,4 disubstitusi para pada	
	Poli-Poli-BADGE (c) Serapan –OH <i>bending</i> pada	
	spektra Polieugenol (d) vibrasi bending gugus benzena	
	tersubstitusi 1,2,4	123
Gambar 5.36	Spektra IR dari (a) eugenol, (b) co-EDAF 6%, dan	
	(c) co-EEGDMA 6%	125
Gambar 5.37	Spektra IR (a) polieugenol, (b) co-EDAF 6%, dan	
	(c) co-EEGDMA 6%	127
Gambar 5.38	Morfologi hasil SEM dari serbuk Poli-BADGE 2:1 (a) 700x	
	(b) 2000x, Poli-BADGE 4:1 (c) 700x, (d) 2000x dan	
	Poli-BADGE 6:1 (e) 700x, (f) 2000x	129
Gambar 5.39	Morfologi hasil SEM dari serbuk co-EEGDMA 6%	
	(a) 700x (b) 1500x dan co-EDAF 12% (c) 150x, (d) 500x	130
Gambar 5.40	Kurva DTA dan TGA Poli-BADGE 4:1	132
Gambar 5.41	Termogram (a) TGA dan (b) DTA polieugenol dan poli-	
	BADGE 4:1	133

Gambar 5.42	Kurva DTA dan TGA serbuk co-EEGDMA 6%	135
Gambar 5.43	Kurva DTA dan TGA co-EDAF 6%	136
Gambar 5.44	Kurva DTA polieugenol, Poli-BADGE 4:1, co-EEGDMA	
	6%, dan co-EDAF 6%	137
Gambar 5.44	Kurva TGA polieugenol, Poli-BADGE 4:1, co-EEGDMA	
	6%, dan co-EDAF 6%	139
Gambar 5.45	Spektra ¹ H-NMR (a) co-EDAF 6% dan (b) co-EEGDMA 6%	14
Gambar 5.46	13 C-NMR. Poli-BADGE (a) 2:1. (b) 4:1 dan (c) 6:1	142
Gambar 5.47	Transpor fenol dengan variasi pH fasa sumber	14
Gambar 5.48	Perbandingan spektra FT-IR membran co-EDAF setelah	
	transpor 24 jam pada (a) pH 4,5 (b) pH 3,5 (c) pH 6,5 (d)	1/4
Combon 5 40	PH 8 dall (e) pH 3,3	140
Galildar 3.49	pengarun konsentrasi NaOH ternadap konsentrasi	147
Combon 5 50	Derkendingen englisse ET ID membren og EDAE (0)	14/
Galildar 5.50	seteleh trongnon 24 iom node (a) NoOL 0.5M	
	seteral transport 24 Jan pada (a) NaOH 0,5M (b) NaOH 0,05M (c) NaOH 0,05M	
	(b) NaOH $0,25$ M (c) NaOH $0,15$ M (d) NaOH $0,05$ M	140
Combon 5 51	Marfalasi hasil SEM dari membran nada nangaruh	145
Galildar 5.51	konsentresi NeOU dengen wektu nengeduken 24 iem	
	(a) mombron of EDAE NoOH 0.01 M 500x (b) mombron	
	(a) memoral co-EDAP NaOH 0,01 M, 500x, (b) memoral and co EDAE NaOH 0.25 M 500x, (c) membran poli BADGE	
	4.1 NoOH 0.5 M 500y	150
Gambar 5 52	4.1, NaOH 0,5 M, 500X	150
Gainbar 5.52	tertranspor pada fasa penerima	150
Gambar 5 53	Perhandingan spektra ET IP membran co EDAE 6%	132
Gainbai 5.55	setelah transpor 24 jam pada yarjas ketebalan (a) membran	
	T_{100} (b) membran T_{24} dan (c) membran T_{27}	153
Gambar 5 54	Perbandingan spektra ET-IR membran co-EEGDMA 6%	152
Gambar 5.54	setelah transpor 24 jam pada variasi ketebalan (a) membran	
	T_{100} (b) membran T_{24} dan (c) membran T_{27}	154
Gambar 5 55	Morfologi hasil SFM dari membran co-FDAF saat teriadi	15-
Odinodi 5.55	leaching komponen penyusun membran (NaOH 0.25 M	
	t : 24 jam (a) 2000x (b) 7000x (c) 8000x (d) 7000x	155
Gambar 5 56	Pengaruh konsentrasi pembawa terhadan konsentrasi	150
Odinodi 5.50	nersentase fenol tertransnor	156
Gambar 5 57	Perbandingan spektra FT-IR membran co-FDAF setelah	150
Guinour 5.57	transpor 24 jam pada variasi konsentrasi DAF (a) co-EDAF	
	12% (b) polieugenol (c) co-EDAE 6% dan (d) co-EDAE	
	2%	157
Gambar 5 58	Pengaruh waktu transpor terhadan konsentrasi persentase	157
Sambar 5.50	fenol tertranspor	150
Gambar 5 50	Perhandingan spektra FT-IR membran co-FFGDMA	135
Sambar 3.37	setelah transnor nada variasi waktu (a) 64 jam (h) 24 jam	
	(c) 2 iam (d) 16 iam (e) λ iam dan (f) λ 8 iam	160
	$(c) \ge jam, (u) = 0 jam, (c) + jam uan (1) + 0 jam$	100

Gambar 5.60	Morfologi SEM membran co-EEGDMA 6% setelah transpor	
	64 jam pada kondisi optimum (a) 5000 x (b) 10000 x	161
Gambar 5.61	Kurva hubungan antara ln Ct/Co dengan waktu transpor	
~	fenol (a) co-EEGDMA (b) co-EDAF (c) poli-BADGE	162
Gambar 5.62	Fluks ketiga polimer terhadap waktu transport	163
Gambar 5.63	Mortologi hasil SEM dari membran (a) Co-EEGDMA 6%	
	(1) sebelum transpor (2) setelah transpor 24 jam	
	(3) penampang setelah transpor 48 jam, (b) Co-EDAF 6%	
	(1) sebelum transpor (2) setelah transpor 24 jam	
	(3) penampang setelah transpor 48 jam, (c) Poli-BADGE 4:1	
	(1) sebelum transpor (2) setelah transpor 24 jam (3)	1.67
Cambra 5 (2	penampang setelah traspor /2 jam	16/
Gambar 5.63	Mortologi nasii SEM dari penampang memoran setelan $(x) = ECDMA (0) (1)$	
	transpor (a) co-EEGDMA 6% (b) co-EDAF 6% dan	1.0
Combon 5 64	(C) poll-BADGE 4:1	108
Gallibar 5.04	2000) (kiri atas) panampang membran co EECDMA 6%	
	sotalah transpor 48 jam (kanan atas) morfologi permukaan	
	(kiri bawah) dan penampang (kanan bawah) dari membran	
	(Kill bawah) dan penampang (Kanah bawah) dan membrah PVC (Lin <i>et al.</i> 2012)	160
Gambar 5 65	Spektra membran IR (a) co-FEGDMA 6% (b) co-FDAE 6%	107
Gambar 5.05	dan (c) poli-BADGE 4:1 sebelum transpor fenol	170
Gambar 5.66	Spektra IR (a) poli-BADGE 4:1 (b) co-EDAF 6% dan (c)	170
	co-EEGDMA 6% setelah transpor fenol pada kondisi	
	optimum	171
Gambar 5.67	ML loss dengan perbedaan agen taut silang yang digunakan	
	(a) Perbandingan Poli-BADGE dan Co-EEGDMA	
	(b) Perbandingan Poli-BADGE dan Co-EDAF	173
Gambar 5.68	Transpor fenol dengan tiga senyawa pembawa dan variasi	
	plasticizer (co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6%: 1=0,1466	
	g=56,4%; 2=0,1500 g = 56,9%; 3=0,1566 g = 58,0%;	
	4=0,1600 g = 58,5%; 5=0,1666 g = 59,5%, sedangkan poli-	
	BADGE 4:1: 1=0,3032 g = 57,2%; 2=0,3100 g = 57,7%;	
	3=0,3132 g =58,0%; 4=0,3200 g = 58,5%; 5=0,3232 g =	
	58,8%)	174
Gambar 5.69	Pengaruh variasi plasticizer terhadap ML loss (co-EEGDMA	
	6% dan co-EDAF 6%: 1=0,1466 g = 56,4%; 2=0,1500 g =	
	56,9%; 3=0,1566 g = 58,0%; 4=0,1600 g = 58,5%; 5=0,1666	
	g = 59,5%, sedangkan poli-BADGE 4:1: 1=0,3032 g =	
	57,2%; $2=0,3100$ g = $57,7%$; $3=0,3132$ g = $58,0%$; $4=0,3200$	175
Caushau 5 70	g = 58,5%; 5=0,3232 g = 58,8%)	1/5
Gambar 5.70	rengarun variasi <i>plasticizer</i> pada membran co-EDAF 6%	
	ternauap spektra ik seteran transpor 48 jam 1=0,1400 g = $56.404 \cdot 2 = 0.1500 \text{ g} = 56.004 \cdot 2 = 0.1566 \text{ g} = 58.004 \cdot 4 = 0.1600$	
	30,470, 2-0,1300 g = 30,9%; $3=0,1300 g = 38,0%$; $4=0,1000 g = -58,5%$; $5=0,1666 g = 50,5%$	177
	g = 30,3%; $3=0,1000$ $g = 39,3$	1//

Gambar 5.71	Pengaruh variasi <i>plasticizer</i> pada membran poli-BADGE 4:1 tarbadan analtra IP 1=0.2022 $\alpha = 57.2\%$; 2=0.2100 $\alpha =$	
	ternadap spektra ik 1–0,5052 g = 57,2%, 2–0,5100 g = $57,7\% \cdot 2-0,2122 \alpha = 58,0\% \cdot 4-0,2200 \alpha = 58,5\% \cdot 5-0,2222$	
	57,770, 5-0,5152 g = $58,070, 4-0,5200$ g = $58,570, 5-0,5252$	179
Combor 5 72	g = 58,8%)	170
Galilloar 3.72	pada kacapatan pangadukan (a) 350 rpm (b) 700 rpm	170
Combor 5 72	Morfologi hogil SEM mombron dongon kacapatan	1/9
Gainbar 3.73	nongodykon 250 mm colomo 48 iom (a) og EDAE 6% 500v	
	(b) not $PADCE 4.1$ 500 y don 700 mm (c) of EDAE 6%	
	(b) poil-DADGE 4.1, 500x dail /00 lpill (c) $co-EDAF 0\%$, 1000x (d) poll DADCE 4.1 500x	100
Combon 574	Dengemuk pengedukan 700 mm seleme 48 iem node	180
Galildar 5.74	membran (a) as EECDMA 6% (b) nois BADCE 4:1 dan (a)	
	internotati (a) co-EEGDWA 0% , (b) poir-DADGE 4:1 dati (c)	101
Combon 5 75	CO-EDAF 0% ternadap spektra IR	101
Galiloar 5.75	Kurva pengaruh variasi konsentrasi garahi Nan O_3 pada (a)	
	(1, 0M, 2, 0, 001M, 2, 0, 01M, 4, 0, 1M, 5, 1, 0M)	100
Combon 576	(1: 0M, 2: 0,001M, 5: 0,01M, 4: 0,1M, 5:1,0M)	182
Galildar 5.70	Kurva pengarun variasi konsentrasi garam Na O_3 pada (a)	
	Tasa sumber (b) Tasa penerima ternadap ML $loss$ (1: 0M, 2: 0.001M, 2: 0.01M, 4: 0.1M, 5: 1.0M)	102
Combon 5 77	0,0011M, 5: 0,011M, 4: 0,11M, 5: 1,01M)	183
Gambar 5.77	Spektra IR uniuk co-EDAF 6% pada pengarun (a)	
	NeNO2 node kondici entimum	101
Combon 5 79	NaNO5 pada kondisi optimum	184
Gallibar 5.78	dengen nenembeken NeNO 1M nede fess symbol	
	dengan penambanan NaNO ₃ IW pada lasa sumber (a) as EDAE (b) (b) sell DADCE 4.1	105
Combon 5 70	(a) $CO-EDAF 0\%$ (b) poil-DADGE 4:1	165
Gainbar 3.79	olli PADCE 4:1 tanna namekajan NaNO	196
Combor 5 90	Umur membren og EECDMA 6% og EDAE 6% den	180
Gallibal 3.60	noli PADCE (11 nodo nomekcion NoNO, 0.01M	107
Combor 5 91	Derbandingen SEM node lifetime membren og EDAE 60/	10/
Gainbar 5.81	100x (a1) tanna namakajan NaNO. (a2) mamakaj NaNO.	
	0.01 M pada fasa sumbar, an EECDMA 6% 500x	
	(b1) tanna pemakajan NaNO ₂ (b2) memakaj NaNO ₂	
	0.01 M pada fasa sumber poli BADCE 4:1 1000x	
	(c1) tanna namakajan NaNO. (c2) mamakaj NaNO.	
	(C1) tanpa peniakaian NaNO3 (C2) memakai NaNO3	199
Gambar 5 82	Spektra IP membran (a) co EDAE 6% dan (b) poli BADGE	100
Gainbai 5.82	A:1 untuk lifatima tanna nemakajan NaNO, nada	180
Gambar 5.83	Kemampuan transpor fenol dengan pemakaian membran	109
Gainbai 5.85	PIM berulang	101
Gambar 5 84	ML loss dengan pemakaian membran PIM berulang	191
Gambar 5 85	Spektra IR untuk pemakaian herulang (a) membran co	171
Sambar J.0J	EDAE 6% 1×24 jam (b) membran co-EDAE 6% 3×24 jam	
	(c) membrane poli-BADGE 4:1 1x24 jam dan (d) membran	
	noli-BADGE 4.1 3x24 jam	107
	роп- БАДОЕ 4.1 3А24 јаш	174

DAFTAR TABEL

	Hala	aman
Tabel 2.1	Umur PIM pada beberapa kondisi percobaan (Dzygiel dan Wieczorek, 2010)	25
Tabel 2.2	Ekstraktan atau senyawa pembawa yang digunakan dalam ekstraksi logam menggunakan metode ELM (Othman <i>et al.,</i> 2002)	22
Tabel 2.3	Beberapa jenis senyawa pembawa yang diguakan pada SLM-	32
	PIM	33
Tabel 2.4	Beberapa jenis senyawa pembawa yang digunakan untuk pemisahan atau transpor fenol	35
Tabel 4.1	Komposisi komponen pembentuk membran PIM	61
Tabel 4.2	Komposisi membran	65
Tabel 5.1	Rendemen dan sifat fisiko-kimia serbuk co-EDVB	69
Tabel 5.2	Analisis elemental serbuk co-EDVB	70
Tabel 5.3	Perbanbandingan luas absorbsi co-EDVB untuk peak	70
T-1-1 -1 - 1 - 1	U-H, U-H, U=U dan U-U-U	13
1 abel 5.4	nolieugenol pada Tray. Tray dan T	77
Tabal 5 5	Applicie spektro ¹ H NMP policygepol	78
Tabel 5.6	Nilai kuat tarik membran co-EDVB sebelum dan sesudah	95
1 aber 5.0	transport	95
Tabel 57	Gugus fungsi nada membran PIM sebelum transpor fenol	98
Tabel 5.8	Nilai kuat tarik pada membran co-EDVB 12% sebelum	99
14001 5.0	transport	
Tabel 5.9	Rendemen dan sifat fisiko-kimia serbuk hasil sintesis Poli-	
	BADGE	115
Tabel 5.10	Rendemen dan sifat fisiko-kimia serbuk co-EEGDMA	
	dan co-EDAF	117
Tabel 5.11	Analisis elemental senyawa pembawa co-EEGDMA,	
	co-EDAF dan Poli-BADGE	119
Tabel 5.12	Analisis rasio H/C, H/O dan O/C	120
Tabel 5.13	Perbandingan atom C, H dan O	121
Tabel 5.14	Analisis spektra inframerah polieugenol dan polil-BADGE	124
Tabel 5.15	Perbandingan rasio intensitas serapan Polieugenol dan Poli-	
	BADGE terhadap gugus eter, $1033,85 \text{ cm}^{-1}$ (C-O-C =1)	124
Tabel 5.16	Perbandingan luas puncak co-EEGDMA dan co-EDAF	127
Tabel 5.17	Perbandingan rasio intensitas pada co-EEGDMA dan co-	
	EDAF terhadap gugus eter, $1033,85 \text{ cm}^{-1}$ (C-O-C = 1)	128
Tabel 5.18	Temperatur saat dekomposisi sampel Poli-BADGE 4:1 dan	
	polieugenol pada T _{5%} , T _{20%} , T _{50% %} dan T _{maks}	134
Tabel 5.19	Temperatur Tg pada Poli-BADGE 4:1, co-EEGDMA 6%, dan	
	co-EDAF 6% dan polieugenol	138
Tabel 5.20	Temperatur saat dekomposisi sampel pada T _{5%} , T _{20%} ,	
	$T_{50\%} dan T_{dmaks}$	139

Tabel 5.21	Analisis spektra ¹ H-NMR co-EEGDMA 6% dan co-EDAF	
	6%	141
Tabel 5.22	Analisis spektra ¹³ C-NMR Poli-BADGE 2:1. 4:1 dan 6:1	143
Tabel 5.23	Permeabilitas (Ps), koefisien diffusi (D) dan fluks (J) dari	
	ketiga senyawa pembawa pada waktu optimum	163
Tabel 5.24	Nilai kuat tarik membran co-EEGDMA, co-EDAF dan poli-	
	BADGE sebelum dan sesudah transpor	166
Tabel 5.25	Gugus fungsi pada membran PIM sebelum transpor fenol	170
Tabel 5.26	Perbandingan ML loss antara co-EEGDMA, co-EDAF dan	
	poli-BADGE	173
	L	

DAFTAR LAMPIRAN

	H	Ialaman
Lampiran 1	Hasil spektra IR membran co-EDVB sebelum transport (a) co-EDVB 12% (b) co-EDVB 6% dan (c) co-EDVB 2%	
Lampiran 2	(d) polieugenol Hasil spektra IR membran co-EDAF sebelum transport	. 199
	(a) co- EDAF 12% (b) co- EDAF 6% dan (c) co- EDAF 2%	. 200
Lampiran 3	Hasil spektra IR membran co-EEGDMA sebelum transpor (a) co-EEGDMA 12% (b) co-EEGDMA 6% dan (c) co-	t
Lampiran 4	EEGDMA 2% Hasil spektra IR membran poli-BADGE sebelum transport (a) poli-BADGE 6:1 (b) poli-BADGE 4:1 dan (c) poli-	201
Lampiran 5	Spektra IR membran (a) kontrol sebelum transpor (b) DBE dan (c) PVC	. 202
Lampiran 6	Hasil spektra IR membran setelah transpor 24 jam. (a) polieugenol (b) co-EDVB 2%, (c) co-EDVB 6% dan (d)	204
Lampiran 7	Hasil spektra IR membran co-EDVB 12% pada pemakaian berulang (a) 1x48 jam (b) 3x48 jam	. 204
Lampiran 8	Hasil spektra IR membran co-EDVB 12% setelah transpor 48 jam (a) tanpa NaNO ₃ , dan menggunakan NaNO ₃ pada	
Lampiran 9	fasa sumber (b) 0,01 M (c) 0,1M Hasil spektra IR membran co-EDAF 6% setelah transpor 2- jam pada variasi pH (a) 3,5 (b) 4,5 (c) 5,5 (d) 6,5 dan (e) 8	. 206 4 207
Lampiran 10	Hasil spektra IR membran co-EDAF 6% setelah transpor 2- jam pada variasi NaOH (a) 0,01 M (b) 0,05 M (c) 5,5 (d) 6 5 dan (a) 8	207 4 208
Lampiran 11	Hasil spektra IR membran co-EDAF 6% setelah transpor 2- jam pada variasi ketebalan (a) tipis (b)normal	4
Lampiran 12	(c) tebal Hasil spektra IR membran co-EEGDMA 6% setelah transpor 48 jam pada variasi ketebalan (a) tipis (b)normal	. 209
Lampiran 13	(c) tebal Hasil spektra IR membran co-EDAF setelah transpor 24 jam pada variasi komposisi agen tertautsilang	210
Lampiran 14	(a) 0%, polieugenol (b) 2% (c) 6% (d) 12% Hasil spektra IR membran co-EEGDMA pada 6 variasi waktu (a) 2 jam (b) 4 jam (c) 16 jam (d) 24 jam (e) 48 jam	. 211
Lampiran 15	dan (f) 64 jam Hasil spektra IR membran co-EDAF 6% pada variasi plasticizar (a) 0.1666 g (b) 0.1600 g (c) 0.1566 g	. 212
	(d) $0,1500 \text{ g}$ (e) $0,1466 \text{ g}$. 214

Lampiran 16	Hasil spektra IR membran poli-BADGE 4:1 pada variasi <i>plasticizer</i> (a) 0,3232 g (b) 0,3200 g (c) 0,3132 g	
	(d) 0, 0,3100 g (e) 0,3032 g	215
Lampiran 17	Hasil spektra IR membran dengan pengadukan 700 rpm	
	selama 48 jam (a) co-EEGDMA 6% (b) co-EDAF 6% dan	
	(c) poli-BADGE 4:1	216
Lampiran 18	Hasil spektra IR untuk membran co-EDAF 6% (a) pada	
	pengaruh penambahan NaNO ₃ 1M di fasa sumber pada	
	kondisi optimum dan (b) tanpa NaNO3	217
Lampiran 19	Hasil spektra IR untuk membran pada kondisi optimum	
	dengan penambahan NaNO ₃ 1M pada fasa sumber (a) co-	
	EDAF 6% (b) poli-BADGE 4:1 dan pada fasa penerima	
	(c) co-EDAF 6% (d) poli-BADGE 4:1	218
Lampiran 20	Hasil spektra IR untuk umur membran co-EDAF 6%	
	dan poli-BADGE 4:1 tanpa pemakaian NaNO ₃	219
Lampiran 21	Hasil spektra IR untuk membran pada pemakaian berulang	
	poli-BADGE 4:1 (a) 1x 72 jam (b) 3x72 jam	220
Lampiran 22	Hasil spektra IR untuk membran pada pemakaian berulang	
	Co-EDAF 6% (a) 1x 48 jam (b) 3x48 jam	221
Lampiran 23	Sintesis untuk polieugenol, co-EDVB, co-EDAF, co-	
	EEGDMA dan poli-BADGE.	222
Lampiran 24	Contoh perhitungan estimasi Elemental Analisis	
	polieugenol, co-EDVB 2%, co-EDAF 2%, co-EEGDMA	226
	2% dan poli-BADGE 2:1	• • •
Lampiran 25	Data transpor fenol menggunakan membran co-EDVB	232
Lampiran 26	Data evaluasi membran co-EDVB 12%	236
Lampiran 27	Data transpor fenol menggunakan membran co-EDAF,	0.40
I . 00	co-EEGDMA dan poli-BADGE	243
Lampiran 28	Data kinetika menggunakan membran co-EDAF,	246
I	co-EEGDMA dan poli-BADGE	246
Lampiran 29	Data evaluasi ML <i>loss</i> membran co-EDAF 6%, co-	261
Lamainan 20	EEGDMA 6% dan poll-BADGE 4:1	201
Lampiran 30	Data hasil penimbangan berat membran co-EDVB 12%	200
Lampiran 31	Data hasil penimbangan berat membran co-EDAF 6%	201
Lampiran 32	Data hasil penimbangan berat membran poli BADCE 4:1	208
Lampiran 33	Data hasil penimbangan berat membran pon-DADGE 4:1	209
Lampiran 34	Data hasil penulturan ketabalan membran	270
Lampiran 35	Data hashi pengukuran ketebaran memoran	212
Lampiran 50		772
Lompiron 37	Derbandingen intensites den luss spektre IP serbuk	275
	noli-BADGE	270
Lampiran 38	Reherana fhoto penelitian	278
Lampiran 30	Konversi mW menjadi kkal/jam	210
Lamphan 57	isonvorsi mivi monjaar kkai/jam	

Lampiran 40	Data tegangan, regangan dan pertambahan panjang	303
	membrane polieugenol, co-EDVB 2, 6, dan 12%	
Lampiran 41	Perhitungan ukuran pori pada membran	305

DAFTAR SINGKATAN

Lambang	Keterangan
BADGE	Bisfenol A Diglisidil Eter
BLM	Bulk Liquid Membrane-Membran cair ruah
Co-EDAF	Kopoli(eugenol-dialil ftalat)
Co-EDVB	Kopoli(eugenol-divinil benzena)
Co-EEGDMA	Kopoli(eugenol-etilen glikol dimetakrilat)
D	Koefisien difusi
DAF	Dialil Ftalat
DBE	Dibenzil Eter
DVB	Divinil Benzena
EGDMA	Etilen Glikol Dimetakrilat
ELM	Emulsion Liquid Membrane-Membran cair emulsi
FM	Fasa membran
FP	Fasa penerima
FS	Fasa sumber
J	Fluks
k	Koefisien transfer massa
K _p	Koefisien partisi
LM	Liquid Membrane
ML loss	Membrane Liquid loss
MPa	Mega Pascal
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Р	Koefisien permeabilitas
PIM	Polymer Inclusion Membrane
Poli-BADGE	Polieugenol-Bisfenol A Diglisidil Eter
PVC	Polyvinyl chloride, Polivinil klorida
RE	Recovery factor
RF	Removal factor
SEM	Scanning Electron Microscopy
SLM	Supported liquid Membrane-Membran cair berpendukung
T _{20%}	Temperatur saat dekomposisi sampel sebesar 20%
T _{5%}	Temperatur saat dekomposisi sampel sebesar 5%
T _{50%}	Temperatur saat dekomposisi sampel sebesar 50%
T _{dmaks}	Temperatur saat dekomposisi sampel mencapai 100%
Tg	Suhu transisi gelas sampel saat pengukuran TGA-DTA
TGA-DTA	Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis
T _m	Suhu titik leleh sampel saat pengukuran TGA-DTA
UTM	Universal Testing Machine

DAFTAR PUBLIKASI

- Kiswandono, A.A., Siswanta, D., dan Aprilita, N.H., Santosa, S.J., 2012, Preparation of Copoly(Eugenol-DVB) as Membrane Carrier for Transport Phenol by Inclusion Polymer Membrane (PIM), *Indo. J. Chem.*, 12(2), 105-112.
- Telah di seminarkan pada "Seminar Nasional Hasil Penelitian MIPA", 11 September 2011, Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Kiswandono, A.A., Siswanta, D., dan Aprilita, N.H., Santosa, S.J., Hayashita, T., 2013, Extending the Life Time of Polymer Inclusion Membrane Containing Copoly(Eugenol-DVB) as Carrier for Phenol Transport, *Indo. J. Chem.*, 13(3), 254-261.
- Telah di seminarkan pada "Seminar Nasional Hasil Penelitian MIPA", 20 September 2013, Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Kiswandono, A.A., Siswanta, D., dan Aprilita, N.H., Santosa, S.J., Hayashita, T., 2014, The Capability of Copoly(Eugenol-Divinylbenzene), Co-EDVB as a Carrier of Phenol Transport with Polymer Inclusion Membrane (PIM). Journal of Environmentally Friendly Processes, 2(2), 57-68.

INTISARI

Kajian Transpor Fenol Melalui Membran Berbasis Polieugenol Tertaut Silang Menggunakan Metode *Polymer Inclusion Membrane* (PIM)

Oleh

Agung Abadi Kiswandono 10/306471/SPA/00315

Telah dilakukan kajian transpor fenol melalui membran berbasis polieugenol tertaut silang dengan metode PIM. Kajian transpor fenol ini menggunakan chamber sebagai alat transpor yang memisahkan fasa sumber dan fasa penerima. Beberapa faktor yang mempengaruhi transpor menggunakan membran PIM telah dilakukan di antaranya adalah pH fasa sumber, konsentrasi fasa penerima, ketebalan membran, waktu transpor, dan konsentrasi agen tertaut silang. Penelitian kemudian dilanjutkan dengan uji stabilitas membran, umur membran dan pemakaian berulang. Stelah transpor, konsentrasi fenol pada fasa sumber dan fasa penerima ditentukan menggunakan reagen 4-aminoantipirin dalam suasana larutan kalium ferri sianida. Warna larutan 4-aminoantipirin yang terbentuk diekstraksi menggunakan kloroform dan absorbansinya diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada λ 450 nm. Senyawa-senyawa pembawa setelah dianalisis elemental kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR, H-NMR, TG-DTA, dan SEM. Terakhir, membran PIM sebelum dan setelah transpor diuji kuat tarik (tensile strength) dan dikarakterisasi menggunakan SEM dan FTIR.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa membran PIM yang mengandung senyawa tertaut silang berbasis senyawa diena, yakni co-EDVB 6%, co-EDAF 6% dan coEEGDMA 6% dapat mentranspor fenol. Transpor fenol optimum terjadi pada pH fasa sumber 4,5 dengan konsentrasi fasa penerima 0,25 M yang memberikan hasil persentase transpor hingga 71%. Membran PIM yang mengandung senyawa tertaut silang berbasis senyawa epoksida, yakni poli-BADGE 4:1 dapat mentranspor fenol pada pH fasa sumber 4,5 dengan konsentrasi fasa penerima 0,5 M yang memberikan hasil persentase transpor hingga 79%. Uji stabilitas membran menunjukkan bahwa kecepatan pengadukan, jenis agen tertaut silang, konsentrasi *plasticizer* dan garam NaNO₃ berpengaruh terhadap hilangnya komponen penyusun membran (ML *loss*). Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa membran PIM dapat digunakan secara berulang.

Umur membran (*lifetime*) PIM pada penelitian menggunakan garam NaNO₃ di fasa sumber lebih lama dibandingkan umur membran PIM tanpa menggunakan garam NaNO₃. Hilangnya komponen penyusun membran pada membran yang mengandung senyawa tertaut silang berbasis senyawa epoksida lebih rendah dibandingkan membran yang mengandung senyawa tertaut silang berbasis senyawa diena sehingga membran yang mengandung senyawa tertaut silang berbasis senyawa diena sehingga membran yang mengandung senyawa tertaut silang berbasis senyawa diena sehingga membran yang mengandung senyawa tertaut silang berbasis senyawa epoksida mempunyai umur membran lebih lama.

Berdasarkan hasil FT-IR, didapatkan bahwa membran yang mengandung senyawa pembawa berbasis senyawa diena, komponen penyusun membran yang hilang didominasi oleh senyawa pembawanya sedangkan membran yang mengandung senyawa pembawa berbasis senyawa epoksida, tidak mengalami kehilangan senyawa pembawa secara signifikan. Indikasi hilangnya komponen penyusun membran dapat terlihat pada hasil FT-IR membran setelah digunakan untuk transpor fenol, yakni hilangnya puncak –OH pada spektra FT-IR tersebut. Indikasi hilangnya komponen membran juga didukung dengan hasil SEM, yaitu pori pada permukaan membran setelah transpor menjadi terlihat jelas dibandingkan dengan permukaan membran sebelum transpor.

Kata kunci : Poli-BADGE, co-EDVB, co-EEGDMA, co-EDAF, umur membran dan ML *loss*.

ABSTRACT

Study on the Transport of Phenol Through Crosslinked Polyeugenol Based Polymer Inclusion Membrane (PIM)

By

Agung Abadi Kiswandono 10/306471/SPA/00315

The transport of phenol through a crosslinked polyeugenol membrane using Polymer Inclusion Membrane (PIM) method had been studied. This study was conducted using separated chambers for the source phase and the acceptor phase. Factors affecting the transport process have also been studied, including the pH of the source phase, the receiving fhase consentration, membrane thickness, transport time, concentration of the crosslinking agent, membrane stability, membrane lifetime and its reusability. The concentrations of phenol after transport in the source and acceptor phases were determined through a reaction with 4aminoantipyrine in potassium ferry cyanide. Antipyrine being formed was then extracted using chloroform and the absorbance was measured using UV-Vis spectrophotometer at 450 nm. After elemental analysis, the carrier compounds were characterized using FT-IR, ¹H-NMR, TG-DTA, and SEM. The PIM membrane was also studied for its tensile strength before and after the transport process, and was characterized using SEM and FT-IR.

The results showed that PIM membrane containing diena-based carrier compounds (co-EDVB 12%, co-EDAF 6% and co-EEGDMA 6%) were able to transport phenol at source phase pH of 4.5 and the acceptor phase concentration of 0.25M, yielding a transport percentage as high as 71%. Meanwhile, the PIM membrane containing epoxide-base compound (Poli-BADGE 4:1) was able to transport phenol at source pH of 4.5 and acceptor phase concentration of 0.5M was able to yield a transport percentage up to 79%. Membrane stability test/study shows that stirring rate, the type of crosslinking agent, *plasticizer* concentration and NaNO₃ influence the loss of membrane components (ML loss) and that the membrane can be reused.

The lifetime of PIM membrane using NaNO₃ in the source phase is longer than that without NaNO₃. Meanwhile, the loss of membrane components for the membranes containing epoxide-base carrier compound is lower than that of the membranes with diena-base compounds. This in turn causes the former to have longer lifetime than the latter.

FT-IR analysis indicated that in the membranes with diena-base carrier compounds, the membrane component loss was dominated by the carrier compounds, while in the membrane with epoxide-base carrier compounds did not exhibit membrane component loss significantly. The loss of membrane components is shown by FT-IR results of the membrane after being used for

phenol transport, as indicated by the disappearance of the absorption band for –OH group. This result was also supported by SEM images showing more obvious pores on the surface of the membranes after being used for phenol transport as compared to the ones before transport.

Keyword : Poli-BADGE, co-EDVB, co-EEGDMA, co-EDAF, Lifetime, ML loss

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Teknologi pemisahan berbasis membran cair pada saat ini semakin banyak menarik perhatian para peneliti karena teknologi ini mempunyai spektrum pemisahan yang luas, selektif dan mudah dilakukan (Cussler *et al.*, 1991). Berbagai penelitian, mulai dari selektifitas dan kemampuan transpor sampai pemodelan matematika untuk transpor merupakan topik yang berkembang pada penelitian berbasis membran cair ini. Cussler *et al.* (1991) juga yakin bahwa penelitian berbasis membran cair ini akan berkembang dimasa yang akan datang dan diminati oleh banyak peneliti. Beberapa peneliti bahkan telah mempublikasikan penelitian terbarunya pada jurnal internasional, seperti Abdul-Halim *et al.* (2013), St John *et al.* (2013) dan Vázquez *et al.* (2014).

Metode membran cair merupakan gabungan dari metode ekstraksi cair-cair dengan tahap penerimaan dalam satu kali proses yang berkelanjutan. Senyawa yang terekstraksi merupakan larutan yang larut dalam air, stagnan atau mengalir di antara dua larutan cair yang berada di fasa sumber dan fasa penerima. Fasa sumber, fasa penerima dan fasa membran, pada banyak eksperimen merupakan larutan cair, khususnya pada fasa membran merupakan senyawa organik. Cairan organik ini biasanya berada di dalam pori-pori kecil suatu polimer pendukung. Kelebihan metode ini adalah sangat efektif dan menarik dalam proses pemisahan dan pemurnian pada skala industri maupun laboratorium (Yaftian *et al.*, 1998).

Penelitian menggunakan metode membran cair telah banyak dilakukan oleh para peneliti mulai dari pemisahan logam sampai dengan pemisahan limbah organik. Selain pemisahan logam merkuri (Chakrabarty *et al.*, 2010), transpor Au(III) (Sastre *et al.*, 1998), pemisahan stronsium dari limbah radioaktif (Raut *et al.*, 2012), perembesan gas (Neves *et al.*, 2010), pemisahan CO_2/N_2 (Close *et al.*, 2012), transpor arabinitol dan perseitol (Hlaibi *et al.*, 2011), dan transpor cesium

(Kandwal *et al.*, 2011), ternyata transpor fenol juga telah banyak menarik perhatian banyak peneliti (Zha *et al.*, 1994 dan Reis *et al.*, 2007).

Senyawa fenol bersifat korosif, beracun dan karsinogenik. Fenol sangat berbahaya bagi organisme dan kesehatan manusia pada konsentrasi rendah (5 - 25 mg/L). Oleh karena itu banyak peneliti yang telah melaporkan penelitian tentang pemisahan fenol menggunakan metode membran cair dengan variasi senyawa pembawa, senyawa pendukung ataupun variasi *plasticizer* (Huidong *et al.*, 2009 dan Zidi *et al.*, 2010). Beberapa metode yang telah dilakukan dalam rangka mengatasi limbah fenol seperti adsorpsi (Senturk *et al.*, 2009, Malusis *et al.*, 2010, Tseng *et al.*, 2010 dan Beker *et al.*, 2010) dan teknik ozonasi (Mozdehvari *et al.*, 2009) serta penggunaan campuran oksida Ce-Zr sebagai katalis pada *wet oxidation catalitic* (WOC) fenol (Delgado *et al.*, 2012), tetapi teknik membran cair lebih ekonomis karena tidak membutuhkan bahan serta energi yang besar (Sun *et al.*, 2007 dan Agustina *et al.*, 2008). Kusumastuti (2006) juga menyatakan bahwa hasil pemisahan menggunakan membran lebih ekonomis dibanding metode ekstraksi cair-cair.

Membran cair berpendukung (*Supported Liqud Membrane*, SLM) merupakan salah satu jenis metode membran cair, karena cairan organik yang dipakai tidak bercampur antara fasa sumber dan fasa penerima (Kocherginsky *et al.*, 2007). Sistem SLM memisahkan larutan cair di fasa sumber dan fasa penerima. Senyawa yang dipisahkan pada fasa sumber menuju ke fasa organik, yang terimobilisasi dalam pendukung, berdifusi melalui fasa membran kemudian diekstraksi kembali ke sisi membran yang lain menuju ke fasa penerima. Gaya dorong (*driving force*) larutan disebabkan karena adanya perbedaan konsentrasi antar fasa. Metode SLM merupakan salah satu metode yang berkembang saat ini dalam upaya menanggulangi limbah fenol.

Beberapa peneliti telah melaporkan teknik SLM untuk pemisahan fenol dengan menggunakan beberapa jenis senyawa organik sebagai senyawa pembawa, di antaranya adalah Zidi *et al.* (2010) menggunakan tributil posfat, Venkateswaran dan Palanivelu (2006) menggunakan minyak sayur, sedangkan Jaber *et al.* (2005) menggunakan senyawa poliorganosiloksan yang direaksikan dengan senyawasenyawa amina dan eter sebagai senyawa pembawanya. Hasil penelitian menunjukkan bahwa efisiensi transpor fenol naik sejalan dengan bertambahnya jumlah karbon pada rantai alkil amino alkohol dan sifat porositas dari propilena sebagai polimer pendukung. Perembesan fenol optimum terjadi pada konsentrasi metilhidroksiloksan mencapai 50-55% atau 25-35% dari 6-dimetilamino-1-heksanol yang berfungsi sebagai polimer pendukung.

Metode SLM, selain mempunyai keuntungan ternyata mempunyai kelemahan, yakni stabilitas yang rendah terhadap kebocoran senyawa pembawa pada saat proses transpor (Huidong *et al.*, 2009) dan memiliki umur membran yang pendek (Lozano *et al.*, 2011). Salah satu upaya untuk mengatasi kelemahan ini adalah dengan cara mencampurkan suatu senyawa pembawa, *plasticizer* dan polimer pendukung dalam suatu larutan, kemudian mencetaknya dalam satu cetakan hingga terbentuk film yang tipis, stabil dan fleksibel. Hasilnya berupa membran yang *self-supporting* dan dapat digunakan untuk memisahkan larutan yang diinginkan. Membran ini disebut dengan membran polimer terinklusi (*Polymer Inclusion Membrane*, PIM). Mekanisme pemisahan senyawa target pada PIM hampir sama dengan metode SLM (Nghiem *et al.*, 2006 dan Fontas *et al.*, 2007).

Metode PIM dianggap mampu meningkatkan kestabilan dibandingkan SLM karena dua hal. Pertama, adanya polimer pendukung (misalnya *polyvinyl chloride*-PVC) yang diharapkan dapat mengatasi kebocoran senyawa pembawa. Senyawa pembawa merupakan salah satu komponen dalam membran sehingga proses pemisahan dapat berjalan. Fungsi senyawa pembawa adalah memfasilitasi senyawa target melalui membran. Senyawa pembawa bereaksi dengan komponen yang ditargetkan pada fasa sumber, bergerak melintasi membran, dan melepaskan komponen ini di fasa penerima. Kedua, *plasticizer* yang berfungsi membuat sistem membran lebih stabil (Dzygiel dan Wieczorek, 2010).

Berbagai polimer sebagai senyawa pembawa telah digunakan dengan beberapa metode membran cair di antaranya adalah Bis(piridilmetil) amina (Gardner et al., 2006), kuaterner amina, piridin dan turunannya (Nghiem et al., 2006) dan asam 2-(10-karboksi desilsulfanil) benzoik (Oberta, 2011). Salah satu senyawa pembawa berbasis senyawa bahan alam adalah polieugenol yaitu senyawa yang dihasilkan dari polimerisasi eugenol (La Harimu, 2010).

Eugenol merupakan salah satu komponen kimia yang terdapat dalam minyak daun cengkeh. Apabila penggunaan minyak daun cengkeh diperluas, maka potensi pohon cengkeh akan meningkat. Keberadaan eugenol yang cukup melimpah di Indonesia menjadi salah satu alasan mengapa eugenol layak untuk dikembangkan. Oleh karena itu, pengembangan dan pemanfaatan polieugenol perlu diperluas untuk meningkatkan nilai ekonomis dari senyawa eugenol. Eugenol dalam daun cengkeh ini dapat digunakan sebagai bahan awal sintesis menjadi polieugenol dan senyawa turunannya melalui taut silang (*cross linked*) karena mengandung tiga gugus fungsional yaitu gugus alil, eter, dan fenol (Anwar, 1994).

Pada umumnya polieugenol dapat dihasilkan melalui sintesis langsung menggunakan katalis, baik asam sulfat (Handayani dan Wuryanti, 2001) maupun boron triflouro dietil eter (La Harimu., 2010), tetapi polimer hasil sintesis ini belum efektif karena memiliki kemampuan interaksi dengan senyawa target yang rendah. Hal ini dimungkinkan karena polimer hasil sintesis ini memiliki berat molekul yang rendah. Hasil sintesis yang telah dilakukan oleh La Harimu (2010) menghasilkan berat molekul polieugenol 39380 mol/g. Polimer dengan berat molekul yang rendah dimungkinkan memiliki sisi aktif terbatas.

Salah satu alternatif untuk meningkatkan berat molekul adalah dengan cara polimerisasi menggunakan senyawa-senyawa vinil. Reaksi polimerisasi senyawa vinil sebagian besar adalah polimerisasi adisi. Polimerisasi adisi ini hanya terjadi pada ujung rantai yang memiliki ikatan rangkap dua sehingga dapat dihasilkan berat molekul yang tinggi (Stevens, 2001). Divinil benzena (DVB), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), dan dialil ftalat (DAF) adalah senyawa diena yang dapat mengalami polimerisasi adisi. Ikatan rangkap dua pada senyawa diena ini mempunyai sifat yang reaktif sehingga proses sintesis dapat dilakukan pada suhu kamar.

Alternatif lainnya yaitu dengan cara polimerisasi polieugenol melalui gugus hidroksi yang terdapat dalam polieugenol. Salah satu senyawa perantara yang dapat digunakan untuk melakukan taut silang pada gugus hidroksi ini adalah senyawa epoksida, seperti Bisfenol-A-diglisidil eter (BADGE). BADGE adalah suatu epoksida yang larut dalam air dan banyak digunakan sebagai senyawa perantara untuk taut silang polimer (Leach *et al.*, 2004 dan Oshita *et al.*, 2002). Polimerisasi menggunakan senyawa epoksida ini dapat dilakukan dengan memanfaatkan sisi aktif polieugenol yaitu gugus hidroksinya.

Polimerisasi dengan melibatkan senyawa diena dan senyawa epoksida dilakukan dengan tujuan untuk memperoleh struktur tertaut silang dalam hasil akhirnya. Reaksi polimerisasi eugenol ataupun polieugenol dengan suatu agen taut silang (*crosslinking agent*) akan menyebabkan berat molekul hasil polimer menjadi besar (Handayani *et al.*, 2004), sehingga akan mempengaruhi kemampuan membran dalam interaksi dengan senyawa target. Polimer hasil sintesis ini akan memiliki berat molekul yang besar, sehingga akan memiliki sisi aktif (gugus –OH dan cincin benzena) lebih banyak. Peningkatan sisi aktif pada polimer hasil sintesis ini diharapkan dapat meningkatan kecepatan transpor sehingga proses transpor lebih cepat dan efisien.

Secara umum, efisiensi transpor dipengaruhi oleh beberapa faktor di antaranya variasi pH fasa sumber, konsentrasi fasa penerima, *plasticizer*, waktu transpor dan konsentrasi membran (Nosrati *et al.*, 2011 dan Mortaheb *et al.*, 2008). Sedangkan stabilitas membran dapat diuji dengan pengukuran *membrane liquid loss* (hilangnya komponen membran cair) dan umur membran PIM (Zha *et al.*, 1995, Hill *et al.*, 1996, Yang dan Fane, 1997, Huidong *et al.*, 2009).

Berdasarkan penelusuran literatur, penelitian tentang transpor fenol berbasis polieugenol tertaut silang senyawa diena dan senyawa epoksida sebagai agen taut silang belum pernah dilakukan. Pengaruh jenis senyawa diena serta senyawa epoksida pada taut silang polieugenol sebagai senyawa pembawa terhadap transpor fenol juga belum pernah dilakukan. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dilakukan sintesis turunan polieugenol melalui taut silang menggunakan senyawa epoksida, yaitu BADGE dan antara eugenol dengan agen taut silang senyawa diena, yaitu DVB, EGDMA dan DAF. Selanjutnya, senyawa hasil sintesis tersebut akan digunakan sebagai senyawa pembawa untuk pemisahan fenol dengan metode PIM berbasis polimer dasar PVC dan dibenzil eter (DBE) sebagai *plasticizer*.

1.2 Perumusan masalah

Polieugenol mampu berinteraksi dengan fenol, melalui kemampuannya berikatan hidrogen dan interaksi pi. Hal ini karena keduanya, yaitu fenol dan polieugenol memiliki sisi aktif yang sama, yakni gugus hidroksi dan cincin benzena. Pada sisi lain, bahwa berat molekul polieugenol hasil polimerisasi langsung eugenol dengan katalis asam masih memiliki sisi aktif yang terbatas, akibatnya kemampuan transpor senyawa fenol kurang efektif dan tidak efisien, oleh karena itu perlu dicari alternatif untuk meningkatkan sisi aktifnya. Alternatif untuk meningkatkan sisi aktif pada polimer tersebut adalah dengan cara kopolimerisasi dan taut silang.

Alternatif pertama adalah reaksi polimerisasi antara eugenol dan senyawasenyawa diena. Senyawa-senyawa ini adalah senyawa yang memiliki ikatan rangkap dua yang reaktif, sehingga dapat bereaksi pada suhu kamar dengan bantuan katalis asam membentuk polimer turunan polieugenol. Alternatif ke dua, adalah reaksi polimerisasi antara polieugenol dengan senyawa epoksida. Reaksi ini dapat dilakukan dengan memanfaatkan gugus hidroksi pada polieugenol pada suasana basa.

Fenomena ini menarik karena dalam kondisi reaksi yang relatif mudah, terjadi perubahan struktur yang kompleks. Polimer hasil sintesis dapat digunakan sebagai senyawa pembawa untuk transpor fenol. Masalah yang akan diteliti pada penelitian ini adalah :

- 1. Pengaruh jenis agen taut silang (DVB, EGDMA, DAF dan BADGE) terhadap polimer hasil sintesis.
 - a. Bagaimana spektra inframerah, SEM, TG-DTA dan NMR yang dihasilkan dari variasi agen taut silang tersebut?
 - b. Apakah ada perbedaan dari senyawa hasil sintesis polimerisasi eugenol dengan agen taut silang jika dibandingkan dengan senyawa polieugenol (polimerisasi tanpa agen taut silang) ?

- Pengaruh polimer hasil sintesis menggunakan jenis agen taut silang (DVB, EGDMA, DAF dan BADGE) terhadap kemampuan transpor fenol.
 - Bagaimana pengaruh pH fasa sumber, konsentrasi fasa penerima, ketebalan dan berat senyawa pembawa terhadap kemampuan tranpor fenol?
 - b. Bagaimana pengaruh jenis senyawa pembawa terhadap transpor fenol?
- Pengaruh komponen penyusun membran, yaitu polimer hasil sintesis yang digunakan sebagai senyawa pembawa, PVC sebagai polimer pendukung dan DBE sebagai *plasticizer* terhadap kemampuan membran PIM
 - a. Bagaimana pengaruh *plasticizer*, kecepatan pengadukan, penambahan garam terhadap kehilangan komponen penyusun membran tersebut ?
 - b. Apakah membran PIM dapat digunakan secara berulang?
 - c. Bagaimana pengaruh senyawa pembawa terhadap umur membran?

1.3 Keaslian dan Kedalaman

Pada penelitian ini akan dilakukan polimerisasi eugenol dengan senyawa diena, yaitu DVB (co-EDVB), EGDMA (co-EGDMA), dan DAF (co-EDAF) sebagai agen taut silang dan reaksi polimerisasi antara polieugenol dengan senyawa epoksida, yakni BADGE (poli-BADGE). Polimer hasil sintesis digunakan sebagai senyawa pembawa untuk transpor fenol dengan metode PIM.

Penelitian tentang transpor fenol menggunakan beberapa metode membran cair sudah banyak dilakukan dengan beberapa variasi membran pembawa. Penelitian transpor fenol ini berbeda dengan beberapa penelitian sebelumnya dari segi senyawa pembawa yang digunakan, baik sumber bahan dasar senyawa pembawa maupun cara pembuatannya. Beberapa senyawa pembawa dalam penelitian ini, baik yang dihasilkan dari polimerisasi menggunakan senyawa-senyawa diena ataupun polimerisasi menggunakan senyawa epoksida merupakan keaslian dari penelitian ini. Kombinasi senyawa pembawa yang digunakan (polieugenol, co-EDVB, co-EGDMA, co-EDAF dan poli--BADGE) dengan metode PIM berbasis polimer pendukung (PVC) dan *plasticizer* (DBE) untuk

transpor fenol pada penelitian ini juga merupakan hal yang baru dan belum pernah dilakukan oleh peneliti-peneliti sebelumnya.

1.4 Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang dan permasalahan tersebut di atas maka penelitian ini bertujuan untuk:

- Melakukan sintesis turunan polieugenol dengan cara polimerisasi antara eugenol dengan DVB, EGDMA dan DAF serta antara polieugenol dengan BADGE.
- Mempelajari pengaruh pH fenol, konsentrasi fasa penerima, ketebalan membran, waktu transpor, dan konsentrasi senyawa pembawa pada proses transpor menggunakan metode PIM berbasis polimer dasar PVC dan DBE sebagai *plasticizer*
- Mempelajari kemampuan dan stabilitas senyawa pembawa hasil sintesis pada transpor fenol dengan metode PIM berbasis polimer dasar PVC dan DBE sebagai *plasticizer*.
- 4. Mempelajari pengaruh jumlah dan jenis agen taut silang terhadap laju transpor fenol dan hasil spektroskopi membran sebelum dan setelah transpor.

1.5 Manfaat Penelitian

Dengan memperhatikan tujuan penelitian yang ingin dicapai, maka hasil penelitian yang akan diperoleh diharapkan dapat memberikan manfaat sebagai berikut:

- 1. Menambah informasi baru tentang pemanfaatan polieugenol dan senyawa turunannya sebagai senyawa pembawa untuk transpor fenol.
- 2. Mengetahui pengaruh pH fasa sumber, waktu transpor, konsentrasi fasa penerima dan konsentrasi senyawa pembawa pada proses transpor fenol.
- Mengetahui kemampuan dan stabilitas senyawa pembawa hasil sintesis pada transpor fenol dengan metode PIM berbasis polimer dasar PVC dan DBE sebagai *plasticizer*.

- 4. Memberikan wacana baru dalam pemanfaatan polimer dalam bidang analisis kimia serta meningkatkan nilai ekonomis dari eugenol.
- 5. Memberi kontribusi pada upaya pengurangan polutan organik, khususnya fenol di lingkungan perairan.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Teknologi Membran

Membran adalah sebuah lapisan semipermiabel yang tipis dan berfungsi sebagai penghalang di antara dua fasa. Jika senyawa dari campuran berpindah melewati membran lebih cepat dari campuran senyawa lainnya, maka dengan penggunaan membran ini akan menyempurnakan sebuah proses pemisahan (Kislik, 2010). Pratomo (2003) mendefinisikan membran sebagai suatu lapisan tipis antara dua fasa fluida yang bersifat sebagai penghalang terhadap spesies tertentu dan membatasi transpor dari berbagai spesies berdasarkan sifat fisik dan kimianya. Mengutip definisi dari *European Membrane Society* yang ditulis oleh Judd dan Jefferson (2003) bahwa, membran adalah suatu fasa yang ikut campur tangan (*intervening*) memisahkan dua fasa dan atau bertindak sebagai penghalang aktif atau pasif untuk mentranspor suatu zat atau bahan di antara dua fasa tersebut.

Mulder (1996) menuliskan bahwa membran cair merupakan salah satu dari teknologi membran, yakni lapisan semipermeabel yang tipis dan dapat digunakan untuk memisahkan dua komponen dengan cara menahan dan melewatkan komponen tertentu. Prinsip pemisahan membran cair ditentukan oleh sifat molekul pembawa spesifik. Senyawa pembawa (*carrier*) berada tetap di dalam membran dan dapat bergerak jika dilarutkan dalam cairan. Senyawa pembawa juga harus menunjukkan aktivitas yang spesifik terhadap satu komponen pada fasa sumber sehingga diperoleh selektivitas yang tinggi. Selain itu, *permiselectivity* komponen sangat tergantung pada spesifikasi bahan pembawa tersebut. Membran cair terdiri dari cairan yang berperan sebagai penghalang semipermeabel dan tidak bercampur dengan fasa sumber maupun fasa penerima (Bartsch dan Way, 1996).

Penggunaan membran sebagai suatu teknologi pemisahan mempunyai keunggulan dibandingkan dengan teknologi pemisahan lainnya. Keuntungan yang dimiliki yaitu: (1) energi yang digunakan cukup rendah sehingga ekonomis, karena pemisahan menggunakan membran tidak melibatkan perubahan fasa.

Perubahan fasa seperti pada distilasi membran walaupun ada, tetapi temperatur yang digunakan jauh lebih rendah daripada titik didih larutan yang akan dipisahkan, (2) pemisahan dapat dilakukan secara berkelanjutan, (3) tidak membutuhkan zat bantu kimia dan tidak ada tambahan produk buangan, (4) bersifat modular artinya kapasitas proses pada modul membran dapat ditingkatkan dengan memperbanyak unitnya dan (5) dapat digabungkan dengan jenis operasi lainnya (*hybrid processing*), (6) dapat dilakukan variasi pada komponen membran sesuai kebutuhan (Agustina *et al.*, 2008)

Membran tidak hanya penting dalam proses biologi, namun telah berkembang dan digunakan dalam dunia industri, seperti dalam proses mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi (Kislik, 2010). Membran cair sangat menarik dalam hal pemisahan dan efektif pada berbagai aplikasi. Beberapa jenis membran cair digunakan dalam teknik kimia, kimia anorganik, analitik, bioteknologi dan biomedis. Proses pemisahan dengan membran cair dapat dilakukan pada suhu kamar, tidak bersifat destruktif dan dapat dikombinasikan dengan proses lainnya tanpa penambahan zat lain (Mulder, 1996) sehingga membran dapat digunakan dalam berbagai aspek atau proses pemisahan dan penghilangan, seperti pemisahan dan penghilangan senyawa organik serta *recovery* ion logam (Shipra, 2009), *recovery* bismuth (Reyes-Aguilera *et al.*, 2008), zat warna (Muthuraman dan Palanivelu, 2006 dan Nisola *et al.*, 2010), dan pemisahan fenol (Kiswandono *et al.*, 2010, Zidi *et al.*, 2010).

2.2 Membran Cair (Liquid Membrane, LM)

Mulder (1996) membagi membran menjadi tiga jenis berdasarkan pada struktur dan prinsip pemisahannya antara lain adalah membran berpori, membran tidak berpori, dan membran cair. Beberapa peneliti mengklasifikasikan membran cair menjadi lima tipe, yaitu membran cair ruah (BLM, *Bulk Liquid Membrane*), membran cair emulsi (ELM, *Emulsion Liquid Membrane*), membran cair berpendukung (SLM, *Supported Liquid Membrane*), membran cair terisi (CLM) dan *electrostatic pseudo liquid membrane* (ESPLIM) (Kocherginsky *et al.*, 2007, Yang *et al.*, 2003, Venkateswaran dan Palanivelu, 2006), sedangkanWang *et al.*
(2000) dan Klisik (2010) juga menyebutkan lima jenis membran cair lainnya yaitu membran cair emulsi (ELM), membran cair berpendukung gel (*gelled supported liquid membrane*, GSLM), membran cair polimer (*polymer liquid membrane*, PLM), BLM dan SLM.

Proses membran cair merupakan penggabungan tahap ekstraksi cair-cair dengan tahap penerimaan dalam satu kali proses yang berkelanjutan. Senyawa yang terekstraksi merupakan larutan yang larut dalam air, stagnan atau mengalir di antara dua larutan air yang berada di fasa sumber dan fasa penerima. Fasa sumber dan penerima merupakan larutan cair dan fasa membran merupakan larutan organik, akan tetapi sistem yang berkebalikan juga pernah dilakukan. Polimer atau membran pendukung berpori dapat juga digunakan sebagai pembawa (sebagaimana yang digunakan dalam SLM) atau penghalang (dalam BLM) atau tidak digunakan, sebagaimana dalam sistem ELM dan BLM berlapis. Perbedaan ketiga jenis membran ini terlihat pada Gambar 2.1. Membran cair ruah biasanya terdiri dari fasa sumber dan fasa penerima yang dipisahkan oleh fasa organik yang tidak dapat bercampur dengan keduanya dalam suatu pipa U. Sistem BLM biasanya digunakan untuk mempelajari sifat transpor senyawa dengan luas permukaan yang kecil. Oleh karena itu, penggunaan BLM hanya terbatas pada skala laboratorium. Hal ini diperkuat oleh pernyataan Gardner et al. (2006) yang meninjau dari aspek ekonomis, bahwa BLM tidak dapat digunakan dalam skala industri.



Gambar 2.1 Tiga tipe dari membran cair, yaitu (a) BLM, (b) ELM dan (c) SLM. (F : fasa sumber, R : fasa penerima dan E : fasa membran) (Kislik, 2010)

Metode ini telah digunakan oleh beberapa peneliti, di antaranya adalah Leon dan Guzman (2007) mempelajari transpor Cu(II) menggunakan metode BLM dengan asam di-2-etilheksil posfat (D2EHPA), Cyanex 272 dan LIX 984N sebagai senyawa pembawa. Dewi (2010) menggunakan metode BLM untuk memurnikan etanol dengan senyawa pembawa polieugenol. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi etanol pada fasa sumber maka kecepatan transpor etanol semakin meningkat. Waktu transpor yang semakin lama akan meningkatkan jumlah etanol yang ditranspor menuju fasa penerima. Konsentrasi membran polieugenol yang semakin kecil, dapat meningkatkan kecepatan transpor etanol. Selain itu disebutkan juga, bahwa jika konsentrasi etanol pada fasa sumber semakin tinggi, konsentrasi membran polieugenol yang semakin lama akan meningkat bahwa jika konsentrasi etanol pada fasa sumber semakin tinggi, konsentrasi membran polieugenol yang semakin lama maka etanol yang ditranspor menuju fasa penerima akan semakin kecil serta pada waktu transpor yang semakin lama maka etanol yang ditranspor menuju fasa penerima akan semakin banyak.

La Harimu (2010) memisahkan logam, di antaranya Cu(II) dan Fe(III) dengan senyawa pembawa dari tiga turunan polieugenol, yaitu poli(asam eugenil oksiasetat), poli(etil eugenil oksiasetat) dan poli(2-metil piridin eugenil oksiasetamida). Hasilnya bahwa dengan metode BLM pengemban ion dari ketiga senyawa pembawa tersebut dapat digunakan untuk memisahkan ion Fe(III) dari ion-ion Cu(II), Cr(III), Co(II), Ni(II) dan Pb(II) dengan urutan selektivitas Fe(III) > Cr(III) > Pb(II) > Cu(II) > Ni(II) > Co(II). Tahun 2010, Kiswandono *et al.* juga menggunakan metode ini untuk transpor fenol 60 ppm menggunakan senyawa pembawa polieugenol dengan hasil persentase transpor fenol sebesar 72,6% pada waktu 72 jam.

Berbeda dengan BLM, maka pada ELM membran memiliki permukaan luas dan ketebalan yang tipis, sehingga membuat proses pemisahan dan pengumpulan emulsi menjadi cepat. ELM merupakan membran cair di mana fasa penerimanya merupakan fasa emulsi dari campuran membran cair. Biasanya pada sistem ELM, fasa penerima diemulsikan dalam membran cair, kemudian membran cair terdispersi ke dalam fasa sumber dan terjadi transfer massa dari fasa sumber ke fasa penerima. Membran cair biasanya berupa emulsi seperti air dalam minyak (Kislik, 2010). Sistem ELM terbentuk dari dua pelarut yang tidak saling campur (fasa penerima dan fasa membran). Kedua fasa tersebut didispersikan ke dalam fasa ketiga (fasa sumber). Fasa sumber dan fasa penerima dapat saling campur. Ketiga fasa tersebut membentuk emulsi dengan tipe W/O/W. Emulsi distabilkan dengan menambahkan surfaktan dan agen penstabil. Surfaktan bekerja menurunkan tegangan antar muka, sementara agen penstabil seperti polimer ditambahkan ke dalam fasa membran untuk menambah viskositas membran sehingga tidak mudah pecah. Diharapkan dapat terbentuk globular emulsi yang banyak, sehingga luas permukaan membran semakin luas dan laju transpor solut dari fasa sumber ke fasa penerima melalui membran akan berlangsung optimal (Datta *et al.*, 2003).

Mohapatra dan Manchanda (2009) menjelaskan bahwa dalam sistem dispersi (W/O/W) sebagai surfaktan cair pada sistem membran, stabilitas membran tergantung pada konsentrasi surfaktan per satuan luas antarmuka di bawah nilai kritis. Kebocoran pada fasa penerima (internal) umumnya dipengaruhi oleh viskositas emulsi globular, volume fraksi fasa penerima, dan konsentrasi surfaktan. Tingkat kebocoran sangat dipengaruhi oleh konsentrasi garam dalam fasa larutan sumber. Stabilitas membran cair yang terdiri dari n-dodekan dapat dibentuk dari dua lapisan molekul surfaktan teradsorpsi pada antarmuka minyakair. Viskositas pelarut organik memiliki dampak yang signifikan terhadap stabilitas membran. Koefisien permeasi air melalui membran cair mempunyai korelasi dengan konsentrasi surfaktan. Selanjutnya, kenaikan tetesan emulsi pada fasa sumber dalam sistem (W/O) sangat dipengaruhi oleh adanya elektrolit dalam larutan fasa sumber.

Membran cair emulsi telah digunakan oleh Kataoka (1989) dalam membuat model permiasi fenol dengan menggunakan kerosin yang mengandung 5% ECA4360J (poliamina) atau Span 80 dan paraffin cair pada fasa membran. Hasil penelitian merekomendasikan, bahwa model transfer massa untuk permiasi fenol menggunakan metode ELM dapat diaplikasikan dengan beberapa variasi kondisi seperti kecepatan pengadukan, viskositas dan jenis surfaktan ECA4360J dalam fasa membran serta variasi konsentrasi fenol. Hal ini diperlukan karena kebutuhan dari model yang akan dibuat untuk simulasi pada komputasi sehingga dapat diperkirakan diestimasi kecepatan permiasi dari fenol. Tahun 2006 Park menggunakan metode ELM untuk memisahkan fenol konsentrasi tinggi (1000 ppm) serta Mortaheb *et al.* (2008) dengan menggunakan surfaktan baru dari polimer poliisobutilena (PIB) untuk memisahkan fenol. Kesimpulannya bahwa teknik ELM baik digunakan untuk ekstraksi fenol dan turunannya dengan konsentrasi tinggi (1000 ppm) dari limbah cair industri.



Gambar 2.2 Tiga skema transpor menggunakan membran cair (a) BLM, (b) ELM, (c) SLM (Pattilo, 1995)

Permasalahan dalam metode ini adalah senyawa pembawa emulsi dalam ELM tidak stabil, sehingga dapat merusak pemisahan (Li, 1968) kemudian emulsi harus dihasilkan sebelum proses pemisahan berlangsung dan harus stabil untuk menghindari kebocoran (Kocherginsky *et al.*, 2007). Mohapatra dan Manchanda (2009) menambahkan bahwa ketidakststabilan pada metode ELM adalah pecahnya emulsi sehingga dapat mempengaruhi proses pemisahan.

Kekurangan metode BLM dan ELM dapat diatasi dengan menggunakan metode SLM. Membran cair berpendukung merupakan membran cair yang di-

impregnasi (atau di-immobilisasi) ke dalam pori atau mikropori dari padatan pendukung. Skema perbedaan transpor menggunakan metode BLM, ELM dan SLM ditunjukkan dalam Gambar 2.2.

2.3 Membran cair berpendukung (Supported Liquid Membrane, SLM)

Suatu transpor melalui membran merupakan proses difusi antara fasa sumber, membran dan fasa penerima. Prinsip kerja dari SLM sama seperti membran cair, komponen yang dipisahkan, dari fasa sumber berdifusi melewati fasa membran dan menuju ke fasa penerima. Daya dorongnya adalah perbedaan konsentrasi antara kedua komponen tersebut. Efisiensi transpor membran tergantung pada perbedaan koefisien partisi pada sistem membran. Komponen yang mampu tertranspor adalah komponen yang mudah berdifusi dari fasa sumber ke fasa membran, dan mudah terlepas dari fasa membran ke fasa penerima.

SLM adalah membran cair dengan larutan organik diimobilisasi dalam pori polimer, yang mana membran berada di tengah pipa transpor yang memisahkan kedua fasa (Chimuka *et al.*, 1998). Dzygiel dan Wieczorek (2010) pada buku membran cair bagian ketiga menerangkan bahwa membran cair berpendukung merupakan salah satu dari sistem membran tiga fasa di mana fasa membran (cair) didesain dengan gaya kapilaritas dalam pori dari suatu lapisan polimer atau lapisan anorganik yang berpori sangat kecil. Cairan yang terimobilisasi ini merupakan suatu fasa membran dan lapisan berpori tersebut digunakan sebagai pendukung membran.

Senyawa pendukung dalam SLM dibagi menjadi 2 yaitu polimer dan pendukung anorganik (Kocherginsky *et al.*, 2007).

a. Polimer

Fungsi senyawa pendukung dalam suatu SLM adalah untuk mengimobilisasi membran cair. Penggunaan senyawa pendukung berpengaruh pada stabilitas SLM, umur hidup dan kemampuan membran cair. Polimer yang dijadikan senyawa pendukung pada SLM harus memenuhi karakteristik memiliki hidrofobisitas yang tinggi, porositas yang tinggi, dan ukuran pori yang kecil. Contoh polimer yang

dijadikan senyawa pendukung pada membran berlapis adalah PVC, polipropilena (PP), polietilena (PE) dan poli(tetrafluoroetilena) (PTFE).

b. Pendukung anorganik

Bahan-bahan anorganik seperti logam, logam oksida dan zeolit juga dapat dijadikan senyawa pendukung dalam SLM. Salah satu keuntungan menggunakan bahan anorganik adalah memiliki stabilitas termal dan mekanik serta memiliki daya tahan terhadap pelarut. Pembentukan membran anorganik biasanya dilakukan dengan sintesis hidrotermal, proses sol gel, dan lain-lain.

Gambar 2.1c menjelaskan bahwa polimer pendukung memiliki peranan yang penting pada membran SLM. Senyawa pendukung berfungsi untuk mengimmobilisasi senyawa pembawa, sehingga senyawa pembawa mampu mentranspor suatu senyawa dengan baik. Menurut Ferraz *et al.* (2007) mekanisme transpor senyawa melewati membran cair dibagi menjadi beberapa tahap:

- 1. Penyerapan pada permukaan fasa sumber.
- 2. Terjadinya reaksi kompleks dengan senyawa pembawa.
- Difusi antara senyawa target atau kompleks senyawa target dengan pembawa melewati membran cair.
- 4. Penguraian senyawa target dan membran pembawa pada permukaan fasa penerima.
- 5. Pelepasan senyawa target.

Proses di atas dapat disingkat menjadi tiga tahap, yaitu difusi antara senyawa target dengan senyawa pembawa pada membran, pembentukan kompleks senyawa atau interaksi senyawa target dengan senyawa pembawa dan pelepasan senyawa target ke fasa penerima.

Selain polimer pendukung, *facilitated transport membrane* atau membran transpor terfasilitasi ini mempunyai dua tipe utama senyawa pembawa yang reaktif, yaitu pertama senyawa pembawa yang selalu bergerak di mana senyawa tersebut dapat berpindah secara bebas pada membran. Kedua adalah senyawa pembawa yang sudah tetap (*fixed*), yaitu senyawa tersebut mempunyai mobilitas atau pergerakan yang terbatas pada sekitar posisi kesetimbangan, seperti terlihat pada Gambar 2.3 (Zou *et al.*, 2008). Zou *et al.*, 2008 menjelaskan bahwa: (1) Pada

membran yang memiliki senyawa pembawa aktif, senyawa pembawa bereaksi dengan komponen yang ditargetkan pada fasa sumber membran, bergerak melintasi membran, dan melepaskan komponen ini di fasa penerima. Kompleks senyawa pembawa-senyawa target berdifusi secara bersamaan dengan difusi molekul senyawa target, sehingga transpor komponen seperti ini yang disebut dengan difasilitasi, yakni difasilitasi oleh senyawa pembawa. Komponen lain, yaitu komponen yang tidak bereaksi dengan senyawa pembawa akan bergerak menyebar di seluruh membran dengan bantuan gradien konsentrasi melalui mekanisme larutan-difusi. Transpor komponen ini tidak terpengaruh oleh transpor terfasilitasi karena tidak difasilitasi oleh senyawa pembawa.



Gambar 2.3 Skema membran terfasilitasi (a) membran dengan senyawa pembawa yang aktif (b) membran dengan senyawa pembawa yang tetap (Zou *et al.*, 2008)

(2) Membran yang memiliki senyawa pembawa yang sudah tetap (*fixed*), komponen atau senyawa target bereaksi pada sisi aktif senyawa pembawa lalu bergerak ke sisi aktif berikutnya searah dengan gradien konsentrasi melalui mekanisme *hopping* (meloncat) atau sistem berantai.

Biasanya SLM berbasis pada pelarut organik hidrofobik yang terimobilisasi dalam suatu membran polimer yang memisahkan dua larutan cair. SLM dapat juga dibentuk dari immobilisasi fasa membran antara dua lapisan non air yang permeabel untuk mentranspor dan biasanya tidak selektif. Keadaan terakhir lebih stabil, tetapi kurang cocok untuk transfer massa yang lebih besar di mana resisten terhadap lapisan non pori.

Desain yang paling sederhana dari suatu SLM yaitu dengan menggunakan lembar tipis membran cair berpendukung. Bagian penting dari sistem ini adalah suatu selaput polimer dengan pori-pori yang diisi dengan pelarut organik dan senyawa pembawa di antara fasa sumber dan fasa penerima dan dilakukan pengadukan perlahan-perlahan. Prosedur untuk menghilangkan pelarut organik atau senyawa pembawa pada sistem ini adalah dengan cara peguapan pelarut atau senyawa pembawa. Cara kedua dengan menggunakan perbedaan tekanan yang besar di antara dua larutan tersebut melewati membran. Singkatnya, dalam sebuah sistem SLM, suatu larutan organik diimobilisasi dalam pori dari polimer atau dalam suatu bahan anorganik oleh gaya kapiler, sistem tersebut memisahkan larutan cair di fasa sumber (donor) dan fasa penerima (Gambar 2.4). Senyawa yang dipisahkan pada fasa sumber menuju ke fasa organik, yang terimobilisasi dalam pendukung, berdifusi melalui fasa membran, lalu diekstraksi kembali ke sisi lain membran menuju ke fasa penerima. Gaya dorong larutan disebabkan karena adanya perbedaan konsentrasi antar fasa.



Gambar 2.4 Skema membran cair berpendukung (Dzygiel dan Wieczorek, 2010)

Pada banyak eksperimen, pelarut organik mengandung senyawa pembawa yang mampu mengikat secara selektif salah satu dari senyawa campuran yang akan dipisahkan (larutan sumber). Batasan umum dalam transpor massa melalui membran cair di bawah gradien potensial kimia sebagai gaya dorong adalah permeasi. Senyawa target dari larutan sumber ditranspor melalui fasa membran berpolimer dan didesorbsi ke fasa cair di sisi lain (fasa penerima). Proses pertraksi dapat dilihat sebagai kombinasi dari ekstraksi dan penerimaan larutan yang dibawa secara simultan. Pertraksi merupakan proses yang dinamis, difusi yang tidak setimbang dipengaruhi oleh kinetika dari transpor membran. Oleh karena itu, jumlah senyawa yang tertranspor tidak bergantung pada jumlah senyawa organik dalam fasa membran sebagaimana dalam ekstraksi biasa.

SLM telah banyak digunakan untuk transpor senyawa maupun logam. SLM memiliki beberapa keuntungan, antara lain penggunaan senyawa pembawa relatif sedikit, faktor pemisahan yang tinggi, biaya yang rendah, kemudahan dalam pembuatan berulang dan pemakaian energi yang rendah (Kocherginsky *et al.*, 2007, Mohapatra dan Manchanda, 2003). SLM sangat efektif dalam proses pemisahan dan pemurnian pada skala industri maupun laboratorium (Yaftian *et al.*, 1998).

Penelitian menggunakan SLM sudah banyak dilakukan oleh banyak peneliti. Garea *et al.* (1983) telah menggunakan metode SLM dengan menggunakan campuran kerosin dan *cyanex* 923 sebagai senyawa pembawa untuk memisahkan senyawa fenol. Namun, kerosin bersifat karsinogenik dan mudah terbakar, sehingga dibutuhkan bahan pengganti yang lebih murah dan bersifat ramah lingkungan sebagai pengganti senyawa pembawa yang ada.

Metode SLM juga telah diaplikasikan untuk mempelajari mekamisme instabilitas transpor fenol, (Zha *et al.*, 1995). Tujuh tahun kemudian, dengan metode yang sama Gherrou dan Kerdjoudj (2002) telah mempelajari transpor ion Au(I) dalam medium tiourea yang bersifat asam dengan menggunakan dibenzo-18-crown-6 (DB18C6), diaza-18-crown-6 (DA18C6), heksatia-18-crown-6 (HT18C6) dan heksaza-18-crown-6 (HA18C6) sebagai ligan yang dilarutkan dalam kloroform. Perubahan transpor pada ion logam dari larutan sumber pada komposisi anion yang berbeda mengikuti aturan: $NO_3^- > Cl^- > SO_4^{2^-} > PO_4^{3^-}$. Selanjutnya, Buchari *et al.* (2003) melakukan penelitian tentang pengaruh pelarut dan pengaruh temperatur terhadap transpor Eu(III) menggunakan metode SLM dengan membran politetrafluoroetilena (PTFE) dan larutan pengemban campuran dari D2EHPA dan tributil posfat (TBP). Hasil penelitian menunjukkan bahwa volume pelarut campuran 75% kerosen dengan 25% kloroform mampu meningkatkan transpor Eu(III) dari 71,74% menjadi 79,10% bila dibandingkan dengan penggunaan kerosen saja. Urutan persentase transpor Eu(III) berdasarkan pelarut yang digunakan yaitu pelarut kerosen > toluen > kloroform > n-heksan > 1,2-dikloroetan. Terakhir, peningkatan temperatur proses dari 25 °C menjadi 60 °C meningkatkan transpor Eu(III) dari 71,74% menjadi 92,26%.

Venkateswaran dan Palanivelu (2006) melakukan *recovery* fenol dari perairan dengan menggunakan minyak sayur sebagai membran cair dengan sistem SLM. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa kondisi transpor optimum dicapai pada pH fenol 2 dan konsentrasi NaOH 0,2 M, serta minyak kelapa dapat membentuk SLM yang stabil pada membran PTFE (politetrafluoroetilena). Tahun yang sama, Muthuraman and Palanivelu (2006) menggunakan minyak sayur sebagai senyawa pembawa dalam membran untuk *recovery* zat warna tekstil dengan sistem SLM. Tayeb *et al.* (2007) melakukan transpor Cr(III) menggunakan metode SLM menggunakan Lasalocid A sebagai senyawa pembawa dan asam nitrat sebagai fasa penerimanya. Metode *recovery* bismuth dari perairan menggunakan Cyanex 921 sebagai ekstraktan dengan menggunakan metode SLM (Reyes-Aguilera *et al.*, 2008) dan tahun 2010 Nisola *et al.* telah melakukan pemisahan zat warna rhodamin 6G dan air menggunakan campuran senyawa organik dengan metode SLM.

Selain memiliki keuntungan, metode SLM masih memiliki kelemahan. Kelemahan dari SLM adalah sifatnya yang kurang stabil. Membran SLM berada dalam komponen pendukung yang berpori, tidak dapat dihindarkan bahwa pada saat proses pemisahan suatu senyawa, komponen membran akan keluar dari membran melalui pori yang diakibatkan pembentukan emulsi. Pembentukan emulsi dipengaruhi oleh besarnya konsentrasi membran cair. Semakin besar konsentrasi membran cair, maka kelarutan *senyawa pembawa* akan meningkat. Hal ini membuat tegangan muka antara membran dan fasa sumber menjadi berkurang dan membuat permukaan membran menjadi terkikis. Ketika tegangan muka berkurang, emulsi akan terbentuk dan akan menyebabkan membran cair keluar dari dalam pori polimer. Mekanisme hilangnya membran cair melalui pembentukan emulsi terlihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Ketidakstabilan SLM, hilangnya membran cair melalui pembentukan emulsi (Zha *et al.*, 1995 dan Zha *et al.*, 1994)

Kislik (2010) menambahkan kelemahan metode SLM, yaitu stabilitas yang rendah serta umur membran yang pendek. Kim *et al.* (2002) meneliti kestabilan pada metode SLM, hasilnya terjadi kehilangan material organik (kehilangan komponen penyusun membran) setelah 48 jam waktu pengadukan dalam larutan air, kemudian stabilitas SLM juga dilaporkan pada membran menggunakan *aliquat* 336 sebagai senyawa pembawa yaitu hanya stabil selama tujuh hari (Nghiem *et al.*, 2006).

Terbatasnya penggunaan SLM untuk skala besar adalah kestabilan membran dalam hal kebocoran membran (Mohapatra dan Manchanda, 2003) dan umur membran yang relatif pendek (Nghiem *et al.*, 2006). Keduanya tidak efisien untuk aplikasi secara komersial. Hal inilah yang memberikan motivasi untuk mencari alternatif pengembangan dari metode SLM. Tipe membran cair yang lain, membran polimer terinklusi telah ditemukan untuk meningkatkan stabilitas SLM. Beberapa peneliti, sampai tahun 2014 telah mengembangkan metode PIM sebagai metode alternatif, pengganti dan pengembangan dari metode SLM (Jayawardane *et al.*, 2013, Abdul-Halim *et al.*, 2013, dan Vázquez *et al.*, 2014).

2.4 Modifikasi SLM: Polymer Inclusion Membrane

Membran SLM dan PIM sama-sama melibatkan transpor selektif dan menargetkan zat terlarut (senyawa target) dari satu larutan melalui membran yang memisahkan antara fasa sumber dan fasa penerima, walaupun dari segi kestabilan SLM mempunyai kelemahan. Oleh karena itu sebagai upaya untuk mengatasi ketidakstabilan pada SLM, membran cair SLM dapat dibuat menjadi gel dengan penambahan PVC. Selain dapat memperbaiki stabilitas SLM, pembuatan membran cair menjadi gel juga dapat meningkatkan waktu penggunaan membran (Neplenbroek *et al.*, 1992).

Mekanisme stabilisasi SLM dengan menggunakan gel dibedakan menjadi dua, yaitu dengan menghomogenkan gel dan dengan membuat lapisan tipis pada salah satu sisi membran (Kislik, 2010). Gambar 2.6 menunjukkan bahwa penambahkan PVC pada membran akan menstabilkan membran dengan cara menahan molekul pembawa agar tetap berada pada membran. Modifikasi menggunakan PVC untuk pembentukan gel pada membran SLM disebut dengan metode PIM. PIM terdiri dari polimer pendukung, molekul pembawa dan *plasticizer* (Kislik, 2010).

Pembuatan membran pada metode PIM menggunakan larutan yang mengandung senyawa pembawa atau ekstraktan, pemlastis dan polimer dasar sepetri selulosa triasetat (CTA) atau PVC membentuk lapisan yang tipis, stabil dan fleksibel. Hasilnya adalah membran *self-supporting* yang dapat digunakan

untuk memisahkan larutan yang diinginkan dengan cara yang mirip dengan SLM (Nghiem *et al.*, 2006). Membran PIM walaupun memiliki permeabilitas dan selektivitas yang rendah tetapi tetap memiliki stabilitas yang lebih baik dan memadai atas berbagai jenis membran cair, termasuk pada membran SLM sehingga metode ini berpotensi dan dapat diaplikasikan secara praktis di lapangan. Komponen penyusun membran yang hilang saat transpor digunakan sebagai parameter ketahanan, kekuatan dan umur membran atau umur suatu membran. Umur membran sebagai karakter kestabilan PIM ditunjukkan dalam Tabel 2.1 (Dzygiel dan Wieczorek, 2010).



Gambar 2.6 Skema membran a. SLM tanpa gel, b. SLM menggunakan gel homogen, c. SLM menggunakan gel pada salah satu sisi membran (Dzygiel dan Wieczorek, 2010)

Pada metode PIM, senyawa pembawa, *plasticizer*, dan polimer pendukung (PVC) terintegrasi dengan baik dalam film tipis, walaupun beberapa studi FTIR menyatakan tidak ada tanda pembentukan ikatan kovalen antara senyawa pembawa, *plasticizer* dan kerangka membran pendukung, antar komponen tersebut terikat satu dengan lainnya dengan membentuk ikatan sekunder seperti ikatan hidrofobik, *van der Waals* atau hidrogen.

a Hasil observasi terhadap Umur dan prestasi membran
Terjadi penurunan flux kecil setelah 30 hari.
DE Tidak ada tanda penurunan flux atau hilangnya senyawa pembawa dan <i>plasticizer</i> setelah 10 hari. Stabil setelah 10 bulan penyimpanan dalam udara
Terjadi penurunan flux setelah 15 hari tapi tidak ada bukti hilangnya senyawa pembawa dan <i>plasticizer</i>
Terjadi penurunan flux setelah 20 hari tapi tidak ada bukti hilangnya senyawa pembawa dan <i>plasticizer</i>
Flux stabil setelah satu bulan
Terjadi penurunan flux setelah 100 hari tapi tidak ada bukti hilangnya senyawa pembawa dan <i>plasticizer</i>
DE, Terjadi penurunan dan kehilangan senyawa pembawa / <i>plasticizer</i> setalah 30 hari.
P Terjadi penurunan flux setelah 18 hari.
Stabil selama beberapa minggu.
DC18C6, dicyclohexano-18-crown-6

Tabel 2.1	Umur PIM pada beberapa kondisi percobaan
	(Dzygiel dan Wieczorek, 2010)

 $TB\overline{E}$ DNN DOTP, bis (2-ethylhexyl)terephthalate t-BuDC18C6,t-utyldicyclohexano-18-crown-6 DOS, dioctylsebacate

Gambar 2.7 dan 2.8 memperlihatkan hasil spektra membran PVC yang dilakukan oleh dua peneliti berbeda. Hasil analisis spektroskopi Raman terhadap PVC yang dilakukan oleh Yang et al. (2009) memperlihatkan bahwa puncak C-Cl streching terlihat sangat kuat pada daerah 636-695 cm⁻¹ dan C-H bending pada daerah 1442 cm⁻¹ (Gambar 2.7), sedangkan Gambar 2.8 adalah spektra IR dari membran PVC yang dibuat dengan melarutkan serbuk PVC dalam THF, kemudian dikeringkan pada temperatur 100 °C selama 1 jam untuk menghilangkan sejumlah air dalam membran (Ramesh dan Yi, 2009). Gambar 2.8

terlihat bahwa puncak C–Cl *streching* terlihat sangat kuat pada daerah 636–834 cm⁻¹, C–H *streching* pada 2911 cm⁻¹.



Gambar 2.7 Spektra Raman serbuk PVC (Yang et al., 2009)



Gambar 2.8 Spektra IR serbuk PVC (Ramesh dan Yi, 2009)

Studi SEM terhadap membran PVC memperlihatkan adanya pengaruh dari jumlah PVC yang digunakan terhadap kenampakan pori-pori membran. Liu *et al.* (2013) telah membuat membran PVC dengan cara melarutkan serbuk PVC dalam beberapa variasi volume THF pada temperatur kamar seperti yang terlihat pada Gambar 2.9. Gambar tersebut memperlihatkan pori permukaan membran PVC pada beberapa konsentrasi THF yang dibuat pada tingkat kelembaban (Relative Humidity, RH) 75%.



Gambar 2.9 Hasil SEM membran PVC dengan beberapa variasi konsentrasi dalam pelarut THF a. 10 mg mL⁻¹ b. 20 mg mL⁻¹ c. 30 mg mL⁻¹ d. 40 mg mL⁻¹ (Liu *et al.*, 2013)

Kehadiran *plasticizer* juga memberikan pengaruh terhadap morfologi permukaan membran, yakni adanya perbedaan kenampakan pori pada permukaan membran. Zhu *et al.* (2014) dan Demir *et al.* (2008) telah melakukan analisis SEM terhadap membran PVC yang tidak menggunakan *plasticizer* (Gambar 2.10a) dan menggunakan *plasticizer* (Gambar 2.10b).

Karakteristik PIM berbeda dengan SLM jika ditinjau secara morfologis dan komposisinya, sehingga mekanisme difusi ruah antar fasa membran secara aktual sangat berbeda. Akibatnya, mekanisme transpor secara keseluruhan pada membran SLM dan PIM tidaklah identik. Namun demikian, temuan mendasar diperoleh dari studi SLM, yang telah secara komprehensif ditinjau oleh beberapa penulis (Sastre *et al.*, 1998, de Gyves dan de San Miguel, 1999, Danesi, 1984) dapat sangat berguna. Atas dasar ulasan ini, tiga langkah utama yang mencirikan transpor senyawa target dari fasa sumber ke fasa penerima pada membran PIM secara skematis diilustrasikan pada Gambar 2.11. Menurut Nghiem (2006) skematis ini mewakili dari kebanyakan sistem PIM yang ditemui dalam literatur.



Gambar 2.10 Hasil SEM membran PVC dengan a. N,N-dimetil acetamida tanpa *plasticizer* (Zhu *et al.*, 2014) b. PVC plastisol dengan azodikarboksamida, AZD sebagai *plasticizer* (Demir *et al.*, 2008)

Tiga langkah utama pada Gambar 2.11 menggambarkan tentang karakteristik transpor senyawa target dari sumber ke fasa penerima dalam PIM. Tahap pertama, senyawa target setelah menyebar pada lapisan cair stagnan pada fasa sumber, yakni di antarmuka larutan sumber-membran, kemudian akan berikatan dengan senyawa pembawa pada fasa antarmuka ini untuk membentuk kompleks, lalu diangkut melintasi antar muka ini dan akan digantikan oleh molekul lain dari senyawa pembawa yang lainnya pula. Tahap ke dua, kompleks berdifusi melalui membran menuju ke fasa penerima. Tahap akhir, pada fasa antarmuka membran/penerima, kompleks terdisosiasi dan senyawa target dilepaskan ke fasa penerima, kemudian di fasa penerima senyawa target ditarik oleh anion untuk membentuk garam.

Beberapa peneliti telah melaporkan bahwa hilangnya komponenkomponen penyusun membran merupakan salah satu alasan utama ketidakstabilan pada proses transpor menggunakan membran cair (Zha *et al.*, 1995, Zheng *et al.*, 2009 dan Zhang *et al.*, 2001), tetapi PIM dianggap mampu meningkatkan kestabilan metode SLM karena dua hal, yaitu pemlastis yang berfungsi membuat sistem membran lebih stabil dan polimer dasar seperti PVC yang diharapkan dapat mengatasi kebocoran pembawa. Oleh karena itu, PIM diharapkan mempunyai potensi yang lebih baik untuk pemisahan skala industri.



Gambar 2.11 Skema yang menggambarkan transpor analit M melalui PIM. C adalah senyawa pembawa dan X adalah pasangan ion yang tertranspor. [M⁺] dan [X⁻] merupakan konsentrasi total di fasa cairan ruah (*bulk aqueous phase*) (Nghiem *et al.*, 2006)

Kim *et al.* (2000) meneliti kestabilan PIM dan SLM pada kondisi eksperimen yang sama dan menunjukkan tidak adanya penurunan fluks atau bukti hilangnya material dalam 15 hari penelitian transpor secara kontinu menggunakan PIM yang mengandung CTA, 2-NPOE dan senyawa pembawa makrosiklik. Sebaliknya, dengan metode SLM kehilangan material organik sangat jelas terlihat setelah 48 jam transpor dengan pengadukan dalam fasa sumber dan fasa penerima. Stabilitas PIM yang lebih baik dibandingkan SLM juga dibuktikan dengan menggunakan *aliquat* 336 sebagai senyawa pembawa, hasilnya pada kondisi yang sama, PIM stabil selama 30 hari sementara SLM hanya stabil selama 7 hari (Scindia *et al.*, 2005).

Kozlowski *et al.* (2006) menggunakan metode PIM dengan menggunakan senyawa pembawa basa amina tersier yaitu TOA untuk transpor Cr(VI), Zn(II),

Cd(II) dan Pb(II). Hasil penelitian menunjukkan bahwa selektifitas PIM dalam mentranspor Zn(II) lebih tinggi daripada ion logam yang lain. Hal ini dikarenakan adanya ikatan hidrogen yang terbentuk antara senyawa pembawa dan selulosa triasetat sebagai polimer pendukung. Pontas *et al.* (2008) melakukan transpor selektif dan penghilangan Cd dari larutan klorida dengan menggunakan PIM. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode PIM efektif untuk transpor Cd baik dalam media garam maupun asam.

Teknologi pemisahan berbasis membran cair pada saat ini semakin terlihat atraktif sebagai alternatif pengganti proses-proses konvensional. Teknologi pemisahan dengan membran cair ini mempunyai spektrum pemisahan yang sangat luas dan selektif yang sudah diaplikasikan secara luas. Membran cair atau sering disebut dengan *liquid membran* (LM) ini juga telah diaplikasikan secara luas. Cussler *et al.* (1991) telah memprediksikan perkembangan penelitian fundamental SLM termasuk perkembangan dan peningkatan peneliti yang tertarik dan interes terhadap membran PIM. Prediksi Cussler *et al.*, ini dikembangkan dalam skema (Gambar 2.12) yang diprediksi berdasarkan realita meningkatnya jurnal yang telah dipublikasikan secara internasional hingga tahun 2010.

Nghiem *et al.* (2006) masih meragukan bahwa dalam waktu dekat ini PIM bisa menggantikan sistem pelarut ekstraksi tradisional tetapi Nghiem mengakui bahwa sudah ada dan ditemukan suatu prosedur pemisahan dalam bioteknologi seperti pemisahan asam amino, pengambilan kembali logam dari limbah elektronik dan pengolahan limbah radioaktif.

Tahun 2010 sampai 2014 banyak penelitian tentang membran PIM yang telah dipublikasikan di jurnal internasional seperti Lamb *et al.* (2010) tentang evaluasi kemampuan metode PIM, Yilmaz *et al.* (2011) tentang selektivitas transpor Zn(II) dengan metode PIM yang mengandung senyawa pembawa cyanex 272, Saf *et al.* (2011) tentang selektivitas transpor dan penghilangan Cr(VI) melewati membran PIM yang mengandung senyawa pembawa 5-(4-fenoksipenil)-6H-1,3,4-thiadiazin-2-amina, Miguel *et al.* (2011) tentang efek struktur ion logam saat migrasi melewati membran PIM, Almeida *et al.* (2012) tentang penelitian terbaru mengenai transpor ion logam menggunakan metode PIM, Kagaya *et al.*

(2012) tentang studi stabilitas PVC berbasis PIM dengan senyawa pembawa aliquat 336, dan Kolev *et al.* (2013) mengenai model matematika transpor U(VI) dalam membran PIM yang tersusun atas PVC dan asam di-(2-etilheksil) fospor. Abdul-Halim *et al.* (2013), St John *et al.* (2013) dan Vázquez *et al.* (2014) juga telah menggunakan metode PIM sebagai alternatif dan pengembangan dari metode SLM.



Gambar 2.12 Sejarah dan perkembangan masa depan membran cair (Cussler *et al.*, 1991)

Beberapa faktor telah ditemukan berkaitan dengan pengaruh dan kemampuan dari membran PIM seperti (1) komposisi penyusun membran, (2) sifat polimer dasar atau pendukung, senyawa pembawa dan *plasticizer*, (3) morfologi membran, (4) sifat kimia dari larutan berair dalam membuat fasa sumber dan fasa penerima, termasuk juga untuk *recovery* fenol. Beberapa peneliti telah melaporkan penelitian tentang pemisahan fenol menggunakan metode membran cair dengan banyak variasi senyawa pembawa (Park *et al.*, 1996, Venkateswaran dan Palanivelu 2006, dan Huidong *et al.*, 2009)

2.5 Senyawa Pembawa (Carier) untuk Fenol

Senyawa pembawa merupakan salah satu komponen dalam membran sehingga proses pemisahan dapat berjalan. Berbagai polimer sebagai senyawa

pembawa telah digunakan dengan beberapa metode membran cair. Pemisahan menggunakan metode ELM, senyawa pembawa ada pada fasa membran dan Senyawa pembawa mempromosikan dikenal sebagai esktraktan. atau memfasilitasi senyawa target melalui membran, sebagai contoh senyawa pembawa yang digunakan dalam menggabungkan ion logam yang bersifat sedikit asam seperti –COOH, –SO₃H, atau group senyawa pengkhelat (agen LIX) sama baiknya seperti senyawa pembawa dari senyawa-senyawa amina atau garamgaram amonium (Chakraborty et al., 2010). Tabel 2.2 merupakan senyawa pembawa atau ekstraktan yang telah digunakan pada banyak penelitian (Othman et al., 2003), sedangkan pada proses transpor atau pemisahan menggunakan metode SLM banyak senyawa pembawa yang telah dikembangkan seperti terlihat pada Tabel 2.1, 2.3 dan Gambar 2.13.

Jenis ekstraktan	Ion logam	Larutan fasa sumber	Surfaktan	Larutan fasa penerima	Pelarut
Cyanex 272	Cu	CuSO ₄	ECA5025	$6 \text{ N H}_2 \text{SO}_4$	Tetradekana
Cyanex 272	Ni	NiNO ₃	DNP8 ECA5025 DNP8	6 N H ₂ SO ₄	Tetradekana
TOA	Hg	HgCl ₂	Span 80	NaOH	Toloena
Cyanex	Zn	$ZnSO_4$	ECA5025	$6 \text{ N H}_2 \text{SO}_4$	Tetradekana
272/D2EHPA			DNP8		
D2EHPA	Ag	AgNO3	Span 80	HNO ₃	Toloena
Aliquat 336	Cr	Cr(IV)	Span 80	NaOH	Kerosen
Adogen 364	Cd	Pure Cd	Span 80	NaOH	Dimetil benzea

Tabel 2.2 Ekstraktan atau senyawa pembawa yang digunakan dalam ekstraksilogam menggunakan metode ELM (Othman *et al.*, 2003)

Fenol merupakan senyawa kimia dengan rumus molekul C_6H_6O yang memiliki gugus hidroksi dan terikat pada cincin aromatik. Limbah fenol dihasilkan dari industri resin, tekstil, farmasi, cat dan antiseptik (Venkateswaran dan Palanivelu, 2006). Konsentrasi fenol dalam limbah industri berkisar antara 100-1000 mg/L (Staniavljvici dan Nidic, 2004). Limbah fenol tergolong berbahaya, bersifat racun dan korosif, kemudian pada konsentrasi rendah (5-25 mg/L) limbah fenol dapat mengakibatkan kerusakan hati, ginjal, penurunan

tekanan darah, pelemahan detak jantung hingga kematian (Alva dan Peyton, 2003). Kehadiran fenol di dalam lingkungan air ini dapat menyebabkan masalah yang serius, karena beberapa senyawa turunan fenol yang juga berbahaya dapat terbentuk dengan hadirnya senyawa fenol di lingkungan. Berbasis membran cair, beberapa solusi telah dilakukan untuk mengatasi limbah fenol ini. Beberapa peneliti juga telah melaporkan penelitian tentang pemisahan fenol dengan beberapa senyawa pembawa (Tabel 2.4).

Jenis senyawa pembawa	Polimer pendukung/ plasticizer	Senyawa target	Larutan fasa penerima	Referensi
Crown-6-	Celganrd	Cesium	Natrium	Hill <i>et al</i> .
kaliks[4]arene	2500/ 1,2		sitrat 0,25	(1996)
	NPOE		Μ	
Asam 2-	Polipropilena/	Plutonium	Asam	Kedari et al.
etilheksil 2-	dodekana		Nitrat 3 M	(1999)
etilheksil				
Fosponik				
Di-(- Ethyl	Selulosa	Zn(II),	HCl 1 M	Kozlowska et al.
hexyl)	triasetat	Cd(II)		(2007)
phosphoric acid	(CTA)/	dan Pb(II)		
(D2EHPA)	ONPOE			
Capriquat	PVC/	Thiourea	H ₃ COOH	Sakai <i>et al</i> .
	ONPOE		0,1 M	(2010)
Alquat 336	PVC	Cr(VI)	NaOH	Gherasim et al,
-			0,05 M	(2011)
Asam Di-(2-	CTA/NPOE	Metilen	akuades	Salima et al.
Etilheksil)		biru		(2012)
fosfor				
(D2EHPA)				
D2EHPA	PVC	U(VI)	H_2SO_4	Kolev et al.
			0,5 - 2 M	(2013)
Aliquat 336	PVC, PVA	As(V)	NaCl	Vázquez et al.
			0,1	(2014)

Tabel 2.3 Beberapa jenis senyawa pembawa yang diguakan pada SLM-PIM

Garea *et al.* (1983) telah menggunakan metode SLM dengan menggunakan campuran kerosin dan *cyanex* 923 sebagai senyawa pembawa untuk memisahkan senyawa fenol, namun, kerosin bersifat karsinogenik dan mudah terbakar, sehingga dibutuhkan bahan pengganti yang lebih murah dan bersifat

ramah lingkungan sebagai pengganti senyawa pembawa yang ada. Zha *et al.* (1995) dengan metode SLM telah melakukan transpor fenol dengan menggunakan senyawa pembawa aliquat dalam pelarut dekanol dan celgard 2400- 2500 sebagai polimer pendukung.



N,N-didesildiaza-18-krown-6

Gambar 2.13 Beberapa macam senyawa pembawa makrosiklik (Dzygiel dan Wieczorek, 2010)

Jenis senyawa pembawa (ekstraktan)	Metode	Referensi
Dibenzo-18-crown-6	SLM	Park et al.
		(1996)
Triokilamina (TOA)	Hollow Fiber	Cichi dan
	Modules	Szymanowski
		(2002)
Sorbitan monooleat,	ELM	Park dan Chung
HLB 4.3 & HLB 3.7		(2003)
Span 80, soltrol,	ELM	Park <i>et al</i> .
poliisobutilena (PIB)		(2006)
Co-Metilhidrosiloksan-	SLM	Jaber et al.,
dimetilsiloksan		(2004)
<i>Vegetable oil</i> (minyak	SLM	Venkateswaran dan
sayur)		Palanivelu (2006)
Cyanex 923	ELM	Reis et al.
		(2007)
Tributil posfat	SLM	Huidong et al.
		(2009)
Tributil posfat dalam	Hollow fiber	Shen et al.
kerosen	membrane	(2009)
	contactor	
Tributil posfat dan	SLM	Kazemi et al.
minyak wijen		(2014)

Tabel 2.4 Beberapa jenis senyawa pembawa yang digunakan untuk pemisahan atau transpor fenol

Beberapa parameter penelitian berpengaruh terhadap kehilangan komponen penyusun membran (ML *loss*), di antaranya adalah lama pengadukan. Kecepatan pengadukan 430 rpm menghasilkan ML *loss* yang lebih tinggi (32%) dibandingkan 330 rpm (25%) dan semakin lama waktu pengadukan, ML loss semakin tinggi, bahkan pada pengaruh waktu pengadukan, ML loss mencapai 40% pada waktu kontak 25 hari. Penambahan garam NaNO₃ 1 M, menghasilkan ML *loss* hanya 25% lebih rendah dari transpor tanpa menggunakan garam NaNO₃ yang mencapai 35%. Hasil penelitian juga menyebutkan bahwa dengan penambahan NaNO₃ 1 M pada fasa sumber, membran memiliki umur yang lebih lama (> 35 hari) dibandingkan tanpa NaNO₃, yaitu 6,4 hari atau hanya 55 jam (menggunakan polimer pendukung cergard 2400), sedangkan cergard 2500,

membran memiliki umur > 32 hari (dengan penambahan NaNO₃ 1 M) dan 2,3 hari (55 jam) tanpa penambahan NaNO₃.

Asraf dan Al Malak (2005) melaporkan metode SLM saat memisahkan fenol 1000 ppm menggunakan polipropilena glikol sebagai senyawa pembawa dan acural PP2E sebagai polimer pendukung dengan 0,1 M NaOH sebagai fasa penerima. ML loss dihitung setelah transpor 12 jam menggunakan prosedur Neplenbroek. Hasilnya adalah membran kering dengan berat 4,3 mg setelah transpor selama 12 jam menghasilkan fluks sebesar $8,1\times10^{-5}$ mol/m²s dengan ML *loss* sebesar 12,3%.

Tahun 2010, Zidi *et al.* menggunakan tributil posfat (TBP) dalam kerosin (20% v/v) sebagai senyawa pembawa untuk transpor 100 mL fenol dengan 100 mL NaOH sebagai fasa sumber dengan metode SLM. Beberapa variasi penelitian telah dilakukan seperti variasi konsentrasi TBP, pH fasa sumber, konsentrasi awal fenol, konsenstrasi NaOH, dan konsentrasi polimer pendukung. Hasil penelitian menunjukkan bahwa transpor maksimum didapatkan pada kondisi pH 2 pada larutan fasa sumber dan NaOH 0,2 M pada fasa penerima. Saat kondisi optimum yakni pada fluks awal $1,4\times10^{-5}$ molm⁻²s⁻¹ didapatkan bahwa sistem SLM dapat dipertimbangkan sebagai sistem yang stabil saat menggunakan polivinilidena diflourida (PVDF) sebagai polimer pendukung dengan hanya 17% penurunan efisiensi transpornya setelah *running* selama tiga hari secara kontinyu.

Nosrati *et al.* (2011) juga menggunakan metode SLM untuk memisahkan fenol menggunakan fenol 500 ppm dengan 10 senyawa senyawa pembawa. Hasilnya bahwa pemisahan yang terbaik didapatkan pada senyawa pembawa 1-heksil-3-metilimidazolium tetrafluoroborat, [HMIM][BF₄] yakni 350 ppm dengan waktu 25 jam. Kestabilan membran yang mengandung senyawa pembawa 1-Butil-3-metilimidazolium bis[(trifluorometil)sulfonil]imida [BMIM][NTF₂] kurang dari tujuh hari dan 1-etil-3-metilimidazolium hidrogensulfat [BMIM][HSO₄] lebih dari 24 hari yang juga sama dengan membran yang tidak mengandung senyawa pembawa. Selanjutnya, pada penelitian ini disebutkan juga bahwa fenol dapat dipisahkan sampai 85% dengan kestabilan lebih dari 24 jam dengan senyawa

pembawa [BMIM][HSO₄] dan politetrafluoroetilena (PTFE) sebagai polimer pendukung.

Salah satu senyawa pembawa berbasis senyawa bahan alam yang dapat digunakan adalah senyawa yang dihasilkan dari polimerisasi eugenol yaitu senyawa-senyawa turunan polieugenol. Polieugenol dan senyawa turunannya, biasanya dapat dihasilkan melalui sintesis langsung menggunakan katalis. Senyawa pembawa berbasis senyawa bahan alam ini telah digunakan oleh beberapa peneliti, di antaranya Dewi (2010) untuk memurnikan etanol dan La Harimu (2010) memisahkan logam Cu(II) dan Fe(III) dengan senyawa pembawa dari tiga turunanan polieugenol. Silvianti (2011) juga menggunakan poli[eugenolco-(divinil benzena)] untuk studi adsorpsi ion logam Fe(III). Hasilnya bahwa poli[eugenol-co-(divinil benzena)] (EDVB) dapat digunakan sebagai adsorben untuk mengadsorpsi ion logam Fe(III) dengan baik. Hasil desorpsi diketahui bahwa mekanisme adsorpsi ion Fe(III) melalui pembentukan ikatan hidrogen dan pembentukan kelat. Terakhir, Sulistiani (2011) telah menggunakan polieugenol tertaut silang Bisfenol A diglisidil eter untuk adsorbsi Fe(III) dan Cd(II), hasilnya adalah modifikasi kimia melalui pembentukan ikatan taut silang dapat meningkatkan persentase adsorpsi Fe(III). Adsorpsi Fe(III) optimum terjadi pada pH 4, sedangkan adsorpsi Cd(II) terjadi pada pH 5.

Senyawa polieugenol juga telah digunakan oleh beberapa peneliti untuk transpor fenol, di antaranya adalah Febriasari (2010) menggunakan senyawa pembawa polieugenol dan PVC sebagai polimer pendukung untuk transpor fenol dengan metode PIM. Hasil penelitiannya menyebutkan bahwa PIM terbukti dapat membuat membran lebih stabil dan memiliki umur membran yang lebih lama untuk melakukan *recovery* fenol dan metode PIM dengan polieugenol sebagai senyawa pembawa terbukti selektif terhadap *recovery* fenol dibandingkan dengan logam kromium. Kiswandono *et al.* (2010) juga telah mempelajari transpor fenol menggunakan metode BLM dengan menggunakan polieugenol sebagai senyawa pembawa. Penggunaan polieugenol untuk transpor fenol ini didasarkan atas kemiripan sisi aktif yang dimiliki oleh keduanya, yakni gugus hidroksi dan cincin benzena.

BAB III LANDASAN TEORI, HIPOTESIS DAN RANCANGAN PENELITIAN

3.1 Landasan Teori

3.1.1 Senyawa-senyawa turunan polieugenol

Polimerisasi dengan bahan baku senyawa alam seperti eugenol merupakan suatu hal yang relatif baru dilakukan. Eugenol dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku dalam sintesis polieugenol dan polieugenol dapat digunakan sebagai senyawa pembawa dalam transpor membran cair. Proses polimerisasi eugenol merupakan proses polimerisasi adisi kationik. Hal ini dikarenakan gugus vinil dari polieugenol mengalami reaksi adisi. Reaksi polimerisasi menggunakan katalis $BF_3O(C_2H_5)_2$ terjadi melalui tahapan inisiasi, propagasi, dan terminasi.

Adanya ion karbonium merupakan spesi terpropagasi dalam reaksi polimerisasi kationik. Inisiasi berlangsung dengan adanya spesi yang dapat mengadisi molekul monomer melalui adisi elektrofilik untuk menghasilkan kation baru menggunakan katalis asam mineral dan katalis asam Lewis (Stevens, 2001).

Menurut Sorenson dan Campbell (1968) pembentukan katalis kationik dilakukan dengan menambahkan ko-katalis yang dapat menghasilkan proton atau ion karbonium. Ko-katalis yang paling sederhana adalah air dengan melepaskan proton sebagai fragmen inisiator.

 $BF_3 + H_2O \longrightarrow H^+ + BF_3OH$

Tahap inisiasi dalam polimerisasi yang dikatalisis oleh asam mineral dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$HA + CH_2 = CHX \longrightarrow H_3C \xrightarrow{\uparrow} C \xrightarrow{\uparrow} A$$

HA adalah molekul asam seperti asam klorida atau asam sulfat.

Pada reaksi inisiasi, proton dialihkan dari asam ke monomer sehingga menghasilkan ion karbonium. Tahap propagasi berupa adisi monomer pada ion karbonium yang dihasilkan dengan molekul alkena yang lain.



Tahap terminasi dapat terjadi berbagai proses dan sederhananya merupakan penggabungan ion karbonium dengan anion pasangannya atau ion lawan.



Proses ini berkelanjutan sampai diperoleh rantai monomer yang panjang, pada tahap ini terjadi penataan ulang intermolekuler dari karbokation. Tahap terminasi dilakukan penambahan metanol untuk menghentikan pertumbuhan rantai. Faktor penentu reaktivitas monomer dalam pembentukan polimer adalah stabilitas ion karbonium yang terbentuk oleh adisi ion inisiator dan stabilitas hasil resonansi. Monomer yang membentuk ion karbonium stabil dengan mudah mengalami polimerisasi kationik.



Gambar 3.1 Reaksi polimerisasi eugenol menjadi polieugenol

Pada umumnya polieugenol (Gambar 3.1) dapat dihasilkan melalui sintesis langsung menggunakan katalis asam, tetapi polimer hasil sintesis ini belum efektif, karena kemampuan interaksi dengan senyawa target masih kurang. Hal ini disebabkan karena polimer ini memiliki berat molekul yang rendah, sehingga jumlah sisi aktifnya terbatas. Sebagai alternatif untuk meningkatkan sisi aktif dapat dilakukan dengan cara kopolimerisasi melalui ikatan rangkap dua (senyawasenyawa diena).



Gambar 3.2 Reaksi polimerisasi (a) DVB (b) EGDMA (c) DAF

Ikatan rangkap dua pada senyawa diena mempunyai sifat yang reaktif sehingga proses sintesis dapat dengan mudah dilakukan hanya pada suhu kamar saja menggunakan katalis asam lunak. Monomer-monomer yang memiliki gugus diena antara lain DVB, EGDMA dan DAF, sering digunakan dalam kopolimerisasi untuk memperoleh struktur tertaut silang (*crosslinked*) dalam hasil akhirnya. Tingkat taut silang tergantung pada jumlah diena relatif terhadap monomer yang lain serta jenis diena yang digunakan. Polimerisasi senyawa diena akan terjadi pada bagian gugus alil. Polimerisasi DVB, EGDMA dan DAF dapat digambarkan seperti pada Gambar 3.2.

Modifikasi dengan cara kopolimerisasi diharapkan dapat meningkatkan jumlah sisi aktif pada polimer, semakin banyak agen taut silang (*crosslinking agent*) menyebabkan berat molekul semakin tinggi dan meningkatkan fraksi gel serta viskositas polimer. Senyawa turunan polieugenol yang telah ditaut silang dengan senyawa-senyawa diena (Gambar 3.3), maka senyawa turunan polieugenol ini akan memiliki berat molekul yang lebih besar dibandingkan polieugenol yang dihasilkan tidak melalui taut silang, sehingga jumlah sisi aktif semakin banyak, dan polieugenol menjadi lebih stabil. Hasilnya sisi aktif dapat berinteraksi dengan senyawa target fenol lebih banyak, sehingga menyebabkan peningkatan kecepatan transpor.



с

Gambar 3.3 Prediksi struktur turunan polieugenol hasil taut silang menggunakan (a) DVB (b) EGDMA dan (c) DAF

Alternatif peningkatan sisi aktif pada senyawa-senyawa turunan polieugenol, selain dengan cara taut silang menggunakan senyawa-senyawa diena, bisa juga dilakukan dengan cara taut silang menggunakan senyawa-senyawa epoksida. Salah satu senyawa epoksida yang dapat digunakan adalah senyawa bisfenol A diglisidil eter (BADGE). Polieugenol memiliki gugus hidroksi yang dapat dimodifikasi melalui pembentukan ikatan taut silang dengan BADGE. Proses taut silang ini merupakan reaksi antara gugus epoksida dengan gugus hidroksi dari eugenol. Reaksi ini dapat dilakukan dalam pelarut air maupun dioksan.

Taut silang polieugenol dengan senyawa diglisidil eter umumnya melibatkan gugus hidroksi yang bereaksi dengan gugus epoksida. Semakin panjang reagen taut silang membuat jarak antar rantai polieugenol menjadi semakin jauh sehingga gugus -OH lebih bebas berikatan dengan gugus -OH dari fenol. Adanya dua cincin benzena dimungkinkan juga menambah kemampuan dalam hal interaksi antara cincin benzena dari fenol dengan senyawa hasil sintesis. BADGE memiliki sifat seperti senyawa epoksida, yaitu dapat berfungsi sebagai basa Bronsted dan Lewis karena memiliki pasangan elektron bebas pada atom oksigen. Kekakuan pada cincin yang mengandung tiga atom dan dengan adanya polaritas ikatan C-O mengakibatkan gugus epoksida pada BADGE mudah bereaksi dengan asam, basa, nukleofil dan elektrofil. Gugus epoksi, pada kondisi alkali (pH>10) mudah bereaksi dengan gugus hidroksi sehingga menghasilkan produk dengan ikatan eter yang stabil. Nilai pH tersebut dapat dilakukan dengan penambahan natrium hidroksida (NaOH), sehingga fungsi NaOH tersebut adalah untuk membuka struktur epoksida. Oleh karena itu dalam penelitian ini diharapkan gugus hidroksi pada struktur polieugenol dapat berikatan dengan BAGDE melalui cincin epoksi yang telah terbuka. Perkiraan struktur polimer hasil taut silang antara polieugenol:BADGE terlihat pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4 Prediksi struktur polimer taut silang polieugenol-BADGE

Polimer hasil taut silang yang dihasilkan dari polimerisasi dapat digunakan sebagai senyawa pembawa. Senyawa pembawa yang baik adalah yang mempunyai kemampuan interaksi yang stabil di dalam membran, mempunyai selektifitas pemisahan yang tinggi terhadap spesies tertentu, serta memiliki kelarutan dan koefisien difusi yang baik dalam pelarut organik yang sesuai dan dapat dipakai dalam jumlah relatif sedikit.

3.1.2 Mekanisme transpor fenol dengan membran cair

Transpor terfasilitasi senyawa pembawa (*carrier*) biasanya melibatkan membran cair sehingga disebut transpor membran cair. Senyawa pembawa pada teknik membran cair, memainkan fungsi penting. Senyawa pembawa sebagai fasilitator merupakan hal penentu dalam kinerja pemisahan dari fasa umpan. membran cair yang mengandung senyawa pembawa, pada transpor membran terfasilitasi, memiliki interaksi kimia dengan senyawa yang akan ditranspor. Bartsch dan Way (1996) menyatakan bahwa pada teknik ini, senyawa pembawa mempunyai peranan penting karena senyawa ini berperan sebagai fasilitator yaitu penentu dalam kinerja pemisahan dari fasa sumber menuju fasa penerima. Senyawa pembawa yang baik yaitu senyawa yang memiliki kemampuan interaksi yang stabil di dalam membran, mempunyai selektivitas pemisahan yang tinggi terhadap spesies tertentu, serta memiliki kelarutan dan koefisien difusi yang baik dalam pelarut organik yang sesuai serta dapat dipakai dalam jumlah yang relatif sedikit.

Selektivitas senyawa pembawa terhadap fenol ditentukan oleh sisi aktif yang dimiliki oleh senyawa pembawa tersebut karena senyawa pembawa ini akan berinteraksi dan memfasilitasi fenol atau senyawa target menuju fasa penerima. Oleh karena itu, polimer sebagai senyawa pembawa haruslah memiliki sisi aktif yang dapat memungkinkan terjadinya interaksi antra keduanya. Fenol adalah senyawa yang memiliki gugus –OH dan cincin benzena, maka senyawa pembawa yang akan berhasil mentranspor fenol adalah senyawa yang juga memiliki sisi aktif tersebut atau senyawa yang memungkinkan dapat terjadinya interaksi di antara keduanya. Interaksi yang mungkin adalah pembentukan ikatan hidrogen dan interaksi ikatan π - π dengan fenol. Pembentukan ikatan ini didasarkan pada teori ikatan hidrogen dan interaksi ikatan π - π . Atom hidrogen dari suatu molekul yang bersifat parsial positif dapat ditarik oleh pasangan elektron bebas dari atom suatu molekul lain yang bersifat elektronegatif. Tarikan ini disebut ikatan hidrogen.

Suatu transpor melalui membran merupakan proses difusi antara fasa sumber, membran dan fasa penerima. Mekanisme transpor berlangsung dalam empat tahap yaitu (1) Pada fasa sumber-antar muka, senyawa pembawa mencoba membentuk kompleks netral dengan kation (2) Pasangan ion berdifusi melewati membran (3) Reaksi pertukaran kation dan pelepasan kation ke fasa penerima (4) Kompleks senyawa pembawa dengan ion lawan yang tertranspor berdifusi balik melewati membran. Peneliti lain, Ferraz et al. (2007) membagi mekanisme transpor menjadi tiga tahap, yaitu difusi antara senyawa target dengan senyawa pembawa pada membran, pembentukan kompleks senyawa atau interaksi senyawa target dengan senyawa pembawa dan pelepasan senyawa target ke fasa penerima. Daya dorongnya adalah perbedaan konsentrasi antara kedua komponen tersebut. Daya penggerak itu adalah perbedaan konsentrasi proton (pH) antara kedua fasa. Efisiensi transpor membran tergantung pada perbedaan koefisien partisi pada sistem membran. Komponen yang mampu tertranspor adalah komponen yang mudah berdifusi dari fasa sumber ke membran, dan mudah terlepas dari fasa membran ke fasa penerima (Gambar 3.5).

Secara keseluruhan Nghiem *et al.* (2006) merangkum, bahwa proses transpor membran meliputi dua tahap yaitu transfer senyawa target melewati dua permukaan yaitu permukaan fasa sumber dan permukaan senyawa pembawa dan difusi melewati membran. Tahap pertama, senyawa target yang telah berdifusi pada fasa sumber bereaksi dengan senyawa pembawa (*carrier*) membentuk kompleks yang selanjutnya akan ditranspor melewati membran cair menuju fasa penerima. Selanjutnya kompleks antara senyawa target dan senyawa pembawa terpisah dan senyawa target terlepas menuju fasa penerima, sehingga reaksi ini dapat terjadi secara terus menerus. Transpor balik solut ke fasa sumber dicegah dengan menambahkan *stripping agent* ke dalam fasa penerima. *Stripping agent*

bekerja dengan mengkonversi solut menjadi senyawa sodium fenolat dan menjebak senyawa tersebut dalam fasa penerima sehingga tidak kembali ke fasa membran.



Gambar 3.5 Prediksi transpor fenol melalui membran cair

Sisi aktif dari polieugenol dan turunannya sebagai senyawa pembawa memiliki kemiripanan dengan fenol, yaitu sama-sama memiliki gugus –OH dan cincin benzena, maka dapat diprediksi bahwa polimer hasil sintesis pada penelitian ini dapat menjadi fasilitator atau memfasilitasi terjadinya transpor senyawa fenol melalui ikatan hidrogen dan interaksi π - π . Atom hidrogen yang parsial positif dari satu molekul ditarik oleh pasangan elektron bebas dari atom suatu molekul lain yang elektronegatif. Energi disosiasi ikatan hidrogen hanya 5-10 kkal/mol, lebih kuat daripada kebanyakan tarikan dipol-dipol lainnya. Ikatan hidrogen seperti perekat antara molekul. Meskipun ikatan hidrogen sendiri lemah, namun senyawa turunan polieugenol merupakan molekul besar dan berikatan dengan fenol dalam jumlah banyak sehingga akan meningkatkan kekuatan ikatan hidrogen (Fessenden dan Fessenden, 1990).

Selain itu, turunan polieugenol inipun memiliki struktur benzena, yang memungkinkan terjadinya interaksi π dengan cincin aromatis pada fenol. Benzena memiliki enam karbon sp² dalam sebuah cincin. Cincin datar dan tiap karbon

memiliki sebuah orbital p tegak lurus pada bidang cincin ini. Tumpang tindihnya keenam orbital p mengakibatkan terbentuknya enam orbital molekul π . Interaksi π merupakan interaksi yang terbentuk dari dua cincin benzena atau lebih. Ikatan π biasanya lebih lemah dari ikatan sigma, karena kerapatan elektronnya lebih jauh dari inti atom yang bermuatan positif, sehingga memerlukan lebih banyak energi. Ikatan π seringkali merupakan komponen dari ikatan rangkap bersamaan dengan ikatan sigma. Kombinasi dari ikatan sigma dan π lebih kuat dari ikatan π dan sigma yang berdiri sendiri.

3.1.3 Hilangnya komponen penyusun membran (*Membran liquid loss*)

Banyak faktor yang mempengaruhi stabilitas dan umur membran cair. Kislik (2010) menjelaskan, bahwa kelemahan metode pada membran cair, khusunya SLM adalah stabilitas yang rendah. Kim *et al.* (2002) menambahkan bahwa kestabilan pada metode ini berkaitan dengan kehilangan material organik (kehilangan komponen penyusun membran) setelah 48 jam waktu pengadukan dalam larutan air.

Penelitian terdahulu telah memformulasikan tentang teori ketidakstabilan ini, di antaranya adalah Zha *et al.* (1995) menjelaskan bahwa terdapat empat mekanisme ketidakstabilan membran berdasarkan beberapa penelitian yang telah dilakukan, yaitu:

a. Mekanisme tekanan osmotik (Osmotic Pressure Mechanisms, OPM)

Ketidakstabilan pada SLM salah satunya disebabkan karena tekanan osmotik selama proses transpor. Tekanan osmotik adalah tekanan yang dibutuhkan untuk mempertahankan kesetimbangan osmotik antara suatu larutan dan pelarut murninya yang dipisahkan oleh suatu membran yang dapat ditembus hanya oleh pelarut tersebut. Kebocoran membran cair terutama disebabkan oleh perbedaan tekanan osmotik ini sebagai akibat adanya perbedaan kekuatan ionik antara fasa sumber dan fasa penerima.

Umur membran dipengaruhi oleh kandungan air dalam membran, tekanan osmotik dan transpor (distribusi) air. Menurut Deblay *et al.* (1991), pengaruh kandungan air dalam membran yang disebabkan oleh tekanan osmotik dibedakan

menjadi tiga kategori, yaitu (1) Jika konsentrasi air lebih dari 40 g/L maka umur membran turun mendekati nol. (2) Jika konsentrasi air dalam membran antara 15 – 40 g/L maka umur akan menurun drastis. (3) Jika konsentrasi air dalam membran kurang dari 15 g/L maka stabilitas SLM tinggi atau besar.

Meningkatnya konsentrasi garam pada fasa sumber akan mengurangi hilangnya fasa organik pada membran, sehingga akan meningkatkan stabilitas dan umur membran. Perpindahan air yang terjadi pada membran merupakan akibat dari ketidakstabilan membran, bukan merupakan penyebab kebocoran membran (Neplenbroek *et al.*, 1992). Hubungannya dengan konsentrasi larutan bahwa tekanan osmotik larutan akan semakin besar apabila konsentrasi (molar) dari zat terlarut semakin besar.

b. Mekanisme pembasahan secara progresif (*Progressive Wetting Mechanisms*, PWM)

Danesi (1984) dan Takeuchi *et al.* (1989) menyatakan bahwa Selama transpor terjadi tegangan interfasial dan sudut kontak mempunyai peran dalam proses hilangnya komponen penyusun membran, yaitu bertambahnya waktu transpor akan menurunkan tegangan antar muka dan sudut kontak. Ketika tegangan muka berkurang, emulsi akan terbentuk dan akan menyebabkan membran cair keluar dari dalam pori polimer. Pembentukan emulsi ini akan memicu terkikisnya permukaaan membran sehingga terjadi kehilangan komponen penyusun membran. Hal ini disebabkan karena adanya pembentukan kompleks logam, adanya kontaminasi dari antar muka membran dan larutan berair, serta peruraian agen pengkhelat dan faktor lainnya, seperti:

1) Tegangan antar muka

Ketika tegangan antar muka menurun pada tingkat tertentu, maka akan terbentuk emulsifikasi secara tiba-tiba. Hal inilah yang menyebabkan terjadinya hilangnya komponen penyusun pada membran yang berdekatan dengan larutan berair.

2) Sudut kontak

Ketika sudut kontak pada ketiga fasa menurun ke titik kritis, maka larutan berair akan menembus atau menerobos pori-pori membran atau terjadi penetrasi ke poripori membran.
Bahwasannya fasa air pada fasa penerima ketika bertemu atau kontak dengan fasa membran pada permukaan membran maka akan terjadi emulsi, ditambah faktor pengadukan dan meningkatnya waktu sehingga pembentukan emulsi akan semakin meningkat seiring dengan penggunaan pengadukan dan bertambahnya waktu.

Berdasarkan mekanisme ini, maka hilangnya komponen penyusun membran pada membran harus merespresentasikan komponen pembentuk membran, yang mana berarti hilangnya komponen penyusun membran sama dengan pengurangan berat membran sebelum transpor dengan serelah transpor, sehingga nilainya sebanding dengan hilangnya komponen-komponen pembentuk membran. Kenyataan menunjukkan bahwa teori ini belum dapat menjelaskan dengan baik tentang hilangnya bahan komposisi membran yang terdiri dari senyawa pembawa, agen polimer pendukung dan *plasticizer*.

c. Mekanisme penutupan pori (Pore-Block Mechanisms, PBM)

Mekanisme ini diusulkan oleh Babcock *et al.* (1985) yaitu terdapat dua kemungkinan di mana pori-pori membran dapat tertutup, yaitu (1) Tertutupnya pori membran yang disebabkan oleh air. Penyumbatan pori membran oleh tetesan air, pada banyak kasus merupakan fenomena yang penting. (2) Pembentukan endapan yang disebabkan karena rendahnya kelarutan kompleks yang terbentuk dalam membran cair sehingga merugikan dalam hal kecepatan perembesan, tetapi mempunyai dampak yang positif terhadap pencegahan kebocoran membran

Mekanisme ini menunjukkan bahwa air memasuki pori-pori yang terisi senyawa organik dalam bentuk misel. Misel ini terbentuk oleh agen ion kompleks logam. Ketika misel berdifusi ke bagian dalam membran pada bagian sisi fasa penerima, misel ini akan terputus di suatu tempat di dalam pori dan melepaskan air karena konsentrasi kompleks logam yang menurun secara bertahap. Air kemudian bergabung dalam tetesan dan menyebabkan penyumbatan pori, penurunan fluks dan pengeluaran larutan membran ke larutan berair yang berbatasan dengan membran.

d. Mekanisme shear-induced emulsion

Mekanisme *shear-induced emulsion* ini merupakan pengembangan dari hasil penelitian tentang hubungan antara hilangnya komponen penyusun membran dan kestabilan emulsi di mana Neplenbrock *et al.* (1992) menjelaskan, bahwa kondisi membran tidak stabil yang disebabkan karena meningkat kestabilan emulsi pada fasa organik. Adanya membran cair yang hilang akan memaksa miniskus pada fasa membran cair tertarik ke dalam pori-pori, kemudian air akan mengisi penuh volume yang tersedia. Miniskus baru dari fasa membran cair akan kembali pada posisi semula dengan cepat karena pori-pori yang lebih kecil akan terbentuk pada permukaan membran. Mekanisme ini menjelaskan mengenai fenomena yang berhubungan dengan ketidakstabilan membran, tetapi penelitian ini hanya berdasar penelitian transpor nitrat saja, sedangkan mekanisme hilangnya komponen penyusun membran belum dapat diuraikan.

3.1.4 Perhitungan transpor fenol

Perhitungan transpor fenol pada penelitian ini dihitung berdasarkan permiasi fenol yang melewati membran yang terpasang pada alat transpor (Gambar 3.6). Diameter efektif membran yang digunakan untuk transpor fenol adalah 2,5 cm. Fasa sumber berisi larutan 50 mL fenol 60 ppm dan fasa penerima menggunakan 50 mL NaOH. Larutan kedua fasa tersebut dilengkapi dengan pengaduk magnet yang diputar selama transpor berlangsung pada suhu kamar.



Gambar 3.6 Diagram sistem ekstraksi membran dengan setengah chamber yang terlihat (d: setengah dari ketebalan membran).

Kinetika transpor fenol dari fasa sumber, fasa membran dan fasa penerima dapat diukur karena terdapat perbedaan konsentrasi di fasa penerima sebagai fungsi waktu. Kinetika proses transpor fenol melewati membran dengan metode PIM sama seperti transpor menggunakan metode SLM, yaitu dapat dihitung atau diuraikan berdasarkan kinetika orde 1 (Kozlowski *et al.*, 2002, Kozlowska *et al.*, 2007 dan Gherasim *et al.*, 2011).

$$ln\frac{c_t}{c_{0,s}} = -k.t$$
 (3.1)

 $\begin{array}{ll} C_t & : \mbox{Konsentrasi fenol fasa penerima saat waktu t (mol/L)} \\ C_{o,s} & : \mbox{Konsentrasi fenol fasa sumber pada t = 0 (mol/L)} \\ k & : \mbox{Konstanta kecepatan proses transpor (s^{-1})} \\ t & : \mbox{waktu transpor (s)} \end{array}$

Nilai k dapat dihitung dengan mem-plotkan $\ln(C_t/C_{o,s})$ versus waktu. Hubungan ln (Ct/C_{o,s}) versus waktu ini harus linier dan memiliki harga r² tertinggi (r² > 0,97), kemudian koefisien permeabilitas (Ps) dapat dihitung berdasarkan persamaan 3.2.

$$P_s = \frac{V_s}{A} k \tag{3.2}$$

Persamaan 3.1 dan 3.2 berdasarkan kecepatan difusi yang ditulis oleh Bartsch dan Way (1996) dapat dinyatakan dengan persamaan 3.3.

$$P_s = \frac{V_s}{A.t} \ln \frac{C_t}{C_{0,s}}$$
(3.3)

P_s : Koefisien permeabilitas (m.s⁻¹)

A : Luas efektif membran (m^2)

 V_s : volume fasa sumber (m³)

Nghiem *et al.* (2006) menjabarkan secara matematis proses ekstraksi pada transpor menggunakan metode PIM. Model matematis yang telah dikembangkan ini dapat ditentukan berdasarkan pada penggunaan asumsi-asumsi yang telah disederhanakan sebagai berikut:

- 1. Reaksi fasa antarmuka dan fasa ruah berjalan sangat cepat yang menyebabkan kesetimbangan kimiawi berjalan secara instan dalam sistem.
- Konsentrasi senyawa target dalam fasa membran diabaikan dengan mengacu pada konsentrasi senyawa pembawa dalam membran, sehingga konsentrasi senyawa pembawa dianggap konstan di antara membran dasarnya.
- 3. Konsentrasi senyawa target-senyawa pembawa pada fasa membran/antarmuka di fasa penerima diabaikan dan relatif terhadap konsentrasinya pada fasa membran/antarmuka di fasa sumber. Asumsi ini akan valid jika konsentrasi sisa senyawa target hampir mendekati nol.
- 4. Transpor masa antara membran merupakan hasil dari difusi Fickian dan gradien konsentrasi dari senyawa target-senyawa pembawa linier.
- 5. Difusi pada lapisan cair stagnan pada fasa membran/antarmuka di fasa sumber lebih cepat dibandingkan difusi senyawa target-senyawa pembawa di seluruh membran atau ditandai dengan gradient konsentrasi linier
- 6. Kedua fasa, yakni fasa sumber dan fasa penerima merupakan larutan ideal.

Berdasarkan asumsi-asumsi tersebut, pengurangan konsentrasi pada fasa sumber dapat dideskripsikan dengan persamaan:

$$AJ = -V_s \frac{\mathrm{d}C_s}{\mathrm{d}t} \tag{3.4}$$

dengan kondisi awal:

$$C_t = C_{o,s} \, pada \, t = 0 \tag{3.5}$$

Sementara transpor melalui membran dapat dideskripsikan dengan persamaan sebagai berikut:

$$J = P_s C_s \tag{3.6}$$

sehingga persamaan 3.9 dan 3.11 memberikan solusi persamaan:

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_{o,s}}\right) = -\left(\frac{A}{V_s}\right)(P_s)_t \tag{3.7}$$

Persamaan tersebut berlaku pada kinetika orde satu, di mana J adalah fluks (mol/m^2s) , A adalah luas membran (m^2) , V_s adalah volume fasa sumber (m^3) , t

adalah waktu (s), C_t mengacu pada konsentrasi pada waktu t dan $(C_{o,s})$ dan konsentrasi awal fenol pada fasa sumber, dan P_s merupakan koefisien permeabilitas yang dapat digunakan untuk karakterisasi efisiensi transpor PIM.

Nilai koefisien difusi (D) dapat ditentukan dengan persamaan berikut ini:

$$P_s = \left(\frac{D}{d}\right) K_p \tag{3.8}$$

d adalah ketebalan membran, dan K_p adalah koefisien partisi yang merupakan hasil pembagian konsentrasi fenol pada membran dengan konsentrasi fenol di fasa sumber pada saat t optimum.

$$\left[\frac{C_m}{C_t}\right]t:optimum \tag{3.9}$$

Tujuan transpor fenol menggunakan membran selain *recovery* adalah *removal* atau penghilangan fenol dari lingkungan. Persentasse *removal factor* (RF) dan *recovery factor* (RE) dapat dihitung dengan persamaan dibawah ini (Gherasim *et al.*, 2011):

$$RF(\%) = 100 x \left(\frac{C_{o,s} - C_s}{C_{o,s}}\right)$$
 (3.10)

$$RE(\%) = 100 x \left(\frac{C_s}{C_{o,s}}\right)$$
 (3.11)

3.2 Hipotesis

Agen taut silang mempunyai fungsi tidak langsung dalam meningkatkan sisi aktif pada senyawa pembawa karena perannya dalam reaksi kopolimerisasi. Reaksi kopolimerisasi ini akan menyebabkan berat molekul hasil polimer menjadi besar (Stevens, 2001) dan meningkatkan jumlah sisi aktif, sehingga dapat meningkatkan laju transpor senyawa target.

Hipotesis 1.

Jika tingkat kopolimerisasi tergantung dari jumlah relatif agen taut silang, maka kopolimerisasi eugenol tanpa agen taut silang akan menghasilkan laju transpor lebih rendah dibandingkan kopolimerisasi eugenol menggunakan agen taut silang.

Taut silang dengan melibatkan senyawa epoksida dan senyawa diena dilakukan dengan tujuan untuk memperoleh struktur bertaut silang dengan perbedaan jenis gugus hidroksi dalam hasil akhirnya. Jenis gugus hidroksi hasil taut silang menggunakan senyawa epoksida adalah jenis alilik, sedangkan taut silang menggunakan senyawa diena merupakan jenis hidroksi fenolik. Gugus hidroksi jenis fenolik merupakan asam yang lebih kuat dibandingkan jenis alilik. Hal ini disebabkan karena anion yang dihasilkan dapat distabilkan oleh resonansi dan muatan negatifnya disebar (delokalisasi) oleh cincin aromatik sehingga reaktivitas dengan NaOH berbeda sekali dengan gugus hidroksi jenis alilik. Jenis agen taut silang yang berbeda ini akan menentukan pola interaksi dan laju transpor dari fenol sebagai senyawa target.

Hipotesis 2

Jika jenis agen taut silang berpengaruh terhadap polimer hasil sintesis, di mana agen taut silang senyawa epoksida menghasilkan senyawa pembawa yang memiliki sisi aktif –OH jenis alilik dan agen taut silang menggunakan senyawa diena menghasilkan senyawa pembawa yang memiliki sisi aktif –OH jenis fenolik maka laju transpor menggunakan jenis agen taut silang senyawa epoksida akan lebih baik dibandingkan menggunakan agen taut silang senyawa senyawa diena.

Transpor senyawa fenol terjadi karena adanya daya penggerak dan perbedaan kondisi dari dua fasa yaitu fasa donor yang mempunyai sifat keasaman lemah dan fasa akseptor (penerima) yang mempunyai sifat basa. Daya penggerak itu adalah perbedaan konsentrasi proton (pH) antara kedua fasa (Canet dan Seta, 2001), kemudian transpor balik fenol ke fasa membran dicegah dengan menambahkan NaOH ke dalam fasa penerima. NaOH yang berfungsi sebagai s*tripping agent* bekerja mengkonversi fenol menjadi senyawa turunannya, yaitu sodium fenolat sehingga tidak kembali ke fasa membran (Mortaheb *et al.* 2008).

Hipotesis 3

Jika laju transpor fenol dipengaruhi oleh perbedaan keasaman antara fasa sumber dan fasa penerima, maka nilai pH yang semakin rendah pada fasa sumber dan semakin tinggi pada fasa penerima akan meningkatkan laju transpor.

Stuktur senyawa dengan gugus fenolik yang dihasilkan dari kopolimerisasi berbasis agen taut silang senyawa diena memungkinkan lebih mudah bereaksi dengan NaOH dibandingkan senyawa dengan gugus alilik yang dihasilkan dari taut silang berbasis agen taut silang senyawa epoksida karena senyawa dengan gugus fenolik lebih bersifat asam dibandingkan senyawa dengan gugus alilik (Fessenden dan Fessenden, 1990)

Hipotesis 4

Jika jenis agen taut silang berpengaruh terhadap polimer hasil sintesis, maka polimer yang dihasilkan dari taut silang menggunakan senyawa epoksida memiliki ML *loss* yng rendah dibandingkan agen taut silang menggunakan senyawa diena.

Tipe membran polimer terinklusi telah diketahui memiliki kemampuan stabilitas membran dari hal kebocoran atau hilangnya komponen penyusun membran (Mohapatra dan Manchanda, 2003) dan memperpanjang umur membran (Nghiem *et al.*, 2006). Selain dapat memperbaiki stabilitas SLM, pembuatan membran cair menjadi gel juga dapat meningkatkan waktu penggunaan membran (Neplenbroek *et al.*, 1992). Membran PIM dengan komponen senyawa pembawa berbasis senyawa diena memungkinkan lebih mudah larut dalam fasa penerima dibandingkan membran PIM dengan komponen senyawa pembawa berbasis senyawa epoksida.

Hipotesis 5

Jika stabilitas membran diukur dengan hilangnya komponen-komponen penyusun membran, maka polimer pada taut silang menggunakan senyawa epoksida lebih stabil dan memiliki umur membran lebih lama.

3.3 Rancangan Kegiatan

Pembuktian berlakunya hipotesis yang akan diajukan melalui penelitian laboratorium. Penelitian ini dilakukan melalui beberapa tahap, yaitu:

- a. Sintesis polieugenol dilanjutkan dengan sintesis taut silang antara polieugenol dengan BADGE dengan perbandingan rasio mol antara polieugenol dengan BADGE (2:1, 4:1 dan 6:1). Sintesis dibuat dengan jumlah BADGE tetap, hal ini dilakukan dengan harapan, bahwa satu mol senyawa epoksida dengan dua gugus epoksida yang telah terbuka cincinnya karena suasana basa (dengan penambahan NaOH) akan bereaksi dengan dua mol polieugenol. Perbandingan selanjutnya dimaksudkan, jika dua mol polieugenol belum mencukupi, maka senyawa polieugenolnya diperbesar. Keberhasilan proses taut silang akan dibuktikan dengan spektroskopi inframerah, SEM, ¹³C-NMR dan TG-DTA
- b. Sintesis eugenol tertaut silang DVB, EGDMA dan DAF dengan beberapa perbadingan persentasi berat senyawa diena terhadap eugenol, yaitu 2, 6 dan 12% (b/b). Keberhasilan kopolimerisasi akan dibuktikan dengan spektroskopi inframerah, SEM, H-NMR dan TG-DTA.
- c. Pembuatan membran PIM menggunakan polimer hasil sintesis sebagai senyawa pembawa, polimer dasar PVC, dan DBE sebagai *plasticizer* dengan beberapa variasi berat. Ketebalan membran dijaga agar mempunyai tebal yang sama dengan cara pembuatan yang konsisten dari segi formula (khususnya saat penimbangan bahan-bahan penyusun membran), alat cetak membran dan waktu pengadukan.
- Aplikasi polimer hasil sintesis untuk transpor fenol menggunakan metode PIM berbasis PVC menggunakan satu set alat transpor, seperti yang didiskripsikan pada Lampiran 38 A.
- e. Studi stabilitas polimer hasil sintesis dalam rangka menentukan ketahanan membran PIM pada pemakaian berulang dan umur membran. Umur membran ditentukan dengan cara mengukur nilai pH pada fasa sumber. Naiknya nilai pH (lebih besar atau sama dengan 9) pada fasa sumber mengindikasikan bahwa membran PIM sudah mengalami kebocoran.

f. Polimer hasil sintesis akan dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer inframerah, SEM, H-NMR atau ¹³C-NMR sedangkan membran PIM sebelum dan sesudah transpor akan dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer inframerah, SEM, dan dilakukan uji kuat tarik. Spektrofotometer inframerah untuk mengetahui perubahan gugus fungsi, SEM untuk mengetahui morfologi permukaan polimer atau membran PIM dan kuat tarik untuk mengetahui kekuatan dan elastisitas membran.



Gambar 3.7 Diagram penelitian

BAB IV METODE PENELITIAN

4.1 Alat dan bahan

4.1.1 Alat-alat yang digunakan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah pH meter, corong pisah, alat penunjang berupa alat-alat gelas dan plastik, neraca analitik (Mettler Toledo AB54-S), satu set rangkaian alat transpor fenol (*chamber* atau pipa transpor, *stirerr* dan pengaduk magnet), labu leher tiga, labu ekstraksi, desikator, ayakan 250 *mesh*, labu penguap putar (*evaporator* Büchi), pengukur titik leleh (*Electrothermal* 9100), spektrofotometer UV-Vis (772 *Spectrophotometer*), spektrofotometer inframerah Shimadzu FT-IR 8201PC, *Scanning Electron Microscope*, SEM (JSM-6360LA), TG-TGA (Perkin Elmer), Tensometer (Shimadzu, AG-I-250 KN) dan *Universal Testing Machine*, UTM (Zwick/Z0,5).

Beberapa karakterisasi menggunakan alat yang ada di Laboratorium *Materials and Life Sciences* Fakultas *Science and Technology*, Universitas Sophia Tokyo Japan, yaitu SEM Hitachi SU8000, NMR 500 MHz, model NM-30TH5AT/FG2 serial No. NM 79780072 (pelarut CDCl₃), spektrofotometer inframerah Shimadzu model IR Prestige-21 dengan magnetik KBr pellet holder 0016-008 dan *elemental analysis* Perkin Elmer Seri CHNS/O *Analyzer* 2400

4.1.2 Bahan-bahan yang digunakan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah eugenol (PT Indesso Aroma, Purwokerto), akuades dan akuabides (PAU Biotek UGM), bahan kimia semua kualitas *pure analisys* produksi *Merck* yaitu dietil eter ($C_2H_5OC_2H_5$), boron triflourida dietil eter [BF3.O(C_2H_5)₂], fenol (C_6H_5OH), kloroform (CHCl₃), natrium hidroksida (NaOH), asam klorida (HCl), metanol (CH₃OH), 4aminoantipirin, K₄Fe(CN)₆, NH₄OH, Na₂SO₄ anhidrat, K₂HPO₄, KH₂PO₄, pH indikator, tetrahidrofuran (THF), dibenzil eter (DBE), divinil benzena (DVB), etilenglikol dimetakrilat (EGDMA), dialil ftalat (DAF), bisfenol A diglisidil eter (BADGE), polivinilklorida (PVC), dioksan, buffer posfat, dan kertas saring.

4.2. Prosedur Penelitian

4.2.1 Sintesis Polieugenol

Eugenol 5,8 g dimasukkan ke dalam labu leher tiga kemudian ditambahkan 0,25 mL boron triflourida dietil eter, $BF_3O(C_2H_5)_2$ sebagai katalis sebanyak empat kali. Penambahan katalis ini dilakukan setiap satu jam sambil diaduk dengan pengaduk magnet pada suhu kamar. Adanya reaksi ditandai dengan perubahan warna larutan menjadi merah.

Reaksi polimerisasi dilakukan hingga satu malam dan dihentikan dengan menambahkan 1,0 mL metanol. Gel yang terbentuk dilarutkan dalam eter kemudian dicuci berkali-kali dengan akuabides hingga pH netral. Lapisan organik ditambah natrium sulfat, Na₂SO₄ anhidrat lalu didekantasi. Pelarutnya diuapkan dengan labu penguap putar pada suhu 40 °C dan residu disimpan dalam desikator. Padatan atau polimer yang terbentuk ditimbang untuk mengetahui rendemennya, kemudian dilakukan *elemental analisys*, ditentukan titik lelehnya dan dikarakterisasi menggunakan H-NMR, SEM, TG-DTA dan IR (berat sampel khusus untuk analisis IR adalah 2,5 mg). Analisis elemental dan H-NMR dilakukan di Laboratorium *Materials dan Life Sciences* Fakultas *Science and Technology*, Universitas Sophia Tokyo Japan.

1.2.2 Sintesis Eugenol-DVB (co-EDVB), Eugenol-EGDMA (co-EEGDMA) dan Eugenol-DAF (co-EDAF)

Eugenol 5,8 g dimasukkan ke dalam labu leher 250 mL dan ditambahkan DVB, EGDMA dan DAF pada masing-masing labu leher tiga dengan variasi berat 2, 6, dan 12% (persen berat terhadap eugenol), kemudian ditambahkan 1,0 mL BF₃O(C₂H₅)₂ sebagai katalis. Reaksi polimerisasi dilakukan hingga satu malam dan dihentikan dengan menambahkan 1,0 mL metanol. Gel merah yang terbentuk dilarutkan dalam dietil eter kemudian dicuci dengan akuabides hingga pH netral. Lapisan organik ditambah Na₂SO₄ anhidrat kemudian didekantasi. Pelarutnya diuapkan dengan labu penguap putar pada suhu 40 °C dan residu disimpan dalam

desikator. Padatan atau polimer yang terbentuk ditimbang untuk mengetahui rendemennya, kemudian ditentukan titik lelehnya dan dikarakterisasi menggunakan SEM dan IR (berat sampel khusus untuk analisis IR adalah 2,5 mg). Analisis H-NMR dan TG-DTA dilakukan ketika sudah diketahui polimer tersebut mempunyai transpor optimum. Serbuk halus polimer hasil sintesis disimpan dalam desikator, kemudian dilakukan analisis elemntal, H-NMR dan SEM.

4.2.3 Sintesis polieugenol tertaut silang BADGE (poli-BADGE)

Polieugenol sebanyak 2, 4 dan 6 mol dimasukkan ke dalam tiga labu leher tiga 250 ml yang telah dilengkapi dengan pendingin balik, lalu ditambahkan agen taut silang BADGE sebanyak 1 mol dalam 1 M NaOH dan dioksan. Pembuatan poli-BADGE 2:1: sebanyak 3,28 g polieugenol dan 3,4 g BADGE dalam 40 mL dioxan dan 40 mL NaOH 1 M. Poli-BADE 4:1: sebanyak 3,28 g polieugenol dan 1,7 g BADGE dalam 29 mL dioksan dan 40 mL NaOH 1 M. Poli-BADGE 6:1: sebanyak 3,28 g polieugenol dan 1,13 g BADGE dalam 26,5 mL dioxan dan 40 mL NaOH 1 M. (BM polieugenol 164 gr/mol dan BM BADGE 340 gr/mol).

Campuran direfluks selama enam jam pada temperatur 60 – 70 °C. Padatan yang terbentuk dicuci dengan etanol dan akuabides hingga netral, kemudian disaring menggunakan kertas *watman* 42, lalu padatan dikeringkan dalam oven 40 °C. Padatan atau polimer yang terbentuk ditimbang untuk mengetahui rendemennya, kemudian padatan dihaluskan dan diayak dengan ukuran 250 *mesh* lalu *elemental analisys* dan ditentukan titik lelehnya dan dikarakterisasi menggunakan SEM dan IR (berat sampel khusus untuk analisis IR adalah 2,5 mg). Analisis H-NMR dan TG-DTA dilakukan ketika sudah diketahui polimer tersebut mempunyai transpor optimum. Serbuk halus polimer hasil sintesis disimpan dalam desikator, kemudian dilakukan *elemental analisys*, H-NMR dan SEM.

4.2.4 Pembuatan Membran PIM

Membran PIM dicetak atau dibuat dengan berat total 0,270, 0,5400, dan 1,0800 g dalam suatu cetakan (Lampiran 38 B) yang telah dilengkapi dengan *magnetic stirrer*. Perbandingan co-EDVB, co-EDAF, co-EEGDMA dan poli-BADGE sebagai seyawa pembawa, PVC sebagai polimer dasar, dan DBE sebagai *plasticizer* adalah 10:32:58 dengan komposisi membran PIM seperti terlihat pada Tabel 4.1. Tetrahidrofuran (THF) sebanyak 10 mL digunakan pada setiap membran PIM yang berfungsi untuk menghomogenkan campuran dalam cetakan, kemudian hasil cetakan didiamkan selama tiga hari untuk menguapkan pelarut secara alami.

Tuber 4.1 Komposisi komponen perioentuk memoran i hvi						
Tipe	Senyawa	PVC	DBE	Total		
membran	pembawa					
	(g)	(g)	(g)	(g)		
T ₂₇	0,027	0,0864	0,1566	0,2700		
T_{54}	0,054	0,1728	0,3132	0,5400		
T_{108}	0,108	0,3456	0,6264	1,0800		

 Tabel 4.1 Komposisi komponen pembentuk membran PIM

Setelah membran PIM dibuat, kemudian dipakai untuk proses transpor fenol yang dilakukan pada *chamber* berdiameter 4,5 cm. Diameter membran yang langsung bersentuhan dengan larutan adalah 2,5 cm. Fasa sumber berisi fenol 60 ppm dan fasa penerima berisi NaOH yang berperan sebagai *stripping agent*. Karakterisasi membran PIM sebelum dan sesudah transpor dianalisis menggunakan FT-IR, SEM dan diukur kuat tarik membran. Analisis membran PIM sebelum dan sesudah transpor menggunakan spektrofotometer inframerah Shimadzu model IR Prestige-21 dengan magnetik KBr pellet holder 0016-008 dan SEM Hitachi SU8000.

4.2.5 Transpor fenol dengan variasi pH sumber

Membran polimer dengan ketebalan normal yang sudah dicetak dan mengandung senyawa pembawa co-EDVB 6%, co-EEGDMA 6%, co-EDAF 6% dan poli-BADGE 2:1 ditempatkan di tengah-tengah pipa transpor, kemudian ditambahkan 50 mL NaOH 0,5 M sebagai fasa penerima dan 50 mL fenol 60 ppm sebagai fasa sumber yang telah diatur pHnya yaitu 3,5; 4,5; 5,5; 6,5 dan 8. Pipa transpor ditutup dan diaduk dengan pengaduk magnet pada fasa sumber dan fasa penerima selama 24 jam pada suhu kamar. Setelah selesai diaduk, fasa sumber dan fasa penerima diambil sampelnya. Konsentrasi fenol yang terdapat di dalam fasa sumber dan fasa penerima dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang maksimum.

4.2.6 Transpor fenol dengan variasi konsentrasi penerima (konsentrasi NaOH) pada pH optimum sumber

Membran polimer dengan ketebalan normal yang sudah dicetak dan mengandung senyawa pembawa co-EDVB 6%, co-EEGDMA 6%, co-EDAF 6% dan poli-BADGE 2:1 ditempatkan di tengah-tengah pipa transpor, kemudian ditambahkan 50 mL fenol 60 ppm sebagai fasa sumber dengan pH optimum dan 50 mL NaOH 0,01, 0,05, 0,1, 0,25 dan 0,5 M sebagai fasa penerima, lalu pipa transpor ditutup dan diaduk dengan pengaduk magnet pada fasa sumber dan fasa penerima selama 24 jam pada suhu kamar. Setelah selesai diaduk, fasa sumber dan fasa penerima diambil sampelnya. Konsentrasi fenol yang terdapat di dalam fasa sumber dan fasa penerima dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang maksimum.

4.2.7 Transpor fenol dengan variasi ketebalan membran pada pH fasa sumber dan konsentrasi NaOH optimum

Membran polimer dengan ketebalan T_{27} , T_{54} dan T_{108} (berat total senyawa penyusun membran yaitu 0,27, 0,54 dan 1,08 g) yang sudah dicetak dan mengandung senyawa pembawa co-EDVB 6%, co-EEGDMA 6%, co-EDAF 6% dan poli-BADGE 2:1 ditempatkan di tengah-tengah pipa transpor, kemudian ditambahkan 50 mL NaOH dan 50 mL fenol 60 ppm sebagai fasa sumber dengan kondisi optimum. Pipa transpor ditutup dan diaduk dengan pengaduk magnet pada fasa sumber dan fasa penerima selama 24 jam pada suhu kamar. Setelah selesai diaduk, fasa sumber dan fasa penerima diambil sampelnya. Konsentrasi fenol yang terdapat di dalam fasa sumber dan fasa penerima dian fasa penerima diambil sampelnya.

4.2.8 Transpor fenol dengan variasi waktu pada pH fasa sumber, konsentrasi penerima, dan ketebalan membran optimum

Membran polimer dengan ketebalan optimum yang sudah dicetak dan mengandung senyawa pembawa co-EDVB 6%, co-EEGDMA 6%, co-EDAF 6% dan poli-BADGE 2:1 ditempatkan di tengah-tengah pipa transpor, kemudian ditambahkan 50 mL NaOH dan 50 mL fenol 60 ppm sebagai fasa sumber dengan kondisi optimum. Pipa transpor ditutup dan diaduk dengan pengaduk magnet pada fasa sumber dan fasa penerima dengan beberapa variasi waktu pada suhu kamar. Setelah selesai diaduk, fasa sumber dan fasa penerima diambil sampelnya. Konsentrasi fenol yang terdapat di dalam fasa sumber dan fasa penerima dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang maksimum. Setelah didapatkan hasil dan data transpor kemudian ditentukan kinetika transpor, fluks (J), permeabilitas (Ps), koefisien difusi (D), dan koefisien transfer massa (k).

4.2.9 Transpor fenol pada kondisi optimum dengan masing-masing senyawa pembawa

Fasa sumber dengan pH fenol optimum, konsentrasi fasa penerima, ketebalan membran yang diperoleh digunakan untuk mentranspor fenol menggunakan membran yang telah dicetak dan mengandung senyawa pembawa co-EDVB, co-EEGDMA, co-EDAF 2, 6 dan 12% dan poli-BADGE 2:1, 4:1 dan 6:1. Sebanyak 50 mL fenol sebagai fasa sumber dan 50 mL NaOH pada konsentrasi optimum sebagai fasa penerima ditambahkan pada pipa transpor. Setelah itu pipa transpor ditutup dan diaduk dengan pengaduk magnet pada fasa sumber dan fasa penerima selama waktu optimum pada suhu kamar. Setelah selesai diaduk, fasa sumber dan fasa penerima diambil. Konsentrasi fenol yang terdapat di dalam fasa sumber dan fasa penerima dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang maksimum.

4.2.10 Pengukuran konsentrasi fenol dalam sampel

Sebanyak 5 mL sampel, fasa sumber dan fasa penerima serta larutan standar fenol dengan beberapa variasi konsentrasi ditambahkan dengan 5 mL akuabides sehingga volumenya menjadi 10 mL. Larutan tersebut diatur pH-nya menjadi 10 \pm 0,2 dengan menggunakan NH₄OH 1 M, buffer posfat dan HCl 3 M untuk fasa penerima, kemudian ditambahkan 1 mL 4-aminoantipirin 2% dan kalium ferrisianida 8%. Larutan tersebut didiamkan selama 2 jam sampai terjadi perubahan warna menjadi merah muda.

Setelah terjadi perubahan warna, larutan dipindahkan ke dalam corong pisah dan ditambahkan dengan 5 mL kloroform. Corong pisah dikocok dan

didiamkan beberapa saat hingga terjadi pemisahan, kemudian lapisan organik atau lapisan kloroform (bagian bawah) dipisahkan. Ekstrak kloroform yang diperoleh diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang (λ) 450 nm.

Setelah studi transpor fenol dilakukan, kemudian dilanjutkan dengan studi stabilitas membran. Stabilitas membran ditentukan dengan adanya *membran loss* melalui penimbangan sebelum dan sesudah transpor (setelah membran PIM kering, yaitu dua hari setelah transpor). Studi stabilitas polimer hasil sintesis dilakukan pada semua kondisi optimum, meliputi efek *plasticizer*, efek kecepatan pengadukan, penambahan konsentrasi garam NaNO₃, pemakaian berulang polimer, dan penentuan umur membran. Penentuan umur mengikuti prosedur yang dipakai oleh Zha *et al.* (1995), Yang dan Fane (1997). Karakterisasi membran PIM sebelum dan sesudah transpor dianalisis menggunakan kuat tarik, IR dan SEM.

4.2.11 Studi stabilitas membran pada transpor fenol dengan variasi senyawa pembawa

Membran polimer dengan semua kondisi optimum yang sudah dicetak dan mengandung senyawa pembawa co-EDVB, co-EEGDMA, co-EDAF dan poli-BADGE ditimbang, lalu ditempatkan di tengah-tengah pipa transpor, kemudian ditambahkan 50 mL NaOH dan 50 mL fenol 60 ppm sebagai fasa sumber. Pipa transpor ditutup dan diaduk dengan pengaduk magnet pada fasa sumber dan fasa penerima dengan waktu optimum pada suhu kamar. Setelah selesai diaduk, fasa sumber dan fasa penerima diambil sampelnya. Konsentrasi fenol yang terdapat di dalam fasa sumber dan fasa penerima dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang maksimum. Membran yang telah dipakai dilepaskan dari pipa trasnpor dan dikeringkan selama 48 jam lalu ditimbang untuk mengetahui selisih beratnya.

4.2.12 Stabilitas membran pada transpor fenol dengan variasi plasticizer

Membran PIM dengan variasi jumlah *plasticizer*, sesuai dengan kondisi optimum masing-masing senyawa pembawa (Tabel 4.2) ditimbang kemudian

ditempatkan di tengah-tengah pipa transpor, kemudian ditambahkan 50 mL NaOH dan 50 mL fenol 60 ppm sebagai fasa sumber.

	Μ	Membran T ₂₇			Membran T ₅₄		
No	PVC (g)	Carrier (g)	DBE (g)	PVC (g)	Carrier (g)	DBE (g)	
1	0,0864	0,0270	0,1466	0,1728	0,0540	0,3032	
2	0,0864	0,0270	0,1500	0,1728	0,0540	0,3100	
3	0,0864	0,0270	0,1566	0,1728	0,0540	0,3132	
4	0,0864	0,0270	0,1600	0,1728	0,0540	0,3200	
5	0,0864	0,0270	0,1666	0,1728	0,0540	0,3232	

 Tabel 4.2 Komposisi membran

Pipa transpor ditutup dan diaduk dengan pengaduk magnet pada fasa sumber dan fasa penerima dengan waktu optimum pada suhu kamar. Setelah selesai diaduk, fasa sumber dan fasa penerima diambil sampelnya. Konsentrasi fenol yang terdapat di dalam fasa sumber dan fasa penerima dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang maksimum. Membran yang telah dipakai dilepaskan dari pipa transpor dan dikeringkan selama 48 jam lalu ditimbang untuk mengetahui selisih beratnya.

4.2.13 Stabilitas membran pada transpor fenol dengan variasi pengadukan

Membran dengan komposisi senyawa pembawa dan *plasticizer* optimum dibuat, ditimbang dan dipasang pada pipa transpor, kemudian ditambahkan 50 mL NaOH dan 50 mL fenol 60 ppm sebagai fasa sumber. Pipa transpor ditutup dan diaduk dengan pengaduk magnet pada fasa sumber dan fasa penerima dengan beberapa variasi waktu dengan pengadukan 350 dan 700 rpm pada suhu kamar. Setelah selesai diaduk, fasa sumber dan fasa penerima diambil sampelnya. Konsentrasi fenol yang terdapat di dalam fasa sumber dan fasa penerima dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang maksimum. Membran yang telah dipakai dilepaskan dari pipa trasnpor dan dikeringkan selama 48 jam lalu ditimbang untuk mengetahui selisih beratnya.

4.2.14 Kemampuan dan stabilitas membran pada transpor fenol dengan pemakaian membran PIM berulang

Membran dengan komposisi senyawa pembawa dan *plasticizer* optimum dibuat, ditimbang dan dipasang pada pipa transpor, kemudian ditambahkan 50 mL NaOH dan 50 mL fenol 60 ppm sebagai fasa sumber. Pipa transpor ditutup dan diaduk dengan pengaduk magnet pada fasa sumber dan fasa penerima dengan selama waktu optimum dengan pengadukan optimum pada suhu kamar. Setelah selesai diaduk, fasa sumber dan fasa penerima diambil sampelnya. Konsentrasi fenol yang terdapat di dalam fasa sumber dan fasa penerima dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang maksimum.

Membran yang telah dipakai dilepaskan dari pipa trasnpor dan dikeringkan selama 48 jam lalu ditimbang untuk mengetahui selisih beratnya. Membran PIM setelah pemakaian satu kali kemudian dipakai kembali, dengan prosedur yang sama proses transpor fenol dijalankan hingga tiga kali transpor.

4.2.15 Stabilitas membran pada transpor fenol dengan variasi konsentrasi garam NaNO₃

Membran ditimbang dan dipasang pada pipa transpor, kemudian *pertama* ditambahkan 50 mL NaOH dan 50 mL larutan NaNO₃ 0; 0,01 dan 1,0 M dalam fenol 60 ppm dengan pH optimum sebagai fasa sumber. Pipa transpor ditutup dan diaduk dengan pengaduk magnet pada fasa sumber dan fasa penerima selama waktu optimum dengan pengadukan optimum pada suhu kamar. *Kedua*, pada fasa penerima diisi larutan NaNO₃ 0; 0,01; 1,0 M dalam 50 mL NaOH dan fasa sumber diisi 50 mL dalam fenol 60 ppm sebagai fasa sumber, Pipa transpor ditutup dan diaduk dengan pengaduk magnet pada fasa sumber, Pipa transpor ditutup dan diaduk dengan pengaduk magnet pada fasa sumber dan fasa penerima dengan selama waktu optimum dengan pengadukan optimum pada suhu kamar. Setelah selesai diaduk, fasa sumber dan fasa penerima diambil sampelnya. Konsentrasi fenol yang terdapat di dalam fasa sumber dan fasa penerima dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang maksimum. Membran yang telah dipakai dilepaskan dari pipa trasnpor dan dikeringkan selama 48 jam lalu ditimbang untuk mengetahui selisih beratnya.

4.2.16 Pengukuran umur membran

Membran ditimbang dan dipasang pada pipa transpor, kemudian ditambahkan 50 mL NaOH pada fasa penerima dan fasa sumber diisi 50 mL larutan fenol 60 ppm dengan tiga variasi, yakni tanpa penambahan NaNO₃, penambahan NaNO₃ 0,01 M dan penambahan NaNO₃ 0,1 M sebagai fasa sumber. Pipa transpor ditutup dan diaduk dengan pengaduk magnet pada fasa sumber dan fasa penerima pada suhu kamar sampai membran mengalami kebocoran. Umur membran ditentukan dengan cara mengukur nilai pH pada fasa sumber. Naiknya nilai pH pada fasa sumber mengindikasikan bahwa membran PIM sudah mengalami kebocoran. Nilai pH pada fasa sumber dicek hingga pH pada fasa sumber menjadi ± 9 lalu transpor dihentikan.

BAB V HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Transpor suatu senyawa target menggunakan metode membran cair selalu melibatkan senyawa *carrier* (senyawa pembawa). Salah satu senyawa pembawa berbasis senyawa bahan alam yang dapat digunakan adalah polieugenol sebagai hasil polimerisasi eugenol. Polieugenol pada umumnya dapat dihasilkan melalui sintesis langsung menggunakan katalis, tetapi polimer hasil sintesis ini belum efektif, karena memiliki kemampuan interaksi dengan senyawa target yang rendah. Salah satu alternatif untuk meningkatkan sisi aktif adalah dengan cara polimerisasi menggunakan senyawa-senyawa diena, seperti divinil benzena (DVB), etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), dan dialil ftalat (DAF). Ikatan rangkap dua pada senyawa diena ini mempunyai sifat yang reaktif sehingga proses sintesis dapat dilakukan pada suhu kamar. Alternatif lainnya yaitu dengan cara polimerisasi menggunakan senyawa epoksida, seperti Bisfenol A diglisidil eter (BADGE). Polimerisasi menggunakan agen taut silang senmyawa epoksida ini dapat dilakukan dengan memanfaatkan sisi aktif polieugenol yaitu gugus hidroksi.

Pada penelitian ini telah dilakukan polimerisasi eugenol dengan senyawa diena (DVB, EGDMA dan DAF) dan senyawa epoksida, yakni BADGE. Polimer hasil sintesis digunakan sebagai senyawa pembawa untuk transpor fenol dengan metode PIM berbasis polimer dasar PVC dan DBE sebagai *plasticizer*.

5.1 Transpor Fenol Menggunakan Kopoli(Eugenol-DVB), co-EDVB sebagai Senyawa Pembawa dengan Metode PIM

Reaksi polimerisasi eugenol ataupun polieugenol dengan suatu agen taut silang (*crosslinking agent*) akan menyebabkan berat molekul hasil polimer menjadi besar, sehingga akan mempengaruhi kemampuan membran dalam interaksi dengan senyawa target. Polimer hasil sintesis ini akan memiliki berat molekul yang besar, sehingga akan memiliki sisi aktif (gugus –OH dan cincin benzena) lebih banyak. Peningkatan sisi aktif pada polimer hasil sintesis ini diharapkan dapat meningkatan kecepatan transpor sehingga proses transpor lebih cepat dan efisien. Tahap pertama dari penelitian ini adalah sintesis kopoli(Eugenol-DVB) atau co-EDVB menggunakan agen taut silang Divinil benzena (DVB).

5.1.1 Sintesis dan Karakterisasi co-EDVB

Sintesis polieugenol dan co-EDVB dalam penelitian ini menggunakan bahan dasar eugenol (164,2 g/mol) sebanyak 5,8216 g (0,0353 mol) dan katalis $BF_3O(C_2H_5)_2$ 1,0 mL. Berat divinil benzena (DVB, 130,19 g/mol) sebagai agen taut silang adalah 2, 6 dan 12% dari berat eugenol yang digunakan. Hasil sintesis dari keempat material tersebut berupa serbuk (Lampiran 38 C), lalu masing-masing hasil material hasil sintesis tersebut ditentukan rendemen, titik leleh dan kelarutannya dalam kloroform (Tabel 5.1).

Sintesis polieugenol merupakan sintesis tahap awal yang dilakukan, kemudian diikuti dengan turunan polieugenol yang lainnya. Material hasil sintesis yang didapatkan mempunyai warna yang hampir sama (Lampiran 38 C). Sintesis co-EDVB dilakukan dengan agen taut silang DVB dan asam boron triflouro dietil eter, $BF_3O(C_2H_5)_2$ sebagai katalis sedangkan sintesis polieugenol hanya menggunakan eugenol dan katalis boron triflouro dietil eter saja.

Sampel	Agen taut silang	Rendemen (%)	Warna	Titik leleh (°C)	Kelarutan dalam
	(Mol)				kloroform
Polieugenol	0	88,93	00	80,3-82,7	Larut
Polieugenol*	0	57,8	UC	85,0 - 87,0	Larut
Co-EDVB 2%	0,0009	74,16	С	88,4 - 95,7	Larut
Co-EDVB 6%	0.0027	71,21	С	89,0-102,0	Larut
Co-EDVB 129	6 0.0053	67,42	С	100,6 - 109,0	Larut

 Tabel 5.1 Rendemen dan sifat fisiko-kimia serbuk co-EDVB hasil sintesis

OC : Orange-kecoklatan C : coklat

*: Hasil penelitian La Harimu, 2010

Eugenol dan DVB, keduanya memiliki gugus alil di mana gugus ini berperan dalam reaksi polimerisasi. Sebagian besar monomer yang mempunyai ikatan rangkap C=C dapat mengalami polimerisasi radikal, tetapi monomer yang dapat mengalami polimerisasi kationik adalah monomer yang hanya memiliki gugus susbtitusi pelepas elektron saja (Stevens, 2001). Monomer eugenol memiliki ikatan rangkap C=C (gugus substitusi vinil) sehingga eugenol dapat mengalami polimerisasi radikal. Gugus vinil dari eugenol inilah yang mengalami reaksi adisi sehingga kopolimerisasi ini disebut kopolimerisasi adisi kationik.

Pada penelitian ini, semakin banyak jumlah DVB yang ditambahkan, maka semakin meningkatkan titik leleh dari co-EDVB yang dihasilkan (Tabel 5.1). Hal ini disebabkan rantai karbon yang terbentuk semakin panjang. Tabel 5.1 juga menunjukkan, bahwa kenaikan titik leleh berbanding lurus dengan penambahan jumlah DVB. Titik leleh yang semakin tinggi ini diduga karena berat molekul co-EDVB semakin meningkat, yaitu semakin banyaknya DVB yang ditambahkan. Hal ini didukung dengan hasil analisis elemental pada Tabel 5.2. Tabel 5.2 memperlihatkan bahwa persen atom karbon (C) mengalami peningkatan, hal ini menunjukkan bahwa berat molekul co-EDVB mengalami peningkatan seiring dengan penambahan berat DVB yang direaksikan dengan eugenol.

	Analisis elemental					
Sampel	Perhitungan*		Pengukuran			
	C (%)	H(%)	O(%)	C (%)	H (%)	O%
Polieugenol	73,17	7,33	19,50	71,36	7,06	21,58
Co-EDVB						
a. 2%	73,60	7,27	19,12	71,67	7,21	21,12
b. 6%	74,23	7,39	18,38	72,32	7,15	20,53
c. 12%	75,19	7,41	17,40	72,98	7,11	19,91

 Tabel 5.2. Hasil Analisis elemental serbuk co-EDVB

*) : Perhitungan dapat dilihat pada Lampiran 24

Berdasarkan analisis elemental pada co-EDVB terdapat kenaikan komposisi atom C dan penurunan komposisi atom H. Reaksi polimerisasi yang berulang membuat adanya penambahan jumlah atom C dan O. Kenaikan jumlah atom sejalan dengan reaksi taut silang membuat senyawa tersebut lebih meruah dan berat molekulnya bertambah. Berdasarkan data tersebut dapat disimpulkan telah terjadi reaksi polimerisasi yang menghasilkan senyawa baru.

Karakterisasi material hasil sintesis dilakukan dengan menggunakan FT-IR, H-NMR, SEM dan TG-DTA. Gambar 5.1 dan 5.2 adalah spektra FT-IR untuk eugenol, polieugenol dan co-EDVB 2, 6 dan 12%. Hasil spektra IR (Gambar 5.1) menunjukkan perbandingan eugenol dan co-EDVB 2%, terlihat bahwa eugenol memiliki gugus yang khas yaitu senyawa aromatis tersubtitusi 1,2,4 yang ditunjukkan pada serapan 817,82 cm⁻¹. Kemudian gugus tak jenuh (vinil, –CH=CH₂) terlihat pada pita serapan 995,27 cm⁻¹, dan serapan gugus alil (rentangan C=C) pada serapan 1636,5 cm⁻¹ yang diperkuat oleh pita serapan 650-900 cm⁻¹ (ke luar bidang C=C).



Gambar 5.1 Hasil spektra IR (a) eugenol, (b) Polieugenol, (c) co-EDVB 2%, (d) co-EDVB 6% dan (e) co-EDVB 12%

Gambar 5.1 memperlihatkan perbedaan yang jelas antara IR eugenol, polieugenol, co-EDVB 2, 6 dan 12% yang terbentuk. Hilangnya gugus alil C=C (1636,5 cm⁻¹) dan vinil –CH=CH2 (995,27 cm⁻¹) pada spektra polieugenol, co-EDVB 2, 6 dan 12% memberikan informasi bahwa polimerisasi telah berhasil dilakukan. Selain itu juga terdapatnya serapan pada 2931,8 cm⁻¹ pada co-EDVB yang terbentuk menunjukkan adanya CHsp³. Adanya gugus –OH pada spektra polieugenol, co-EDVB 2, 6 dan 12% ditunjukkan pada serapan 3510,42 cm⁻¹ dan gugus C=C aromatik benzena ditunjukkan pada serapan 1604,77 cm⁻¹.

Spektra polieugenol dan ketiga co-EDVB pada Gambar 5.1 mempunyai pola yang sama. Hal ini karena tidak adanya gugus baru yang muncul atau hilang dari keempat senyawa tersebut, sehingga gugus fungsi polieugenol dan co-EDVB 2, 6 dan 12% dapat dikatakan sama. Banyaknya gugus yang identik pada polimer akan terekam pada spektroskopi inframerah dan mengubah kuat relatif pita absorpsinya, sehingga spektra tersebut hanya berbeda pada intensitas (luas area) puncak dan adanya pergeseran panjang gelombang (Tabel 5.3).

Gugus CHsp³ (2870,08 cm⁻¹ – 2931,80 cm⁻¹) pada co-EDVB 2%, mempunyai luas area relatif kecil (103,54) dibandingkan pada co-EDVB 6 dan 12% (masing-masing adalah 116,01 dan 121,39). Co-EDVB) 6% dan 12% mengalami kenaikan berat molekul (–CH₃ semakin banyak) sehingga efek gabungan dari absorpsi CHsp³ ini akan menghasilkan luas area yang lebih besar. Spektra tersebut ditandai dengan berubahnya puncak atau bergesernya serapan, adanya perubahan luas area pada spektra IR co-EDVB menunjukkan adanya perbedaan di antara ketiga co-EDVB tersebut dalam hal berat molekulnya.

	Luas absorbsi				
Co-EDVB	–OH	CHsp ³	C=C aromatik	C–O–C Eter	
		2931,80 cm ⁻¹			
	3448,72	2870,08 cm ⁻¹	1604,77	1033,85	
	cm ⁻¹		cm^{-1}	cm^{-1}	
0%	211,52	102,25	43,37	79,55	
2%	205,59	103,54	69,38	71,65	
6%	244,34	116,01	74,85	101,74	
12%	231,40	121,39	60,05	77,06	

Table 5.3. Perbandingan luas absorbsi co-EDVB untuk puncak -OH, C–H, C=C dan C–O–C



Gambar 5.2 Morfologi hasil SEM dari serbuk (a) polieugenol, co-EDVB (b) 6%, 250x, (c) 12%, 250x, (d) 6%, 1500x, (e) 12%, 1500x

Karakterisasi morfologi serbuk polieugenol dan turunannya yang terbentuk selanjutnya dianalisis menggunakan SEM seperti yang tersaji pada Gambar 5.2. Hasil SEM pada Gambar 5.2 menunjukkan bahwa serbuk polieugenol dan turunannya memiliki pola morfologi yang sama dan hampir seragam. Bentuk morfologi pada kedua polimer tersebut terlihat saling lepas antara satu partikel dengan partikel yang lainnya. Perbesaran 1500x pada co-EDVB 6 dan 12% (Gambar 5.2d dan 5.2e) juga memperlihatkan pola yang sama dan seragam, yaitu terlihat bongkahan serbuk yang saling lepas satu dengan lainnya. Berdasarkan hal tersebut maka dapat disimpulkan bahwa serbuk polieugenol dan serbuk co-EDVB 6% mempunyai bentuk dan pola yang sama.

Selanjutnya, sampel dilakukan analisis *Thermogravimetric Analysis* (TGA). Termogravimetri adalah teknik untuk mengukur perubahan berat dari suatu senyawa sebagai fungsi dari temperatur. Hasilnya berupa rekaman diagram yang kontinyu reaksi dekomposisi satu tahap yang skematik. Pengurangan massa (dekomposisi) polimer disebabkan adanya proses termokimia. Penjelasan proses termokimia diperoleh dari data hasil *Differential Thermal Analysis* (DTA). DTA merupakan teknik pengukuran perbedaan temperatur antara sampel dan material referensi.

Termogravimetri dilakukan terhadap polieugenol dan co-EDVB pada interval suhu antara 30 – 900 °C pada kecepatan pemanasan 10 °C/menit. Pada saat proses pemanasan baru berjalan, sampel akan mengalami penyesuaian dengan kondisi panas yang ada pada alat. Batas temperatur yang menunjukkan suatu keadaan di mana sampel dalam berat yang konstan disebut dengan *under shooting*. Ehrenstein *et al.* (2004) mendefinisikan bahwa *under shooting* adalah suatu keadaan di mana sampel mengalami berat konstan dalam interval beberapa derajat celsius (biasanya di bawah 50 °C) sampai sampel mengalami dekomposisi berat secara kontinyu.

Dekomposisi co-EDVB 6% yakni pada kurva TGA terlihat adanya perubahan berat yang terjadi pada interval temperatur 35,6 – 541 °C. Perubahan berat ini juga ditunjukkan pada DTA sebagai proses eksotermik (Gambar 5.3). Berdasarkan Gambar 5.3 terlihat bahwa terjadi tiga proses utama penurunan berat. Perubahan berat pertama terjadi pada interval temperatur 35,6 – 350 °C. Perubahan berat ini diduga berhubungan dengan dehidrasi sampel yaitu pelepasan air (penguapan) yang terkandung di dalam sampel. Banyaknya gugus hidroksi yang terdapat dalam co-EDVB 6% membuat penurunan berat pada proses ini cukup tinggi yaitu sebesar 20%.



Gambar 5.3 Kurva DTA dan TGA co-EDVB 6%

Perubahan berat kedua yang terdeteksi pada kurva DTA sebesar 44% yang terjadi pada interval 350 – 497 °C tetapi hampir tidak memiliki padanan jejak pada TGA. Proses penurunan berat pada step kedua ini terjadi pada suhu yang cukup tinggi dengan interval suhu yang cukup panjang yaitu sekitar 350 – 497 °C. Hal ini diduga karena pemutusan ikatan-ikatan benzena yang banyak terdapat pada struktur polimer. Reaksi eksotermik yang ditunjukkan oleh kurva DTA ini diduga karena pelepasan panas terutama oleh proses pemutusan/depolimerisasi cincin-cincin benzena, sehingga suhu dan waktu yang dibutuhkan untuk menyelesaikan proses ini cukup panjang. Terakhir, perubahan berat ketiga sebesar 25,6% terjadi pada interval temperatur 497 – 541 °C yang diduga oleh hilangnya CO₂–CH–CH₃, dan OCH₃.

Hal yang sama terjadi juga pada polieugenol yang memiliki pola penurunan berat hampir sama dengan co-EDVB 6% tetapi memiliki pola kurva DTA sedikit berbeda berbeda seperti yang terlihat pada Gambar 5.4. Dekomposisi polieugenol yang terlihat pada kurva TGA menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan berat pada interval temperatur 33 - 529 °C yang juga ditunjukkan pada DTA sebagai proses eksotermik. Berdasarkan data yang diperoleh, bahwa perubahan berat secara kontinyu dimulai pada temperatur 33,7 °C. Gambar 5.4 menunjukkan bahwa terdapat tiga proses utama penurunan berat. Pertama, perubahan berat pada polieugenol sebesar 20,5% yang terjadi pada interval temperatur 35,6 - 350 °C diduga berhubungan dengan dehidrasi sampel (pelepasan molekul air) yang terkandung di dalam sampel.



Gambar 5.4 Kurva DTA dan TGA polieugenol

Perubahan berat kedua sebesar 49,1% yang terdeteksi pada DTA pada interval 350 - 497 °C diduga karena pelepasan panas (eksotermik) terutama oleh proses pemutusan/depolimerisasi cincin-cincin benzena yang banyak terdapat pada rantai polimer tersebut. Step ketiga terjadi perubahan berat sebesar 19,1% terjadi pada interval temperatur 350-529 °C. Perubahan berat ini diduga karena hilangnya CO dan OCH₃.

Pada akhir proses terlihat masih terdapat sisa senyawa pada co-EDVB 6% sebesar 9,8% dan pada polieugenol 11,3%. Sisa ini diduga berasal dari berat sejumlah abu sebagai sisa pembakaran karbon-karbon organik. Hasil ini sesuai dengan data yang didapat oleh penelitian Miranda *et al.* (2006).

Secara umum, semua sampel mengalami proses eliminasi H_2O atau pembebasan air. Temperatur eliminasi H_2O untuk sampel pada kedua polimer tersebut berkisar antara 35,6 – 350 °C untuk co-EDVB 6% dan 33,7 – 350 °C untuk polieugenol. Rata-rata berat yang hilang untuk co-EDVB 6% dan

polieugenol adalah 20,54% dan 20,51%. Penurunan berat step kedua pada polieugenol lebih tinggi (44%) dibandingkan co-EDVB 6% (49%), tetapi penurunan berat step ketiga co-EDVB 6% (25,6%) lebih tinggi dibandingkan polieugenol (19,1%). Selain itu, ada perbedaaan temperatur di mana sampel mengalami penurunan berat sebesar 5%, 20%, 50% dan penurunan berat maksimal sebagaimana yang telah dilakukan oleh Koz *et al.* (2008) (Tabel 5.4). Berdasarkan perbedaan-perbedaan tersebut dapat disimpulkan bahwa telah terjadi taut silang antara eugenol dengan divinil benzena.

 $\label{eq:table} \begin{array}{l} \mbox{Tabel 5.4 Temperatur saat dekomposisi sampel co-EDVB 6\% dan \\ polieugenol T_{50} pada $T_{5\%}$, $T_{20\%}$, $\%$ dan T_{maks} \end{array}$

Sampal	T _{5%}	T _{20%}	T _{50%}	T _{maks}
Samper	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Polieugenol	222,0	344,8	457,4	529,2
Co-EDVB 6%	222,3	346,3	468,7	540,9



Gambar 5.5 Spektra ¹H-NMR polieugenol

Analisis lebih lanjut terhadap keberhasilan sintesis co-EDVB adalah dengan spektrometer ¹H-NMR 500 MHz (pelarut CDCl₃) kemudian dibandingkan dengan polieugenol. Analisis spektra ¹H-NMR terhadap polieugenol memberikan serapan pada beberapa daerah, yaitu pergeseran kimia pada 6,59 – 6,79 ppm adalah proton 3H dari benzena, kemudian pergeseran 2H dari –CH₂ muncul pada

2,18 – 2,19 serta munculnya puncak multiplet pada pergeseran 0,8 – 1,5 merupakan karakteristik dari gugus metil – CH_3 yang merupakan tulang punggung polimer (Gambar 5.5). Analisis ¹H-NMR selengkapnya seperti terlihat pada Tabel 5.5.

Puncak	Pergeseran kimia	Kenampakan	Jumlah dan
	δ (ppm)		kedudukan atom H
А	6,59 - 6,79	Multiplet	3 H dari benzena
В	5,44 - 5,55	Multiplet	1H dari –OH
С	3,79 - 3,98	Singlet	3H dari –OCH ₃
D	2,5 - 3,0	doblet	2H dari –CH ₂
E	0,8 - 1,7	Multiplet	3H dari –CH ₃

Tabel 5.5 Analisis spektra ¹H-NMR polieugenol



Gambar 5.6 Spektra ¹H-NMR co-EDVB 6%

Analisis spektra ¹H-NMR kemudian dilakukan terhadap co-EDVB 6% (Gambar 5.6) memberikan 5 kelompok sinyal yang berbeda. Sama halnya seperti pada senyawa polieugenol tetapi pada senyawa ini puncak d hampir tidak terlihat karena puncak tersebut mungkin tertutup dengan bertambahnya DVB 6%. Gambar 5.6 memperlihatkan serapan pada beberapa daerah pergeseran, yaitu pergeseran kimia pada 6,59 – 6,79 adalah proton 3H dari benzena, pergeseran kimia pada 5,49 – 5,55 adalah proton 1H dari –OH. Serapan pada 3,79 – 3,85 adalah proton 3H dari –OCH₃, serta puncak multiplet pada 0,8 – 1,5 yang muncul merupakan karakteristik dari gugus metil –CH₃ yang merupakan tulang punggung

polimer. Spektra co-EDVB 6% jika dibandingkan dengan spektra polieugenol (Gambar 5.5), terlihat bahwa ada peningkatan luas puncak –OH, dan puncak benzena. Demikian pula dengan puncak dari metoksi. Hasil integrasi kedua spektra dapat dilihat pada Gambar 5.7.



Gambar 5.7 Hasil integrasi pada spektra H-NMR (a) polieugenol dan (b) co-EDVB 12%

Hasil integrasi dapat menunjukkan luas relatif di bawah puncak-puncak dalam spektrum. Gambar 5.8 memperlihatkan bahwa perbandingan puncak antara benzena dan metoksi pada polieugenol adalah 1:2,5, sedangkan pada co-EDVB 12% perbandingan puncak antara benzena:metoksi adalah 1:3,75. Hal ini karena hasil polimerisasi menggunakan DVB akan menambah panjang rantai polimer sehingga cincin benzena dan gugus aktif –OH juga akan bertambah.

Analisis ¹H-NMR selanjutnya dilakukan terhadap co-EDVB 2, 6 dan 12% untuk membandingkan ke tiga co-EDVB tersebut seperti terlihat pada Gambar 5.8. Adanya pergeseran kimia pada beberapa puncak spektra pada Gambar 5.8 mengindikasikan telah terjadi penambahan gugus, hal ini terlihat sangat jelas pada

puncak metoksi –OCH₃. Hal ini karena adanya efek induksi, yakni geseran dalam rapatan elektron ke arah suatu unsur yang elektronegatif. Atom O mengemban muatan negatif parsial sedangkan atom C mengemban muatan positif parsial.



Gambar 5.8 H-NMR, co-DVB (a) 2% (b) 6% dan (c) 12%

Akibat efek penarikan elektron oleh O maka disekitar O rapatan elektron membesar dan disikitar tiap atom H rapat elektron mengecil, sehingga protonproton –OCH₃ menjadi tidak terperisai. Semakin panjang rantai polimer, maka – OCH₃ yang terbentuk semakin banyak, akibatnya akan menyerap dibawah medan atau semakin ke kiri. Geseran kimia –OCH₃ pada co-EDVB 2% hanya mencapai 3,773 ppm, sedangkan pada co-EDVB 12% bisa mencapai hingga 3,785 ppm.

Semua puncak pada spektra tersebut terlihat adanya peningkatan dari co-EDVB 2% hingga co-EDVB 12%. Puncak-puncak pada Gambar 5.11 jika diukur dengan mistar akan didapatkan perbandingan puncak benzena, hidroksi dan metoksi pada co-EDVB 2, 6 dan 12% berturut-turut 3,2:7,3:10,1 (benzena), 2,2:5,2:7,1 (hidroksi) dan 7,1:15,5:21,7 (metoksi), sehingga jika dibagi dengan angka terkecil akan didapatkan perbandingan co-EDVB2%:co-EDVB 6%:co-EDVB12% adalah 1:2:3. Hal ini memberikan informasi bahwa, penambahan DVB sebagai agen taut silang memberikan dampak kepada panjang polimer yang terbentuk, yakni rantai polimer co-EDVB semakin panjang atau semakin bertambah. Luas area di bawah puncak menunjukkan adanya penambahan rantai dan luas puncak tersebut proporsional menurut banyaknya jumlah agen taut silang yang ditambahkan, sehingga dengan penambahan proton mengakibatkan luas puncak tersebut bertambah.

5.2.1 Studi transpor fenol menggunakan membran co-EDVB

Efek pH pada fasa sumber

Kondisi pH fasa sumber berpengaruh terhadap transpor fenol dalam penelitian ini. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada pH 3,5 fenol yang tertranspor pada fasa penerima mencapai 24,7%, dan pada pH 4,5 mengalami kenaikan menjadi 28,1% (Gambar 5.10). Kondisi pH 4,5 merupakan pH optimum dengan persentase fenol tertranspor paling besar. Hal ini karena pada pH 4,5 fenol berada pada fasa molekular (Paulo *et al.*, 2003) sehingga memungkinkan terjadinya ikatan hidrogen dan interaksi π - π lebih banyak daripada ion fenolat. Peneliti lain (Venkateswaran dan Palanivelu, 2005) menyebutkan bahwa pH asam merupakan pH yang tepat untuk menjaga agar fenol tetap dalam bentuk molekulnya. Selain itu, pada keadaan pH asam, daya dorong yang diakibatkan karena perbedaan pH pada fasa sumber dan fasa penerima sangat besar, sehingga proses transpor fenol semakin meningkat. Fenol yang tertranspor pada pH 5,5 – 8 cenderung mengalami penurunan yaitu, pada pH 8 terlihat bahwa persentase fenol yang tertranspor (% fenol FP) mencapai 22,2%.

Menurut Le *et al.* (2002), keadaan fenol pada fasa sumber dan reaksi fenol dengan NaOH pada fasa penerima mengakibatkan anion fenolat tidak dapat kembali ke membran (*hidrofobik*) maupun ke fasa sumber. Transpor pada membran dapat terjadi apabila komponen fenolik berada pada keadaan tidak terdisosiasi (fasa sumber) dan sebagai ion fenolat (fasa penerima). Kondisi keasaman pada fasa sumber berpengaruh terhadap proses transpor fenol. Zidi *et* *al.* (2010) mempelajari pengaruh pH terhadap transpor fenol dengan 6 variasi pH, yaitu pH 1 - 9,6. Zidi *et al.* (2010) menyatakan, bahwa pH 2 adalah pH optimum yang diperoleh untuk memisahkan fenol 200 ppm menggunakan polimer pendukung Accurel dan senyawa pembawa tributil posfat dengan fasa penerima NaOH 1 M.



Gambar 5.10 Pengaruh pH fenol terhadap persentase transpor fenol pada membran co-EDVB 6% (FS : Fasa sumber, FP : fasa penerima FM : fasa membran)

Efek konsentrasi fasa penerima

Variabel lain yang harus diperhatikan juga adalah konsentrasi fasa penerima. Konsentrasi fasa penerima (NaOH) mempengaruhi transpor fenol. Hal ini ditunjukkan pada Gambar 5.11. Gambar ini memperlihatkan bahwa meningkatnya konsentrasi NaOH akan meningkatkan persen fenol yang tertranspor. Konsentrasi 0,25 M merupakan konsentrasi optimum fenol dapat tertranspor yaitu sebesar 20,0%. Hal ini karena pada konsentrasi 0,25 M lebih pekat dan memiliki sifat basa yang kuat sehingga proses pelepasan ion fenolat pada antar muka fasa membran lebih cepat. Sebaliknya kepekatan konsentrasi ini tidak berlaku pada konsentrasi 0,5 M, karena pada konsentrasi ini transpor fenol mengalami penurunan menjadi 16,9%. Hal ini dimungkinkan karena sisi aktif pada membran mengalami *leaching* (larut) ke fasa penerima, akibatnya membran memiliki sisi aktif yang terbatas

(berkurang) sehingga tidak dapat mentranspor fenol. Larutnya sisi aktif pada membran didukung dengan berkurangnya puncak –OH pada spektra IR (Gambar 5.15).



Gambar 5.11 Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap persentase transpor fenol pada membran co-EDVB 6% (FS : Fasa sumber, FP : fasa penerima FM : fasa membran)

Venkateswaran and Palanivelu (2006) menggunakan NaOH 0,2 M sebagai konsentrasi NaOH optimum dalam transpor fenol dengan membran SLM sedangkan Zidi *et al.* (2010) mendapatkan konsentrasi NaOH 1 M sebagai konsentrasi optimum dalam memisahkan 200 ppm fenol menggunakan senyawa pembawa tributil posfat. Berdasarkan hasil penelitian dan pendapat kedua peneliti tersebut dapat disimpulkan bahwa besarnya konsentrasi fasa penerima tergantung pada komponen penyusun membran PIM yang digunakan.

Efek ketebalan membran.

Variasi berat komponen-komponen pembentuk membran menyebabkan ketebalan membran menjadi bervariasi. Transpor fenol dipengaruhi oleh ketebalan membran, hal ini diperlihatkan pada gambar 5.12. Gambar 5.12 tersebut menunjukkan bahwa semakin tebal membran akan menurunkan persen transpor fenol pada fasa penerima. Membran T_{27} merupakan membran dengan berat total komponennya sebesar 0,27 g (Tebal membran : 0,25 mm), membran T_{54}
merupakan membran dengan berat total komponennya sebesar 0,54 g (Tebal membran : 0,350 mm) dan membran T_{108} merupakan membran dengan berat total komponennya sebesar 1,08 g (Tebal membran : 0,860 mm). Data perbandingan ketebalan membran dapat dilihat pada Lampiran 35.



Gambar 5.12 Pengaruh ketebalan membran terhadap persentase transpor fenol pada membran co-EDVB 6% (FS : Fasa sumber, FP : fasa penerima FM : fasa membran)

Membran T_{108} merupakan membran yang paling tebal (0,860 mm) menghasilkan persen transpor fenol pada fasa penerima 21,7%, sedangkan membran yang T_{27} memiliki persen transpor fenol pada fasa penerima sebesar 44,2%. Membran yang T_{27} memiliki *plasticizer* (DBE) lebih rendah dibandingkan membran T_{54} dan membran T_{108} . Semakin sedikit *plasticizer* yang digunakan akan menurunkan viskositas dari membran. Maknanya bahwa, jumlah *plasticizer* yang kecil akan memiliki kekentalan yang rendah dan sebaliknya meningkatnya *plasticizer* akan meningkatkan kekentalan (Nghiem *et al.*, 2006)

Plasticizer pada membran berfungsi untuk membentuk atau memadatkan membran. Membran T_{27} pada penelitian ini memiliki konsentrasi *platisizer* yang paling rendah daripada membran yang lain, sehingga transpor fenol pada membran T_{27} lebih besar daripada membran yang lain. Kemungkinan pada membran T_{108} , interaksi antara fenol dengan senyawa pembawa terhalang oleh

plasticizer sehingga transpor fenol dari fasa sumber ke membran menjadi sedikit. Persentase transpor akan menurun seiring dengan meningkatnya viskositas *plasticizer* (Kozlowski and Walkowiak, 2004).

Efek waktu transpor

Waktu yang diperlukan fenol untuk melewati suatu membran merupakan salah satu variabel yang harus diperhatikan. Hal tersebut dapat menunjukkan kapasitas suatu membran terhadap proses transpor fenol. Untuk mengetahui pengaruh waktu transpor dalam transpor fenol melewati membran, dilakukan transpor dengan variasi waktu selama 6, 10, 24, 48 dan 72 jam. Transpor fenol pada variasi waktu ini dilakukan dengan keadaan pH fasa sumber (fenol), konsentrasi fasa penerima (NaOH) dan ketebalan membran dalam keadaan optimum.



Gambar 5.13 Pengaruh waktu transpor terhadap persentase transpor fenol pada pada membran co-EDVB 6% (FS: Fasa sumber, FP: fasa penerima)

Gambar 5.13 menunjukkan bahwa konsentrasi fenol pada fasa penerima bertambah seiring dengan bertambahnya waktu. Hal ini disebabkan karena semakin lama waktu transpor, maka semakin lama pula waktu kontak antara fenol, membran dan NaOH yang mengakibatkan semakin lama interaksi antara fenol dan membran seiring dengan semakin cepatnya pelepasan ion fenolat ke fasa fasa penerima. Fenol dapat tertranspor secara optimum pada waktu 48 jam, yaitu sebesar 70%, sedangkan pada waktu 72 jam fenol yang tertranspor mengalami kenaikan yaitu sebesar 0,28%. Penambahan yang tidak signifikan ini karena pada fasa penerima ion Na⁺ pada NaOH telah banyak atau jenuh mengikat ion fenolat, sehingga tidak mampu lagi untuk mengikat ion fenolat dalam jumlah yang lebih banyak lagi.

Konsentrasi fenol pada fasa sumber (%FS) mengalami penurunan seiring dengan bertambahnya waktu kontak fenol dengan membran. Hal ini sesuai dengan kinetika reaksi orde 1 yang menyatakan bahwa konsentrasi reaktan turun secara eksponensial terhadap waktu t.

Efek konsentrasi DVB

Banyaknya konsentrasi DVB dalam co-EDVB memberikan pengaruh terhadap efektivitas komposisi membran yang dihasilkan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa, konsentrasi DVB dalam membran berpengaruh terhadap transpor fenol. Hal ini dapat ditunjukkan oleh Gambar 5.14.



Gambar 5.14 Pengaruh konsentrasi DVB dalam membran co-EDVB terhadap persentase transpor fenol (FS : Fasa sumber, FP : fasa penerima FM : fasa membran)

Gambar 5.14 menunjukkan bahwa dengan bertambahnya konsentrasi DVB pada membran akan meningkatkan persen transpor fenol pada fasa penerima. Bertambahnya konsentrasi DVB akan meningkatkan persen fenol FP yang merupakan persen konsentrasi fenol yang telah tertranspor ke fasa penerima, sedangkan persen fenol FS merupakan persen konsentrasi fenol yang masih tersisa pada fasa sumber dan persen fenol FM adalah persen fenol yang terikat atau terdapat pada fasa membran. Persen konsentrasi fenol yang telah tertranspor ke fasa penerima pada co-EDVB 12% memiliki nilai paling besar yaitu 75,6%. Hal ini disebabkan karena jumlah DVB yang semakin besar akan menambah jumlah cincin benzena yang terbentuk. Jumlah cincin benzena yang semakin besar mengakibatkan bertambahnya ikatan hidrogen dan interaksi $\pi - \pi$ yang terbentuk antara fenol dan co-EDVB, sehingga semakin banyak ikatan hidrogen dan interaksi $\pi - \pi$ akan meningkatkan transpor fenol ke fasa penerima.

Persentase konsentrasi fenol pada co-EDVB 0% atau polieugenol yang telah tertranspor ke fasa penerima paling kecil. Hal ini disebabkan senyawa pembawa pada membran belum mengalami kopolimerisasi dengan DVB dan jumlah gugus aktif pada polieugenol lebih sedikit. Interaksi gugus aktif dengan fenol sedikit sehingga persentase fenol yang mengalami transpor ke fasa penerima juga kecil. Hal ini dapat terjadi karena hasil polimerisasi tanpa menggunakan DVB akan memiliki panjang rantai polimer relatif lebih pendek (BM lebih kecil) sehingga cincin benzena dan gugus aktif -OH juga lebih sedikit atau rendah. Penjelasan ini juga didukung dengan hasil H-NMR (Gambar 5.8) di mana perbandingan puncak antara benzena:metoksi pada spektra co-EDVB 12% relatif lebih tinggi dibandingkan polieugenol, demikian juga puncak –OH-Benzena co-EDVB 12% terhadap polieugenol. Tabel 5.3 juga memperkuat argumentasi ini, di mana puncak -OH co-EDVB 12% pada spektra IR mempunyai luas 17% lebih tinggi absorbsinya dibandingkan polieugenol. Konsentrasi fenol pada fasa sumber, relatif mengalami penurunan seiring dengan bertambahnya persentase jumlah DVB. Fasa sumber co-EDVB 0% atau polieugenol sebesar 25,6% dan menurun pada co-EDVB 12% sebesar 18,6%. Interaksi fenol dengan membran yang memiliki persentase DVB cukup tinggi mengakibatkan fenol cepat mengalami

transpor ke fasa penerima. Hal ini disebabkan karena semakin banyak DVB yang digunakan untuk kopolimerisasi maka akan semakin meningkatkan ikatan $\pi - \pi$ antara fenol dan co-EDVB pada membran.



Gambar 5.15 Hasil spektra IR membran co-EDVB (a) co-EDVB 2% (b) co-EDVB 6, (c) polieugenol dan (d) co-EDVB 12% setelah transpor 24 jam

Gambar 5.15 dapat memberikan informasi bahwa sisi aktif –OH pada polieugenol, co-EDVB 2 dan 6% sudah tidak terlihat lagi dibandingkan co-EDVB 12%. Oleh karena itulah, mengapa persentase transpor pada co-EDVB 12% lebih tinggi dibandingkan ketiga membran lainnya, sehingga dapat dikatakan bahwa membran co-EDVB 12% relatif lebih stabil dibandingkan ketiga membran lainnya.

Kinetika reaksi, Permeabilitas dan Laju transpor

Transpor fenol melalui membran terjadi melalui mekanisme transpor akibat gradien konsentrasi fenol pada fasa sumber dan fasa penerima. Transpor balik fenol ke fasa membran dicegah dengan menambahkan *stripping agent*, NaOH ke dalam fasa penerima. *Stripping agent* bekerja mengkonversi fenol menjadi senyawa turunannya, yaitu natrium fenolat dan menjebak senyawa tersebut dalam fasa penerima sehingga tidak kembali ke fasa membran (Zhang *et al.*, 2001). Berdasarkan asumsi yang dikemukakan oleh Nghiem *et al.* (2006) maka pengurangan konsentrasi fenol pada fasa sumber dapat ditulis oleh persamaan 3.9 - 3.12 sedangkan P_s merupakan koefisien permeabilitas yang dapat digunakan untuk karakterisasi efisiensi transpor PIM yang dihitung berdasarkan persamaan 3.13.



Gambar 5.16 Kinetika transpor fenol untuk membran co-EDVB 12%

Pada penelitian ini telah dilakukan penentuan orde reaksi untuk proses transfer massa fenol melalui membran. Proses transpor fenol diawali dengan difusi fenol pada fasa sumber melewati fasa membran dan akhirnya fenol terdifusi di fasa penerima. Penentuan orde reaksi didapatkan dari kurva linier saat persamaan kinetika tersebut dimodelkan sebagai persamaan laju reaksi orde dengan nilai R^2 mendekati satu. Hasil perhitungan didapatkan bahwa nilai R^2 yang mendekati satu adalah kurva orde satu yaitu 0,986, sedangkan kurva orde dua dan orde tiga, nilai R^2 lebih rendah dari 0,986. Kurva orde dua yang diplotkan didapatkan nilai R^2 sebesar 0,79 dan kurva orde tiga yang diplotkan didapatkan nilai R^2 sebesar 0,65. Kesimpulannya, orde yang paling tepat untuk menggambarkan kinetika transpor fenol dalam penelitian ini adalah orde satu. Kurva hubungan antara ln C_s dan C_s^0 yang didapatkan dari data variasi waktu dari 0 jam hingga waktu optimum, yaitu 48 jam, ditunjukkan pada Gambar 5.16.

Konsentrasi fenol pada fasa sumber mengalami penurunan seiring dengan bertambahnya waktu kontak fenol dengan membran. Hal ini sesuai dengan kinetika reaksi orde 1 yang menyatakan bahwa konsentrasi reaktan turun secara eksponensial terhadap t. Kinetika orde 1 pada proses transpor fenol ini mengahasilkan harga R² sebesar 0,986 pada grafik ln C_s/C_s^0 vs t dan harga koefisien transfer massa (k) sebesar 1,02×10⁻⁵ m/s. Koefisien permeabilitas (P_s) dapat dihitung dengan persamaan 3.13. Permeabilitas PIM pada fasa sumber (antarmuka) sebesar 8,5×10⁻⁶ m/s dan fluks (J) di fasa sumber pada waktu optimum 48 jam sebesar 2,487×10⁻⁴ g/m²s.

5.2 Evaluasi membran yang mengandung co-EDVB sebagai senyawa senyawa pembawa untuk transpor fenol dengan metode PIM

Metode PIM merupakan salah satu metode membran cair yang mampu meningkatkan kestabilan karena dua hal, yaitu adanya polimer dasar (misalnya *polyvinyl chloride*-PVC) yang diharapkan dapat mengatasi kebocoran senyawa pembawa, dan *plasticizer* yang berfungsi membuat sistem membran lebih stabil (Dzygiel dan Wieczorek, 2010). Telah diakui bahwa PIM memiliki stabilitas yang baik karena tingkat kebocoran senyawa pembawa pada saat proses transpor sangat kecil (rendah) dibandingkan dengan membran cair jenis lain yaitu SLM (Nghiem *et al.*, 2006).

Evaluasi membran pada penelitian ini, ditentukan dengan hilangnya komponen pada membran, yakni ditentukan dengan metode penimbangan. Jumlah hilangnya membran cair diperoleh dengan menimbang membran sebelum transpor dengan menggunakan neraca analitik. Setelah percobaan berhenti pada waktu yang telah ditentukan, berat total membran ditimbang kembali menggunakan neraca analitik. Jumlah ML *loss* yang tersisa dalam membran ditentukan dari berat membran yang hilang dan dalam kondisi membran yang kering (Zheng *et al.*, 2009 dan Zha *et al.*, 1995).

Parameter transpor yang dievaluasi adalah variasi konsentrasi *plasticizer*, pengaruh pengadukan, pengaruh garam NaNO₃, pemakaian berulang dan umur membran. Penentuan umur dari membran PIM dilakukan mirip seperti pengukuran ML *loss*, yaitu dengan menempatkan sebuah pH meter pada kedua *chamber* fasa sumber dan fasa penerima dan mencatat nilai pH pada waktu tertentu, kemudian pada saat nilai pH tidak berubah secara signifikan maka pemerikasaan hanya dilakukan secara periodik. Sebuah membran PIM dianggap "*failed*" atau bocor ketika pH pada fasa sumber mendekati atau sudah mencapai pH 9 maka proses dihentikan dan itulah yang dicatat sebagai umur membran.

Pada teknik membran cair, senyawa pembawa (*carrier*) sebagai fasilitator yang terdapat pada fasa membran memainkan peranan penting dan merupakan hal penentu dalam kinerja pemisahan. Proses transpor fenol diawali dengan difusi fenol pada fasa sumber melewati pembatas *layer* (lapisan), kemudian terjadi penyerapan fenol pada fasa antarmuka sumber-membran. Fenol tertranspor di fasa membran dan melewati fasa membran kemudian terjadi desorpsi pada fasa antarmuka membran-penerima, akhirnya fenol terdifusi kembali pada fasa penerima.

Membran yang digunakan pada proses transpor fenol dimungkinkan akan *leaching* atau kehilangan (*loss*) beberapa komponen penyusun membran tersebut. Menurut teori *Progressive Wetting Mechanisms* (Zha *et al.*, 1995) selama terjadi proses transpor, dengan bertambahnya waktu, maka akan menurunkan tegangan antar muka dan sudut kontak, hal ini disebabkan karena adanya kontaminasi dari antarmuka membran dan larutan berair, serta peruraian agen pengkhelat serta faktor lainnya. Ketika tegangan antar muka menurun pada tingkat tertentu, maka akan terbentuk emulsifikasi secara tiba-tiba. Hal inilah yang menyebabkan terjadinya *loss* pada komponen penyusun membran yang berdekatan dengan larutan fasa sumber atau penerima. Berdasarkan mekanisme ini, maka kebocoran membran cair tersebut. Komponen membran yang hilang bisa berasal dari DBE, PVC atau senyawa pembawa.





Gambar 5.17 memberikan ilustrasi beberapa komponen membran yang akan lepas atau meninggalkan pori-pori membran. Terdapatnya komponen membran yang hilang dibuktikan dengan selisih berat membran sebelum dan sesudah transpor. Hilangnya komponen membran ini disebut dengan *membrane liquid* (ML) *loss*. Persentase ML *loss* digunakan sebagai parameter ketahanan, kekuatan dan *umur* dari suatu membran. Ketahanan dan kekuatan membran dapat diidentikan dengan kesanggupan membran tersebut untuk menahan kebocoran dan kekuatan membran juga dapat dilihat dari nilai kuat tarik membran yang dihasilkan.



Gambar 5.18 ML loss dengan perbedaan berat DVB yang digunakan

Beberapa peneliti telah melaporkan bahwa hilangnya komponenkomponen penyusun membran merupakan salah satu alasan utama ketidakstabilan pada proses transpor menggunakan membran cair (Zhang *et al.*, 2001 dan Zheng *et al.*, 2009). Pengaruh kelarutan pada stabilitas PIM dalam sistem ini ditunjukkan pada Gambar 5.18. Gambar 5.18 tersebut menunjukkan ML *loss* pada variasi jumlah agen taut silang 2, 6 dan 12%. ML *loss* menurun dari 2 ke 12% dengan bertambahnya jumlah agen taut silang. Hal ini menunjukkan bahwa membran yang tersusun dari senyawa senyawa pembawa co-DVB 12% adalah membran yang paling stabil karena dapat menahan komponen membran. ML *loss* yang kecil menunjukkan bahwa membran memiliki ketahanan yang tinggi dan stabil. Hasil yang sama juga diperoleh oleh penelitian sebelumnya (Fontas *et al.*, 2005 dan Zaghbani *et al.*, 2007) yang melaporkan bahwa bukan hanya parameter fisik,

tetapi juga keduanya yakni komposisi kimia dan parameter fisik akan mempengaruhi efisiensi transpor melalui sistem LM ini. Kestabilan ini juga berhubungan dengan nilai kuat tarik yang dimiliki oleh membran tersebut.

5.2.1 Kuat tarik dan Spektra IR membran co-EDVB

Plasticizer yang digunakan dalam pada penelitian ini memainkan peran ganda pada membran, yaitu (1) sebagai pembentuk matriks polimer, sehingga meningkatkan kelembutan, fleksibilitas dan kekuatan mekanik membran dan (2) pelarut untuk ekstraktan dalam membran matriks (Sodaye *et al.*, 2007). Membran PIM yang dihasilkan pada penelitian ini berbentuk bulat dengan diameter 4,5 cm.

Karakterisasi kuat tarik membran sebelum dan setelah transpor diuji menggunakan alat *Universal Testing Machine* (UTM). Karakterisasi ini dilakukan untuk memberikan informasi kekuatan membran. Uji tarik pada analisis kuat tarik membran dilakukan dengan memberikan beban gaya tarik secara vertikal pada benda uji yang bertambah secara kontinu, bersamaan dengan itu dilakukan pengamatan terhadap perpanjangan yang dialami benda uji. Hasil kuat tarik menunjukkan bahwa kuat tarik membran setelah transpor lebih kecil daripada sebelum transpor.

Tabel 5.6 menunjukkan perbandingan kekuatan tarik membran sebelum dan sesudah transpor. Tabel 5.6 tersebut menunjukkan bahwa kekuatan tarik membran setelah transpor lebih kecil dibandingkan sebelum transpor. Hal ini karena membran yang digunakan untuk transpor fenol dari fasa sumber ke fasa penerima, kemungkinan terdapat komponen membran yang ikut *leaching* menuju fasa penerima. Komponen yang *leaching* ini bisa berasal dari DBE sebagai senyawa yang membuat membran menjadi kuat dan elastis. Berkurangnya jumlah DBE pada membran setelah proses transpor fenol menyebabkan kekuatan membran berkurang dan kuat tarik menjadi lemah dan mudah putus. Berkurangnya kuat tarik pada membran dapat dikaitkan dengan hilangnya komponen penyusun membran selama proses transpor berlangsung. Membran yang digunakan pada penelitian ini merupakan membran cair yang berpori. Poripori pada membran ditutup oleh *plasticizer* sebagai media cairnya.

Tipe senyawa _ pembawa	Kuat tarik (MPa)*			
	Sebelum	Sesudah transport		
	transpor	(24 jam)		
Co-EDVB 0%	11,3	6,0		
Co-EDVB 2%	11,9	7,5		
Co-EDVB 6%	12,9	9,7		
Co-EDVB 12%	13,8	10,7		

Tabel 5.6 Nilai kuat tarik membran co-EDVB sebelum dan sesudah transpor

* Data statistik selengkapnya terdapat pada Lampiran 40



Gambar 5.19 Perbedaan hasil SEM antara penampang membran (a) sebelum transpor (b) sesudah transpor dan hasil SEM permukaan membran (c) sebelum transpor dan (d) sesudah transpor

Permukaan membran setelah digunakan untuk transpor fenol terlihat memiliki rongga (pori). Distribusi pori dihitung dengan software *Scion Image* seri beta 4.0.3. Hasil perhitungan (Lampiran 42A) menunjukkan, bahwa ukuran pori 1,04 – 8,52 nm terdistribusi pada membran dengan ukuran 3,85 – 5,72 nm adalah ukuran pori yang paling banyak terdapat pada membran tersebut. Pori-pori ini terbentuk karena adanya spesies membran yang hilang selama proses transpor. Membran yang digunakan untuk transpor fenol dari fasa sumber ke fasa penerima dimungkinkan terdapat spesies membran yang ikut *leaching* menuju ke fasa penerima. *Leaching* bisa berasal dari *plasticizer*, membran dasar maupun senyawa pembawa. Hal ini diperkuat dengan adanya selisih berat membran ini disebut dengan *membrane liquid* (ML) *loss*.

Penggunaan membran untuk transpor memungkinkan komponen penyusun membran tersebut *leaching*. Komponen membran yang *leaching* ini akan mengakibatkan permukaan membran PIM menjadi berpori (Zhao *et al.*, 2012). Hal ini didukung pula dengan adanya hasil *scanning electron microscope* (SEM) pada membran (Gambar 5.19). Gambar ini memperlihatkan bahwa hampir seluruh permukaan dan penampang pada membran tersebut berpori. Artinya, bahwa pada proses transpor ada komponen yang telah hilang atau *leaching* sehingga penampang dan permukaaan membran tersebut menjadi berpori. ML tidak sepenuhnya larut dalam larutan berair dan pada tingkat tertentu hilangnya komponen-komponen penyusun membran ada antara antarmuka ML dan larutan berair sehingga ada pori-pori membran yang terlihat tidak jelas.

Membran sebelum dan setelah transport, selain menggunakan SEM karakterisasi juga menggunakan IR seperti terlihat pada Gambar 5.20. Identifikasi gugus fungsi pada membran sebelum digunakan untuk transpor fenol menunjukkan beberapa puncak seperti pada Tabel 5.7.

Sebelum membran digunakan untuk transpor fenol, terdapat puncak dalam spektra IR yang mengindikasikan adanya –OH *stretching*, –CH aromatik *stretching*, –CH alkana *stretching* dan –C=C aromatik *stretching*. Serapan yang muncul merupakan serapan milik co-EDVB sebagai molekul senyawa pembawa

penyusun membran. Setelah membran dipakai untuk transpor fenol, intensitas pada bilangan gelombang ini masih terlihat tetapi dengan intensitas yang rendah karena telah didominasi oleh air. Hasil perbandingan dari kedua spektra menunjukkan bahwa gugus fungsi pada daerah 400 - 1500 cm⁻¹ relatif tidak mengalami pergeseran maupun perbedaan intensitas.



Gambar 5.20 Spektra IR dari membran co-DVB (a) sebelum transpor fenol (b) setelah transpor fenol 48 jam

Puncak –OH *stretching* pada bilangan gelombang 3522 cm⁻¹ terlihat mengalami pelebaran puncak. Hal ini karena selama proses transpor, membran berada di antara dua fasa dan digunakan untuk melewatkan fenol dari fasa sumber ke fasa penerima sehingga ada air yang masuk ke dalam pori-pori membran. Membran PIM merupakan membran yang tidak dapat kering secara maksimal sehingga saat karakterisasi dengan IR, membran PIM diduga masih mengandung air.

Gambar 5.20 jika dibandingkan dengan Gambar 5.1 (spektra FT-IR serbuk eugenol, polieugenol, co-EDVB 2, 6 dan 12%), terlihat bahwa pada Gambar 5.20 muncul tiga puncak tajam pada daerah 1750 cm⁻¹ - 2000 cm⁻¹ tetapi tidak ada pada spektra di Gambar 5.1, sehingga tiga puncak ini diduga adalah milik PVC

(Gambar 2.8) atau DBE (Lampiran 5 b). Ketiga puncak ini menjadi penting karena puncak ini merupakan salah satu komponen penyusun membran sehingga dapat memberikan tambahan informasi kompoen membran mana saja yang hilang saat terjadinya proses transpor.

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	Gugus fungsi
3522	-OH stretching
3062	-CH stretching aromatik
2911	–CH stretching alkana
1602	-C=C <i>stretching</i> aromatik

Tabel 5.7 Gugus fungsi pada membran PIM sebelum transpor fenol

5.2.2 Efek *plasticizer*

*Plasticizer*s berfungsi sebagai penetralisir yang kuat dari pada gaya *van der Waals* di antara rantai polimer dan memberikan kelembutan dan fleksibilitas pada membran PIM (Nghiem *et al.*, 2006 dan Sodaye *et al.*, 2007). Pemilihan komposisi PIM yang cocok harus didasarkan tidak hanya pada interaksi antara komponen membran yang berbeda tetapi juga pada efek *plasticizer*s tersebut terhdap ekstraksi dan transpor dari spicies pada sample (Guell *et al.*, 2011).

Plasticizer merupakan komponen membran yang berpengaruh terhadap kestabilan membran dan berfungsi membentuk atau memadatkan membran. Konsentrasi *plasticizer* yang rendah tidak diharapkan karena dapat menyebabkan membran menjadi kaku dan rapuh. Konsentrasi *plasticizer* minimum tergantung pada perbandingan *plasticizer* dengan polimer dasar yaitu PVC dan co-EDVB sebagai senyawa pembawa. Konsentrasi *plasticizer* yang baik untuk digunakan pada membran antara 65-70% b/b dan polimer dasar 30-35% b/b. Variasi *plasticizer* ini mempengaruhi perbedaan komponen yang menutupi permukaan membran.

Penambahan *plasticizer* pada membran diharapkan akan mengakibatkan perbaikan lebih lanjut dalam kecepatan transpor juga diharapkan untuk dapat

meningkatkan difusi spesies melalui membran (St. John *et al.*, 2013). Penambahan *plasticizer* akan menambah elastisitas membran, namun pada penambahan konsentrasi *plasticizer* yang berlebih, keberadaan *plasticizer* akan menambah halangan untuk transpor fenol. Telah dilaporkan oleh Ngiem *et al.* (2006), bahwa penggunaan plasticiser yang berlebih akan membuat *plasticizer* bermigrasi atau merembes atau melebar ke membran/antar muka dan membentuk lapisan pada permukaan membran sehingga menjadi penghalang untuk transpor spicies melintasi membran. Dibenzileter sebagai *plasticizer* pada penelitian ini akan menutupi pori membran hingga merembes sampai permukaan membran dan menghalangi interaksi fenol dengan gugus aktif co-EDVB). Selanjutnya, Ngiem *et al.* (2006) menerangkan bahwa *plasticizer* yang berlebih dapat secara signifikan mengurangi kekuatan mekanik film membran T_{27} .

Jumlah DBE	Persen DBE	Kuat	Pertambahan
pada	pada	tarik	panjang
co-EDVB 12%	co-EDVB 12%	(MPa)	(%)
(g)	(%)		
0,1466	56,4	12,6	85,18
0,1500	56,9	14,8	267,21
0,1566	58,0	13,8	332,38
0,1600	58,5	14,7	206,19
0,1666	59,5	17,8	242,15

Tabel 5.8 Nilai kuat tarik pada membran co-EDVB 12%sebelum transpor

Membran PIM dibentuk dengan menggunakan *plasticizer* sehingga membuat membran transparan dan memiliki ketebalan yang merata tetapi penambahan *plasticizer* yang rendah juga tidak diharapkan karena dapat menyebabkan membran menjadi lebih kaku dan rapuh. Tabel 5.8 memperlihatkan bahwa, kekuatan membran naik dengan bertambahnya jumlah *plasticizer*. Hal ini menandakan bahwa penambahan *plasticizer* dapat memberikan kekuatan pada sifat fisik membran.

Pada saat konsentrasi DBE yang rendah, komposisi membran akan didominasi oleh membran dasar PVC sehingga fenol yang tertranspor ke fasa penerima menjadi rendah (Gambar 5.21). Raut *et al.* (2012) telah melakukan

penelitian terhadap *recovery* Cs dari fasa yang bersifat asam dengan senyawa pembawa kaliks[4]-bis-2,3-napto-crown-6 dan tidak mengandung *plasticizer* menggunakan metode PIM selama 24 jam, hasilnya tidak ada Cs(I) yang tertranspor saat nilai transpor asam juga rendah(5%). Terlihat juga pada Tabel 5.8, bahwa pada variasi ke tiga, yakni jumlah DBE 0,1566 g (58%, b/b), persentase transpor fenol ke fasa penerima mendapatkan hasil yang optimal, hal ini disebabkan karena terdapatnya gugus aktif yang cukup tanpa tertutup oleh *plasticizer* dan membran dasar PVC.

Persentase transpor akan menurun seiring dengan meningkatnya viskositas, yakni dengan adanya penambahan *plasticizer*. Sugiura *et al.* (1992), pada penyelidikan awal, mengamati bahwa fluks ion lantanida melalui membran CTA meningkat sampai nilai optimum, setelah itu menurun dengan meningkatnya konsentrasi *plasticizer* dari 0 sampai 2 M. Gambar 5.21 menunjukkan bahwa semakin besar penambahan *plasticizer*, fenol yang tertranpor fenol yang tertranspor akan semakin menurun. Hal ini disebabkan karena *plastisizer* bermigrasi atau merembes atau melebar ke membran/antar muka sebagaimana telah diterangkan di atas.



Gambar 5.21 Pengaruh variasi *plasticizer* terhadap nilai transpor fenol (1=0,1466 g = 56,4%; 2=0,1500 g = 56,9%; 3=1566 g = 58,0%; 4=0,1600 g = 58,5%; 5=0,1666 g = 59.5%)

Persentase ML *loss* terbesar terjadi ketika persentase fenol yang tertranspor ke fasa penerima optimum. Hal ini mengindikasikan bahwa komponen membran yang mengalami *leaching* plastisezer, yaitu DBE. Setelah mencapai ML *loss* terbesar, semakin meningkatnya penambahan DBE menyebabkan ML *loss* semakin kecil. Hal ini karena, jumlah DBE yang tinggi akan menyebabkan membran semakin kuat karena DBE mengikat PVC dan molekul pembawa co-EDVB sehingga kekuatan membran lebih besar (Tabel 5.8) dan membuat membran menjadi lebih stabil.

5.2.3 Efek pengadukan

Variasi kecepatan pengadukan sangat berpengaruh terhadap ketahanan dan kekuatan membran. Variasi kecepatan pengadukan dilakukan untuk menguji ketahanan dan kestabilan membran dari pengaruh pengadukan. Hal ini penting untuk mengoptimalkan kecepatan pengadukan dari larutan ekstraksi untuk meminimalkan atau meratakan ketebalan lapisan paling atas dari kedua membran atau antar muka membran walaupun kenaikan kecepatan pengadukan dapat meningkatkan turbulensi pada larutan. Selain hal tersebut, kenaikan kecepatan pengadukan juga akan meningkatkan gangguan secara fisik berupa gaya gesek antara fasa antarmuka sumber/membran dan membran/penerima (Zha *et al.*, 1995 dan Kolev *et al.*, 2013). Presentase ML *loss* merupakan indikator dari seberapa besar komponen membran yang lepas dan dapat digunakan sebagai parameter seberapa tahan dan stabil membran PIM dari gangguan fisik akibat pengaruh pengadukan. Variasi kecepatan pengadukan yang digunakan pada penelitian ini adalah 350 rpm dan 700 rpm.

Gambar 5.22 memperlihatkan, bahwa peningkatan kecepatan pengadukan menghasilkan persentase ML *loss* yang tinggi. Hasil yang sama juga telah dilakukan dan dilaporkan oleh Nosrati *et al.* (2011) dan Zheng *et al.* (2009). Pengadukan berfungsi untuk mempercepat dan meratakan keseimbangan reaksi, tetapi kondisi membran dapat terganggu secara fisik dengan adanya pengadukan itu sendiri. Hal ini disebabkan karena kenaikan kecepatan pengadukan dapat meningkatkan kontak fisik antara membran dengan larutan pada fasa sumber dan

fasa penerima sehingga memperbesar ML *loss*, sehingga menyebabkan ketahanan membran PIM semakin berkurang. Walaupun bagaimana, teknik PIM pada penelitian ini menghasilkan ML *loss* lebih kecil (<15%) dibandingkan ML *loss* yang telah dilakukan oleh Zha *et al.* (1995) dengan teknik SLM, yakni >30%.



Gambar 5.22 Pengaruh variasi kecepatan pengadukan terhadap persentase kehilangan komponen penyusun membran

Gambar 5.23 memperlihatkan hasil SEM membran setelah transpor dengan kecepatan pengadukan 350 rpm dan 700 rpm. Kenaikan kecepatan pengadukan, meningkatkan gangguan secara fisik berupa gaya gesek antara fasa antarmuka sumber-membran dan membran-penerima, sehingga gangguan ini mempengaruhi permukaan membran. Permukaan membran dengan kecepatan pengadukan 700 rpm terlihat lebih besar dan melebar dibandingkan membran dengan pengadukan 350 rpm. Distribusi dan ukuran pori dihitung dengan software *Scion Image* seri beta 4.0.3. Berdasarkan hasil perhitungan, ukuran pori membran pada kecepatan 350 rpm terlihat bahwa ukuran pori terbanyak pada ukuran pori 4,05 – 5,03 nm (Lampiran 42B), sedangkan pada kecepatan 700 rpm terbagi menjadi dua bagian. Bagian pertama adalah bagian yang terdekat dengan *stirer*, terlihat bahwa ukuran pori-pori membran terbanyak pada ukuran 1,85 - 2,72 nm (Lampiran 42C). Bagian kedua adalah bagian yang jauh dari *stirer*, terlihat bahwa ukuran pori terbanyak pada ukuran pori 48,49 – 57,96 nm (Lampiran 42D). Selain itu, permukaan membran dengan pengadukan 700 rpm terlihat seperti tertarik ke luar, sehingga kecepatan 700 rpm menyebabkan banyak komponen penyusun membran yang *leaching* atau hilang, akibatnya ML *loss* pada pengadukan 700 rpm lebih besar dibandingkan 350 rpm.



Gambar 5.23 Hasil SEM membran setelah transpor menggunakan stirer (a) 350 rpm, 500x (b) 700 rpm, 500x dan (c) 700 rpm, 2500 x

5.2.4 Efek peningkatan konsentrasi garam NaNO₃

Pengaruh peningkatan konsentrasi penambahan garam NaNO₃ pada proses transpor dapat memberikan informasi tentang stabilitas membran PIM. Transpor fenol pada penelitian ini dilakukan dengan peningkatan konsentrasi NaNO₃ pada fasa sumber dengan kondisi fasa penerima yang tetap dan peningkatan konsentrasi NaNO₃ pada fasa penerima dengan kondisi fasa sumber yang tetap.

Gambar 5.24 menunjukkan bahwa semakin bertambahnya konsentrasi NaNO₃, persentase fenol yang tertranspor ke fasa penerima relatif semakin rendah. Senyawa pembawa yang digunakan dalam membran adalah co-EDVB 12% yang memiliki gugus aktif –OH yang selanjutnya dapat membentuk ikatan hidrogen dengan fenol yang tertranspor ke fasa penerima melalui membran. Adanya garam NaNO₃ pada fasa sumber akan mengganggu terbentuknya ikatan hidrogen antara

fenol dengan co-EDVB 12%. Hal ini disebabkan karena adanya ion Na^+ dari $NaNO_3$ yang ikut masuk ke dalam membran dan berikatan dengan O⁻ pada co-EDVB 12%. Konsentrasi NaNO₃ semakin besar akan menyebabkan semakin berkurangnya gugus aktif dalam co-EDVB 12% sehingga transpor fenol semakin kecil.



Gambar 5.24 Pengaruh variasi konsentrasi garam NaNO₃ terhadap nilai transpor fenol (FS : Fasa sumber, FP : fasa penerima)



Gambar 5.25 Pengaruh konsentrasi garam NaNO₃ terhadap persentase kehilangan komponen penyusun membran (FS: fasa sumber, FP: fasa penerima)

Penambahan konsentrasi NaNO₃ di fasa penerima memiliki persentase fenol yang lebih rendah dibandingkan saat penambahan NaNO₃ di fasa sumber. Bertambahnya konsentrasi NaNO₃ di fasa penerima akan semakin menahan fenol dari fasa sumber untuk tertranspor ke fasa penerima. Konsentrasi NaNO₃ yang ditambahkan semakin besar maka akan menurunkan persentase fenol yang tertranspor ke fasa penerima. Penambahan garam NaNO₃ berpengaruh terhadap kehilangan komponen penyusun membran. Gambar 5.25 memperlihatkan semakin bertambahnya konsentrasi garam pada fasa sumber dan fasa penerima, akan mengurangi hilangnya fasa organik dari membran sehingga dapat meningkatkan stabilitas membran dan umur membran (akan dibahas kemudian).

5.2.5 Efek penambahan garam NaNO₃ 1 M terhadap waktu transpor

Efek penambahan garam pada transpor fenol dilakukan dengan dua kondisi yang berbeda, yaitu pertama tanpa penambahan garam NaNO₃, dan kedua dengan penambahan garam NaNO₃ 1 M pada fasa sumber. Penambahan garam NaNO₃ ini bertujuan untuk mengetahui stabilitas membran yang ditentukan melalui komponen penyusun membran terhadap waktu transpor. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan garam NaNO₃ 1 M pada fasa sumber dapat menurunkan komponen penyusun membran dan menaikkan stabilitas membran (Gambar 5.26).

Menurunnya komponen penyusun membran yang hilang dimungkinkan karena pori-pori membran yang ada sudah tertutup. Teori *Pore-Block Mechanisms* menyatakan bahwa pori-pori membran dapat tertutup karena pembentukan endapan yang disebabkan karena rendahnya kelarutan kompleks yang terbentuk dalam membran cair sehingga merugikan dalam hal kecepatan perembesan, tetapi mempunyai dampak yang positif terhadap pencegahan kebocoran membran (Babcock *et al.*, 1985).

Danesi (1984) dan Takeuchi *et al.* (1989) menyatakan bahwa Selama transpor terjadi tegangan interfasial dan sudut kontak mempunyai peran dalam proses hilangnya komponen penyusun membran, yaitu bertambahnya waktu transpor akan menurunkan tegangan antar muka dan sudut kontak. Hal ini

disebabkan karena adanya pembentukan kompleks senyawa target, adanya kontaminasi dari antarmuka membran dan larutan berair, serta peruraian agen pengkhelat dan faktor lainnya. Komponen membran yang hilang bisa berasal dari DBE, PVC atau senyawa pembawa.



Gambar 5.26 Perbandingan komponen membran yang hilang dengan perbedaan konsentrasi garam NaNO₃ pada fasa sumber (FS)

5.2.6 Umur membran (*Lifetime*)

Untuk mempelajari stabilitas membran jangka panjang, efisiensi transportasi fenol untuk periode tertentu dapat dijalankan secara terus menerus dengan kondisi optimum. Pengamatan mengenai stabilitas membran dilakukan melalui eksperimen dengan membandingkan kondisi umur dari membran (Szpakowska dan Nagy, 1997, Wijers *et al.*, 1999).

Percobaan tentang umur membran ditunjukkan pada Gambar 5.27 yakni perbedaan umur dari membran dengan perbedaan variasi penambahan konsentrasi garam NaNO₃ pada fasa sumber dengan NaOH 0,25 M sebagai fasa penerima yang tetap. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan bertambahnya konsentrasi garam pada fasa sumber, akan meningkatkan umur membran, yakni kebocoran terjadi dari tujuh hari tanpa menggunakan NaNO₃ menjadi 20 hari dengan menggunakan NaNO₃ 0,01 M. Kemudian, peningkatan konsentrasi NaNO₃ pada fasa sumbert menjadi 0,1 M, umur membran meningkat menjadi 62 hari. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan garam NaNO₃ berpengaruh terhadap umur membran. Peningkatan umur membran ini diduga karena berkurangnya ML *loss* pada membran, yakni semakin bertambahnya konsentrasi garam, akan mengurangi hilangnya fasa organik dari membran sehingga ML *loss* menjadi kecil akibatnya stabilitas dan umur membran menjadi meningkat.



Gambar 5.27 Perbandingan umur membran membran PIM co-EDVB 12% terhadap pH fasa sumber

Gambar 5.28 memperlihatkan profil puncak –OH pada spektra IR di daerah 3500 cm⁻¹ untuk umur membran. Membran yang menggunakan NaNO₃ masih terlihat jelas puncak –OH pada daerah serapan tersebut dibandingkan membran yang tidak menggunakan NaNO₃. Walaupun air sudah menerobos masuk ke fasa sumber sehingga membran menjadi bocor pada hari ke 62, tetapi pada spektra tersebut masih mengandung puncak –OH, hal ini mengindikasikan bahwa membran tersebut seharusnya masih bisa mentranspor fenol. Artinya, bahwa komponen yang hilang saat proses transpor hingga hari ke 62 tidak seluruhnya berasal dari senyawa pembawa. Penambahan garam berpengaruh terhadap *membrane loss* pada membran (Gambar 5.25) sehingga menaikkan stabilitas membran dan dan meningkatkan umur membran. Pengaruh elektrolit dalam larutan pada percobaan ML *loss* dapat diselidiki dengan melarutkan garam NaNO₃ dalam larutan. Kekuatan ionik dalam larutan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi garam, seperti ditunjukkan dalam Gambar 5.25, Adanya garam dalam larutan terlihat jelas mengurangi ML *loss* dan kestabilan PIM diperoleh pada konsentrasi garam yang tinggi. Gambar 5.25 juga memperlihatkan bahwa nilai ML *loss* menurun dengan naiknya konsentrasi garam. Hasil ini juga mengindikasikan bahwa ML *loss* dapat digunakan sebagai parameter umur membran dari membran.



Gambar 5.28 Hasil spektra IR membran co-EDVB 12% setelah transpor menggunakan NaNO₃ pada fasa sumber (a) 0,1M, (b) 0,01M dan (c) tanpa NaNO₃

Beberapa penyebab terjadinya ketidakstabilan pada membran adalah jenis polimer pendukungnya dan ukuran pori (Szpakowska dan Nagy, 1997). Gambar 5.29 adalah perbandingan SEM antara membran yang menggunakan garam dan tanpa garam. Gambar 5.29a memperlihatkan bahwa, membran pada percobaan yang menggunakan garam hampir seluruh permukaaan membran diselimuti oleh banyak partikel endapan, sehingga hampir seluruh pori-pori membran tertutup oleh endapan. Pengendapan ini dimungkinkan terjadi karena pengaruh *salting out* (Babcock *et al.*, 1985).



Gambar 5.29 Hasil SEM umur membran co-EDVB 12%, menggunakam NaNO₃ (a) 1000x, dan (b) 2500x, tanpa NaNO₃ (c) 1000x dan (d) 10000x

Salting out adalah metode pemurnian yang memanfaatkan berkurangnya kelarutan molekul tertentu dalam larutan yang memiliki kekuatan ion sangat tinggi. Akibatnya kebocoran membran dapat diperlambat sehingga dapat meningkatkan umur membran, sedangkan pada membran yang tidak menggunakan garam (Gambar 5.29c), terlihat bahwa pori-pori membran terlihat lebih jelas dibandingkan gambar 5.29a. Pori-pori inilah yang mengakibatkan mengapa membran tanpa menggunakan garam lebih cepat bocor dan pH pada fasa sumber lebih cepat bersifat basa. Pori-pori ini juga menjadi faktor meningkatnya laju kebocoran membran sehingga umur membran membran lebih rendah.

Pengendapan akibat *salting-out* pada penelitian ini terjadi karena proses persaingan antara garam dan fenol untuk mengikat air. Grup ion pada permukaan fenol menarik banyak molekul air dan berikatan dengan sangat kuat. NaNO₃ yang ditambahkan ke dalam larutan fenol akan menyebabkan tertariknya molekul air oleh ion garam. Hal tersebut disebabkan ion garam memiliki densitas muatan yang lebih besar dibandingkan fenol. Kekuatan ionik garam pada konsentrasi tinggi semakin kuat sehingga garam dapat lebih mengikat molekul air. Menurunnya jumlah air yang terikat pada fenol menyebabkan gaya tarik menarik antara molekul fenol lebih kuat bila dibandingkan dengan gaya tarik menarik anatara molekul fenol dan air (mempertinggi interaksi hidrofobik) sehingga fenol akan mengendap dari larutan.

5.2.7 Transpor fenol dengan pemakaian membran PIM berulang

Pemakaian membran secara berulang bertujuan untuk menguji ketahanan dan mengetahui kestabilan membran. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa pemakaian membran sebanyak dua kali dan ke tiga kali menyebabkan berkurangnya transpor fenol dari fasa sumber ke fasa penerima. Gambar 5.30 menunjukkan perbandingan hasil transpor fenol dengan pemakaian membran satu kali, dua kali dan tiga kali selama 48 jam.

Pada pemakaian membran yang pertama, diperkirakan terdapat spesies dari membran yang *leaching* sehingga konsentrasi fenol yang mengalami transpor pada pemakaian ke dua dan ke tiga semakin berkurang. Semakin berkurangnya konsentrasi fenol yang mengalami transpor ke fasa penerima diperkirakan karena *leaching* berasal dari molekul pembawa co-EDVB 12%. Saat pemakaian membran ke dua dan ke tiga jumlah gugus aktif pada membran semakin berkurang. Berkurangnya gugus aktif yaitu cincin benzena dan gugus –OH maka akan mengakibatkan berkurangnya interaksi $\pi - \pi$ dan ikatan hidrogen yang terbentuk antara fenol dan co-EDVB 12% dan menurunkan transpor fenol ke fasa penerima.

Hilangnya komponen membran pada pemakaian berulang mengalami kenaikan dengan nilai yang relatif stabil untuk hilangnya komponen membran

pada pemakaian ke dua dan ke tiga. Persentase kehilangan komponen membran diperoleh dengan membandingkan berat membran setelah pemakaian terhadap berat awal. ML *loss* pada pemakaian berulang ke dua dan ke tiga mengalami kenaikan dengan nilai yang relatif stabil. Gambar 5.30 memberikan informasi bahwa selisih ML *loss* antara pemakaian pertama, kedua dan ketiga yang kecil, yakni 3,5% dan 0,6% menandakan bahwa komponen membran yang *leaching* dan hilang dikarenakan pori-pori membran mulai tertutup oleh endapan dari beberapa komponen kimia, seperti kandungan penyusun PVC atau komponen kimia lainnya, sehingga ML *loss*-nya semakin lama semakin kecil, atau boleh jadi memang tidak ada lagi komponen penyusun membran yang akan *leaching* atau hilang kembali.



Gambar 5.30 Perbedaan nilai transpor fenol dan komponen membran yang hilang terhadap pemakaian membran PIM berulang

Tertutupnya pori-pori membran didukung dengan hasil SEM seperti terlihat pada Gambar 5.31. Gambar 5.31 menunjukkan bahwa pori-pori membran semakin lama semakin tertutup oleh endapan-endapan dari beberapa komponen kimia yang terdapat pada larutan. Gambar 5.31b pada pemakaian 3x48 jam terlihat paling banyak endapan yang menutupi pori-pori dibandingkan Gambar 5.31a dengan pemakaian 1x48 jam. Hal inilah yang menyebabkan hilang komponen penyusun membran pada pemakaian 3x48 jam semakin kecil. Selain

hasil SEM, hilangnya komponen penyusun membran juga terekam pada spektra IR sebagaimana yang terlihat pada Gambar 5.32. Peningkatan jumlah komponen penyusun membran yang hilang, ternyata juga diikuti dengan menurunnya (hilangnya) absorbsi pada puncak –OH dan juga puncak yang diduga milik DBE (Lampiran 5 b) atau PVC (Gambar 2.8), sehingga bisa disimpulkan bahwa hilangnya komponen penyusun membran tersebut selain berasal dari senyawa pembawa juga bisa berasal dari DBE atau PVC.



Gambar 5.31 Hasil SEM membran co-EDVB 12% dengan perbesaran 1000x dan pemakaian (a) 1 kali dan (b) 3 kali.



Gambar 5.32 Hasil spektra IR membran co-EDVB 12%, (a) pemakaian 3x48 jam (b) pemakaian 1x48 jam

5.3 Pengaruh perbedaan sisi aktif pada co-EDGMA, co-DAF dan Poli-BADGE terhadap transpor fenol

Transpor fenol menggunakan membran cair membutuhkan senyawa pembawa yang memiliki sisi aktif sehingga proses transpor dapat berjalan dengan optimal. Gugus hidroksi pada senyawa pembawa adalah sisi aktif yang diperlukan untuk membantu proses transpor fenol, karena ke duanya dapat membentuk ikatan hidrogen, selain itu cincin benzena juga dapat berperan sebagai sisi aktif untuk membantu proses transpor fenol karena keduanya bisa berinteraksi melalui ikatan pi. Keduanya adalah sisi aktif yang diperlukan sebagai upaya untuk menjalani proses transpor, yakni transfer senyawa target melewati permukaan fasa sumber kemudian difusi melewati membran untuk selanjutnya kompleks antara senyawa target dan senyawa pembawa terpisah dan senyawa target terlepas menuju fasa penerima sehingga reaksi ini dapat terjadi secara terus menerus.

Senyawa polieugenol adalah senyawa yang dihasilkan dari polimerisasi eugenol. Modifikasi sintesisdalam menggunakan agen penautsilang adalah alternatif untuk meningkatkan sisi aktif, yakni dengan cara kopolimerisasi menggunakan agen penaut silang senyawa diena dan epoksida. Senyawa EGDMA, DAF dan BADGE adalah agen penaut silang yang dapat digunakan untuk memperpanjang rantai polimer dan menambah sisi aktif, sehingga diharapkan dapat memberikan hasil yang optimal. Peningkatan sisi aktif pada polimer hasil sintesis ini diharapkan dapat meningkatan kecepatan transpor sehingga proses transpor lebih cepat dan efisien.

Taut silang dengan melibatkan senyawa diena dan senyawa epoksida dilakukan dengan tujuan untuk memperoleh struktur bertaut silang (*crosslinked*) dalam hasil akhirnya. Oleh karena itu, diperlukan kajian khusus untuk mempelajari pengaruh perbedaan sisi aktif terhadap laju transpor fenol, sehingga dapat diketahui keefektifan dari sisi aktif tersebut. Kopolimerisasi eugenol dengan senyawa EGDMA, DAF dan BADGE sebagai agen penaut silang telah dilakukan pada penelitian ini. Polimer hasil sintesis digunakan sebagai senyawa pembawauntuk transpor fenol dengan metode PIM berbasis polimer dasar PVC dan DBE sebagai *plasticicer*.

5.3.1 Sintesis dan Karakterisasi co-EDGMA, co-DAF dan Poli-BADGE

Sintesis polieugenol merupakan sintesis tahap awal yang dilakukan lalu diikuti dengan sintesis polimer turunan yang lainnya, termasuk poli-BADGE. Polieugenol hasil sintesis kemudian ditaut silang dengan senyawa epoksida, yaitu BADGE (*Bisphenol A Diglycidyl Ether*). Sintesis poli-BADGE dilakukan dengan perbandingan mol Polieugenol:BADGE 2:1, 4:1 dan 6:1. Poli-BADGE 2:1 dibuat dengan merefluks selama 6 jam 3,8 gram polieugenol dan 3,4 gram bisfenol A diglisidil eter dalam 40 mL larutan NaOH 1M dan 40 mL dioksan. Poli-BADGE sudah mulai terbentuk pada 30 menit pertama proses refluks. Setelah 6 jam proses refluks, padatan yang terbentuk disaring, dicuci untuk menghilangkan pelarut dioksan dan NaOH dengan menggunakan etanol dan akuades secara bergantian sampai akuades yang digunakan untuk proses pencucian pH-nya netral. Prosedur yang sama juga dilakukan untuk sintesis poli-BADGE 4:1 dan 6:1.

Reaksi pembukaan cincin epoksida dikatalisis oleh suatu larutan basa NaOH akan mengikuti reaksi substitusi nukleofilik bimolekular (S_N2). Nukleofil dalam reaksi ini adalah gugus hidroksi dari polieugenol menyerang atom karbon pada gugus epoksida yang kurang terintangi untuk menghindari pengaruh sterik pada keadaaan transisinya. Reaksi taut silang dilakukan pada kondisi basa, sehingga gugus epoksida yang dimiliki oleh BADGE akan berikatan dengan gugus –OH pada polieugenol membentuk ikatan eter. Gugus –OR pada polieugenol merupakan nukleofil kuat dan langsung menyerang atom karbon pada gugus epoksida (Gambar 5.33). Reaksi S_N2 ini diuntungkan dengan kecepatan reaktivitas senyawa polieugenol yang secara struktur memiliki cincin benzena, karena reaktivitas senyawa benzilik ini akan menurunkan energi pada keadaan transisi yang diakibatkan adanya ikatan pi aromatik.



Gambar 5.33 Reaksi pembukaan cincin epoksida pada suasana basa

Polimer hasil sintesis Poli-BADGE yang dihasilkan seperti yang terlihat pada Lampiran 38 C berbentuk serbuk dan memberikan tiga warna yang berbeda. Keberhasilan sintesis senyawa poli-BADGE akan dibandingkan dengan polieugenol. Salah satunya adalah dengan pebedaan spektra IR yang dihasilkan, di mana terjadi pengurangan intensitas gugus –OH *bending* polieugenol dan bertambahnya intensitas gugus eter. Perkiraan struktur polimer hasil taut silang dengan rasio mol BADGE:polieugenol terlihat pada Gambar 3.4, terlihat bahwa polimer taut silang poli-BADGE tersebut memiliki gugus –OH alilik dan cincin benzena, sehingga polimer tersebut dapat digunakan sebagai senyawa pembawa yang efektif untuk transpor fenol dengan melalui pembentukan ikatan hidrogen dan interaksi π (pi) dengan fenol.

Sampel	Rendemen (%)	Warna	Titik leleh (°C)	Kelarutan dalam kloroform
Polieugenol	88,93	Coklat	80,3 - 82,7	Larut
Poli-BADGE				
a. 2:1	73,3	Putih	> 380	Tidak
b. 4:1	62,4	Coklat-	> 380	Tidak
		hijau		
c. 6:1	82,3	Abu-abu	> 380	Tidak

Tabel 5.9 Rendemen dan sifat fisiko-kimia serbuk poli-BADGE

Tabel 5.9 memperlihatkan bahwa titik leleh polieugenol lebih rendah dibandingkan poli-BADGE, hal ini karena polieugenol termasuk homopolimer. Struktur suatu polimer yang bersifat homopolimer ini dimungkinkan adalah linier, sehingga mempunyai titik leleh yang rendah, sedangkan poli-BADGE merupakan hasil taut silang yang mengalami peningkatan berat molekul, dengan demikian sifat mekanik poli-BADGE akan meningkat. Poli-BADGE selain itu juga memiliki kestabilan termal dan ketahan kimia yang tinggi, hal ini dibuktikan dengan belum melelehnya polimer pada temperatur 380 °C dan polimer tersebut tidak larut dalam pelarut air dan organik seperti tetrahidrofuran dan kloroform (Tabel 5.9). Hal ini menunjukkan bahwa polimer Poli-BADGE termasuk dalam kategori polimer kristal, karena polimer-polimer kristal pada prinsipnya lebih

tahan dibandingkan polimer-polimer amorfus. Ketahanan polimer ini berkaitan dengan susunan rantai yang rapat dan ikat silang yang dimiliki oleh polimer kristal (Stevens, 2001).

Pekerjaan selanjutnya adalah sintesis senyawa pembawa co-EEGDMA dan co-EDAF yang dilakukan dengan menggunakan bahan dasar eugenol 5,8216 g dan agen penaut silang (EGDMA dan DAF) dengan berat 2, 6 dan 12% dari berat eugenol yang digunakan menggunakan katalis $BF_3O(C_2H_5)_2$ 1,0 mL. Hasil sintesis dari ke dua agen penaut silang tersebut berupa serbuk dengan warna yang hampir sama, yaitu coklat-oranye dan larut dalam kloroform (Lampiran 38 C).

Hasil sintesis co-EEGDMA dan co-DAF kemudian dibandingkan dengan polieugenol yang sudah dilakukan lebih dahulu. Sama halnya dengan DVB dan eugenol, EGDMA dan DAF adalah senyawa yang memiliki gugus alil, yakni gugus yang berperan dalam reaksi kopolimerisasi. Kopolimerisasi ini merupakan reaksi kopolimerisasi adisi kationik, karena gugus vinil dari EGDMA dan DAF mengalami adisi. Reaksi kopolimerisasi ini terjadi melalui tahap inisiasi, propagasi dan terminasi.

Tahap inisiasi merupakan tahap di mana terjadi pembentukan ion karbokation dari kedua senyawa tersebut. BF_3 ·O(C_2H_5)₂ merupakan suatu garam yang terbentuk dari asam dan basa Lewis. BF_3 merupakan asam Lewis yaitu senyawa penerima (akseptor) elektron, sedangkan C_2H_5 -O- C_2H_5 adalah basa Lewis, yaitu senyawa pemberi (donor) pasangan elektron. Adanya gugus-gugus pelepas elektron pada eugenol dan katalis yang digunakan menyebabkan terjadinya polimerisasi kationik sehingga proses kopolimerisasi dapat berjalan. Orbital kosong pada BF_3 berikatan dengan EGDMA maupun DAF membentuk suatu karbokation. Penambahan katalis dilakukan bertahap, agar proses pembentukan ion karbokation terjadi secara berkelanjutan. Tahap propagasi ion karbokation akan berikatan dengan eugenol membentuk co-EEGDMA dan co-EDAF. Pembentukan kopolimer ini terjadi secara terus-menerus dan diakhiri dengan penambahan metanol (tahap terminasi) yang menghentikan pertumbuhan rantai polimer.

Polimer hasil sintesis dari kedua agen penaut silang tersebut kemudian ditentukan rendemen, titik leleh dan kelarutannya pada kloroform (Tabel 5.10). Titik leleh adalah temperatur di mana zat padat berubah wujud menjadi zat cair pada tekanan satu atmosfer. Kelarutan polimer hasil sintesis (*solute*) dalam pelarut (*solven*) digambarkan sebagai *like dissolves like* senyawa atau zat yang strukturnya menyerupai akan saling melarutkan, yang penjabarannya didasarkan atas polaritas antara *solven* dan *solute* yang dinyatakan dengan tetapan dielektrikum, atau momen *dipole*, ikatan hidrogen, ikatan van der waals atau ikatan elektrostatik yang lain.

Tabel 5.10 memperlihatkan bahwa, sintesis co-EEGDMA memiliki rendemen yang tinggi dibandingkan co-EDAF. Rendemen yang dihasilkan untuk co-EEGDMA hampir 95%, sedangkan co-EDAF hanya berkisar 86% – 94% saja. Hal ini disebabkan karena selain dari jumlah mol DAF yang lebih kecil dibandingkan jumlah mol EGDMA, juga perbedaan panjang rantai dari kedua senyawa tersebut berbeda. EGDMA (198,22 g/mol) dengan dua gugus keton yang dimiliki dan tanpa cincin benzena lebih mudah mengalami proses polimerisasi dibandingkan dengan DAF (246,26 g/mol) yang memiliki dua gugus keton dan satu cincin benzena.

	Agen taut	Rendemen		Titik leleh	Kelarutan
Sampel	silang	(%)	Warna	(°C)	dalam
	(Mol)				kloroform
Co-EEGDM	Ā				Larut
a. 2%	0,0006	94,97	Coklat	88,9 - 93,2	Larut
b. 6%	0,0018	95,03	Coklat	87,5 - 89,3	Larut
c. 12%	0,0035	96,86	Coklat	84,4 - 87,3	Larut
Co-EDAF					Larut
a. 2%	0,0005	93,85	Coklat	81,2 - 86,5	Larut
b. 6%	0,0014	89,07	Coklat	87,2-91,4	Larut
c. 12%	0,0028	85,97	Coklat	90,0-93,7	Larut

Tabel 5.10 Rendemen dan sifat fisiko-kimia serbuk co-EEGDMA dan co-EDAF

Pada penelitian ini,semakin banyak jumlah DAF yang ditambahkan, maka semakin meningkatkan titik leleh dari co-EDAF yang dihasilkan (Tabel 5.10), dan kenaikan titik leleh berbanding lurus dengan penambahan jumlah DAF yang ditambahkan. Kenaikan titik leleh memberikan indikasi bahwa rantai karbon yang terbentuk semakin panjang, akibatnya berat molekul co-EDAF semakin meningkat, sehingga memeperbanyak sisi aktif –OH dan ikatan hidrogen intermolekul semakin banyak. Berbeda dengan co-EEGDMA, titik leleh tertinggi justru terdapat pada penambahan EGDMA 2%. Hal ini mengindikasikan bahwa proses polimerisasi dengan jumlah EGDMA 2% berjalan optimal sehingga menumbuhkan perpanjangan rantai polimer dan jumlah sisi aktif –OH yang tinggi. Gugus –OH inilah yang mengakibatkan titik leleh polimer tersebut tinggi karena adanya ikatan hidrogen di antara polimer tersebut. Struktur EGDMA memungkinkan terbentuknya rantai polimer yang dapat memudahkan ikatan hidrogen diantara sisi aktifnya, sehingga dengan demikian co-EGDMA 2% memiliki titik leleh yang tinggi dibandingkan dua co-EEGDMA lainnya walaupun persen atom oksigen meningkat berdasarkan hasil analisis elemental (Tabel 5.11).

Hal yang menarik dari Tabel 5.10 adalah rendemen yang tinggi diikuti dengan titik leleh polimer yang rendah, baik co-EEGDMA taupun co-EDAF. Artinya, bahwa ada keterkaitan antara tingkat kesulitan proses kopolimerisasi dengan hasil sintesis polimer yang dihasilkan. Hal ini memberikan gambaran bahwa, tidak semua material bereaksi untuk menghasilkan *output* yang diinginkan saat proses kopolimerisasi pada co-EEGDMA 2% ataupun co-EDAF 12%, sehingga penambahan rantai polimer pada proses kopolimerisasi ini berjalan lebih lambat akhirnya rendemen yang dihasilkan lebih rendah dari dua polimer lainnya.

Berdasarkan data titik leleh dari ketiga polimer hasil sintesis tersebut, dapat dipastikan bahwa poli-BADGE mempunyai berat molekul yang lebih besar, struktur yang lebih telatur dan memiliki kekuatan ikatan yang dibentuk antar unsur dalam senyawa poli-BADGE lebih besar. Hal ini karena, bahwa titik leleh suatu senyawa dipengaruhi oleh perbedaan kuatnya ikatan yang dibentuk antar unsur dalam senyawa tersebut. Semakin kuat ikatan yang dibentuk, semakin besar energi yang diperlukan untuk memutuskannya, sehingga dengan kata lain, semakin tinggi juga titik lebur unsur tersebut.

Material hasil sintesis kemudian dianalisis elemental untuk mengetahui kadar karbon, hidrogen dan oksigen yang terkandung dalam polimer tersebut. Hal

ini penting untuk mengetahui perbandingan atom karbon, hidrogen dan oksigen yang terkandung dalam polimer hasil sintesis karena berkaitan sisi aktif, rantai polimer dan titik lelehnya. Tabel 5.11 merupakan hasil dari analisis elemental co-EEGDMA, co-EDAF dan poli-BADGE. Terlihat bahwa, persen atom C dan H pada co-EEGDMA menurun sedangkan persen atom O meningkat dengan meningkatnya berat EGDMA yang ditambahkan, hal ini berbeda dengan co-EDAF dan Poli-BADGE. Kedua polimer ini tidak linier seperti co-EEDGMA, melainkan meningkat pada penambahan DAF 6% dan rasio polieugenol:BADGE 4:1, setelah itu menurun kembali.

	Analisis elemental					
Sampel	Perhitungan*			Pengukuran		
	C (%)	H(%)	O(%)	C (%)	H (%)	O (%)
Co-EEGDMA						
a. 2%	72,80	7,43	19,76	72,62	7,36	20,02
b. 6%	72,44	7,35	20,21	71,54	7,13	21,33
c. 12%	71,80	7,34	20,86	71,25	7,11	21,64
Co-EDAF						
a. 2%	73,10	7,28	19,63	71,02	7,04	21,94
a. 6%	72,87	7,27	19,85	70,85	7,08	22,07
a. 12%	72,63	7,19	20,18	71,17	7,15	21,68
Poli-BADGE						
a. 2:1	72,97	7,26	19,77	71,33	7,07	21,60
a. 4:1	73,01	7,29	19,70	70,92	7,20	21,88
b. 6:1	73,04	7,31	19,65	71.83	7,11	21,06

Tabel 5.11 Analisis elemental serbuk co-EEGDMA, co-EDAFdan Poli-BADGE

*) : Perhitungan dapat dilihat pada Lampiran 24

Berat molekul berkaitan dengan peningkatan jumlah atom dalam senyawa tersebut, sehingga peningkatan rasio atom hidrogen terhadap karbon (H/C) secara empiris dapat menunjukkan panjang rantai polimer ataupun berat molekul polimer, artinya bahwa rasio H/C dapat memberikan gambaran terhadap titik leleh polimer yang dihasilkan. Rasio ini dapat dihasilkan dari perhitungan dengan rumus:

$$\frac{\%H}{\%C} \times 100\%$$

Tabel 5.12 memperlihatkan bahwa rasio H/C tertinggi terdapat pada co-EEGDMA 2% dan co-EDAF 12%, yakni 10,13% dan 10,05%, sehingga hasil ini
mendukung titik leleh yang dihasilkan pada kedua polimer tersebut sebagaimana yang terlihat pada Tabel 5.10. Rasio H/C pada poli-BADGE 4:1 adalah 10,15 lebih tinggi dari rasio poli-BADGE yang lain, sehingga dapat diindikasikan bahwa poli-BADGE 4:1 mempunyai berat molekul yang lebih besar dibandingkan dua poli-BADGE yang lainnya, demikian pula halnya dengan, rasio atom hidrogen terhadap atom oksigen.

Meningkatnya persen atom oksigen pada hasil sintesis mengakibatkan meningkatnya rasio H/O pada senyawa tersebut, sehingga menambah kekuatan ikatan hidrogen diantara polimer itu sendiri, akibatnya akan meningkatkan titik leleh dari polimer hasil sintesis. Titik leleh suatu material berkaitan dengan panjang rantai (berat molekul), ikatan hidrogen yang dapat terbentuk pada suatu senyawa dan kekuatan ikatan intermolekul.

Ikatan hidrogen berhubungan dengan atom oksigen dan atom hidrogen, sehingga ikatan hidrogen ini dapat diprediksi dari rasio atom hidrogen terhadap atom oksigen yang terkandung dalam senyawa tersebut. Rasio ini dapat dihasilkan dari perhitungan dengan rumus:

$$\frac{\%H}{\%0}x100\%$$

Sampel	H/C	H/O	O/C
Co-EEGDMA			
a. 2%	10,13	36,76	27,57
b. 6%	9,47	33,43	29,81
c. 12%	9,97	32,85	30,37
Co-EDAF			
a. 2%	9,91	32,08	30,89
b. 6%	9,99	32,08	31,15
c. 12%	10,05	32,97	30,46
Poli-BADGE			
a. 2:1	9,91	32,73	30,28
a. 4:1	10,15	32,91	30,85
b. 6: 1	9,90	33,76	29,32

Tabel 5.12 Analisis rasio H/C, H/O dan O/C

Tabel 5.12 menunjukkan rasio atom H/O tertinggi yang terdapat pada co-EEGDMA 2% dan co-EDAF 12%, yaitu masing-masing 36,76% dan 32,97%. Rasio H/O ini juga mendukung titik leleh yang dihasilkan oleh kedua kopolimer tersebut pada Tabel 5.10.

Sampel	С	Н	0	DBE
Co-EEGDMA				
a. 2%	9,9	1	2,7	69,9
b. 6%	10,0	1	3,0	69,0
c. 12%	10,0	1	3,0	68,7
Co-EDAF				
a. 2%	10,1	1	3,1	68,5
b. 6%	10,0	1	3,1	68,3
c. 12%	10,0	1	3,0	68,6
Poli-BADGE				
a. 2:1	10,1	1	3,1	68,8
b. 4:1	9,9	1	3,0	68,3
c. 6:1	10,1	1	3,0	69,3

Tabel 5.13 Perbandingan atom C, H dan O

Double Bond Equivalen (DBE) adalah jumlah ikatan rangkap dua atau ekuivalennya yang dimiliki oleh molekul tersebut relatif terhadap hidrokarbon jenuh yang sesuai. Tabel 5.10 jika persen atom karbon dan oksigen dibagi dengan persen atom hidrogen akan didapatkan nilai DBE seperti pada Tabel 5.13. Tabel 5.13 memperlihatkan bahwa semua polimer yang terbentuk memiliki rumus empiris yang hampir sama, yakni $C_{10}HO_3$.

Sisi aktif yang dimiliki oleh senyawa pembawa hasil sintesis ini salah satunya adalah gugus –OH, oleh karena itu karakterisasi spektroskopi IR menjadi penting karena hasilnya akan memberikan informasi mengenai gugus-gugus fungsi dari masing-masing polimer. Gambar 5.34 adalah spektra FT-IR untuk Polieugenol dan poli-BADGE. Berdasarkan gambar spektra polieugenol dan poli-BADGE maka dapat diketahui bahwa terdapat perbedaan spektra antara keduanya. Perbedaan spektra dalam hal luas puncak dan terjadinya pergeseran panjang gelombang pada puncak –OH vibrasi ulur (*stretching*) mengindikasikan telah terjadinya reaksi taut silang BADGE-polieugenol (Gambar 5.35a). Serapan 1,4 disubstitusi para pada poli-BADGE khas terlihat pada 2059 cm⁻¹-1774 cm⁻¹ (Gambar 5.35b) di mana serapan ini tidak terdapat pada polieugenol. Serapan pada bilangan gelombang 1365,32 cm⁻¹ adalah vibrasi tekuk (*bending*) –OH pada spektra polieugenol dan intensitasnya menjadi hilang pada spektra poli-BADGE

terlebih pada Poli-BADGE 4:1 (Gambar 5.35c), hal ini karena gugus –OH polieugenol bereaksi dengan gugus epoksida BADGE membentuk gugus eter, sehingga rasio absorbansi gugus eter pada spektra IR setelah taut silang mengalami kenaikan dari 0,49 (polieugenol) menjadi 0,82 (poliBADGE 4:1). Terakhir, pada spektra IR sebelum dan setelah taut silang juga terdapat pergeseran bilangan gelombang gugus benzena tersubstitusi 1,2,4 *bending* (884 cm⁻¹ – 794 cm-1) melebar pada polieugenol, sedangkan pada poli-BADGE, gugus aromatiknya BADGE yang tersubstitusi akan menimbulkan serapan tajam pada 825,53 cm⁻¹ pada poli BADGE 4:1 dan 6:1 dan 717 cm⁻¹ pada poli-BADGE 2:1 (Gambar 5.35d).



Gambar 5.34 Spektra IR serbuk (a) polieugenol (b) poli-BADGE 2:1 (c) poli-BADGE 4:1 dan (c) poli-BADGE 6:1

Tabel 5.14 menyajikan analisis secara lengkap spektra polieugenol dan polieugenol-BADGE dan Tabel 5.15 menyajikan perbandingan rasio jenis serapan terhadap aril C–O–C eter. Tabel 5.15 memperlihatkan bahwa, rasio gugus –OH pada serapan 3448,72 cm⁻¹ mengalami peningkatan dibandingkan polieugenol,

artinya bahwa dengan penambahan mol polieugenol terhadap BADGE terjadi peningkatan gugus –OH secara signifikan hingga 71,4% pada poli-BADGE 4:1.



Gambar 5.35 Spektra IR khas polieugenol dan poli-BADGE 2:1, 4:1 6:1
(a) -OH *stretching* (b) Serapan 1,4 disubstitusi para pada poli-BADGE (c) Serapan -OH *bending* pada spektra polieugenol (d) vibrasi bending gugus benzena terubstitusi 1,2,4

No	Ionic coronon ID	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)	
	Jenis serapan ik	Polieugenol	Poli-BADGE
1.	Uluran O-H	3448,72	3425,58
2.	Regangan C-H sp ³	2931,80	2931,80
		2846,93	2870,08
3.	Serapan aromatik	Tidak ada	2059
	1,4-disubstitusi	Tiuak aua	1774
4.	Regangan Ar-H	1604,77	1604,77
5.	Tekukan C=C aromatik	1512,19	1512,19
		1458,18	1458,18
6.	Tekukan –OH dalam bidang	1365,60	Tidak ada
7.	Regangan tajam eter	1273,02	1024 44
	aromatik (aril-O-CH ₂)	1226,73	1254,44
8.	Regangan sedang eter aromatik (aril-O-CH ₂)	1033,85	1033,85
9.	Serapan aromatik	887,12	825,53
	1,2,4-trisubstitusi	794,82	717,52

Tabel 5.14 Analisis spektra inframerah polieugenol dan polieugenol-BADGE

Tabel 5.15 Perbandingan rasio intensitas serapan Polieugenol dan poli-BADGE terhadap gugus eter, 1033,85 cm⁻¹ (C-O-C =1)

Bilangan gelombang, cm ⁻¹	Polieugenol	Bilangan gelombang, cm ⁻¹	Poli-BADGE 2:1	Bilangan gelombang, cm ⁻¹	Poli-BADGE 4:1	Bilangan gelombang, cm ⁻¹	Poli-BADGE 6:1
3448,72	0,75	3448,72	0,92	3448,72	1,24	3448,72	0,79
Serapan	aromatik	2059	0,54	2059	0,30	2052	0,36
1,4-disub	titusi para	1774	0,63	1874	0,44	1867	0,49
1604,77	0,99	1604,77	1,33	1604,77	1,38	1604,77	1,04
1512,19	0,75	1512,19	0,34	1512,19	0,15	1512,19	0,18
1458,18	0,89	1458,18	0,52	1458,18	0,26	1458,18	0,35
1033,85	1,00	1033,85	1,00	1033,85	1,00	1033,85	1,00
918,12	1,22	717	1,00	825,53	1,59	825	0,76
794	1,14	Serapai	n aromatik 1,2,4	-trisubtitusi (t	erjadi pergesera	an λ pada Poli	-BADGE)

Rasio intensitas ini diperoleh dari hasil bagi semua jenis serapan terhadap C-O-C eter 1033,85 cm⁻¹. Kenaikan gugus –OH ini tentunya akan membantu proses transpor senyawa target, dan ini yang diharapkan dari proses taut silang tersebut. Setelah intensitas dikonversi ke absorbansi (Lampiran 37c), terlihat bahwa polimer dengan rasio mol taut silang poli-BADGE 4:1 memiliki absorbansi terbesar pada semua gugus. Absorbansi poli-BADGE pada spektra IR juga

mengalami kenaikan dengan bertambah rasio mol taut silang poli-BADGE, sehingga dimungkinkan bahwa proses polimerisasi telah berjalan optimal.

Hasil polimerisasi untuk co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6% terlihat pada Gambar 5.36. Hasil spektra IR pada Gambar 5.36 tersebut menunjukkan perbandingan eugenol, co-EDAF 6%, dan o-EEGDMA 6%, terlihat bahwa eugenol memiliki gugus yang khas yaitu senyawa aromatis tersubtitusi 1,2,4. Serapan senyawa aromatis biasanya ditunjukkan oleh pita serapan 900 – 800 cm⁻¹. Spektra tersebut, yaitu gugus aromatis ditunjukkan pada serapan 817,82 cm⁻¹. Serapan gugus alil (rentangan C=C) pada serapan 1636,5 cm⁻¹ yang diperkuat oleh pita serapan 650 – 900 cm⁻¹ (keluar bidang C=C) sedangkan gugus tak jenuh (vinil, –CH=CH₂) terlihat pada pita serapan 995,27 cm⁻¹. Serapan pada 3448,72 cm⁻¹ yang menunjukkan adanya gugus –OH. Munculnya puncak ganda (*double peak*) pada daerah 3500-3200 cm⁻¹ disebabkan karena sampelnya adalah berupa polimer (Pretsch *et al.*, 2000).



Gambar 5.36 Spektra IR dari (a) eugenol, (b) co-EDAF 6%, dan (c) co-EEGDMA 6%

Pita-pita pada daerah 3000-2800 cm⁻¹ kompleks menunjukkan adanya gugus metilen dan metil. Hal ini didukung oleh adanya pita-pita pada 1450 cm⁻¹ dan 1370 cm⁻¹, yakni gugus metil (–CH₃) yang ditujukkan oleh pita serapan pada 1365,60 cm⁻¹, dan adanya gugus metilen (–CH₂) ditunjukkan oleh serapan pada 1435,04 cm⁻¹. Perbedaan yang jelas dapat terlihat dengan membandingkan hasil IR eugenol dan co-EEGDMA dan co-EDAF yang terbentuk, yaitu hilangnya gugus alil C=C (1636,5 cm⁻¹) dan vinil (–CH=CH2) (995,27 cm⁻¹). Bukti lain adalah hilangnya serapan-serapan pada daerah 1000 – 650 cm⁻¹, hal ini menunjukkan telah terjadi reaksi adisi terhadap ikatan rangkap pada eugenol, artinya telah terjadi reaksi polimerisasi eugenol dan terbentuk co-EEGDMA dan co-EDAF. Timbulnya serapan 2931,8 cm⁻¹ pada polimer hasil sintesis yang terbentuk menunjukkan adanya CHsp³. Adanya gugus –OH ditunjukkan pada serapan 1604,77 cm⁻¹.

Spektra IR pada Gambar 5.36 memperlihatkan bahwa gugus –OH pada ketiga senyawa tersebut sangat berbeda. Terlihat bahwa, spektra –OH untuk co-EDAF dan co-EEGDMA memiliki absorbsi yang kuat, hal ini mengindikasikan bahwa kedua senyawa tersebut memiliki gugus –OH yang lebih melimpah dibandingkan polieugenol, karena efek gabungan dari absorpsi gugus –OH ini akan menghasilkan suatu puncak yang bersifat medium atau kuat. Absorpsi yang kuat ini juga terjadi bukan hanya pada gugus –OH, melainkan hampir semua spektra baik pada co-EEGDMA maupun co-EDAF, keduanya mempunyai absorpsi yang lebih kuat dibandingkan eugenol, sehingga dapat disimpulkan bahwa kopolimerisasi telah berhasil.

Gambar 5.37 merupakan spektra dari polieugenol, co-EEGDMA, dan co-EDAF. Spektra tersebut menunjukkan bahwa, polieugenol dan kedua polimer mempunyai pola yang hampir sama, hal ini karena tidak ada gugus baru yang muncul atau hilang, sehingga gugus fungsi polieugenol dan kedua polimer tersebut dapat dikatakan sama, kecuali serapan pada 1750 cm⁻¹ yang merupakan serapan khas C=O milik co-EEGDMA dan co-EDAF, sedangkan pada polieugenol tidak memiliki serapan ini. Serapan spektra pada ketiga polimer tersebut mempunyai pola yang hampir sama, oleh karena itu perbedaan ketiganya dilihat dari luas area spektra dan rasio intensitas masing-masing serapan (Tabel 5.16 dan 5.17).



Gambar 5.37 Spektra IR (a) polieugenol (b) co-EDAF 6% dan (c) co-EEGDMA 6%

Sampel	–OH	CH-sp ³	C=C aromatic	C=O keton	–OH tekukan dalam bidang
		2931,80	1604,77		0100010
	3448,72	2870,08	1512,19	1720,5	1365,5
Polieugenol	211,52	102,25	101,75	0	24,59
Co-EEGDMA 6%	314,80	103.37	116,10	48.88	34.21
Co-EDAF 6%	272,87	116.50	97,31	47,01	36,28

Tabel 5.16 Perbandingan luas puncak co-EEGDMA dan co-EDAF

Rasio intensitas pada Tabel 5.17 diperoleh dari hasil bagi intensitas gugus fungsi terhadap intensitas gugus fungsi C–O–C eter pada 1033 cm⁻¹. Serapan –OH, CHsp³ C=C aromatik, C=O keton dan –OH tekukan dalam bidang yang ditunjukkan pada Tabel 5.15 dan Tabel 5.16 tersebut memiliki rasio intensitas dan luas puncak yang lebih besar dibandingkan polieugenol. Hal ini disebabkan karena banyaknya gugus yang identik pada polimer tersebut terekam pada spektroskopi inframerah dan mengubah kuat relatif pita absorpsinya, sehingga kuatnya absorpsi memberikan gambaran bahwa kedua polimer tersebut memiliki gugus fungsi yang lebih banyak dibandingkan polieugenol.

Tabel 5.17 memperlihatkan bahwa, kekuatan intensitas pada semua gugus fungsi co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6% bertambah atau lebih besar dibandingkan polieugenol. Secara umum serapan yang terjadi disebelah kanan 1400 cm⁻¹ (*finger print*) diantara ketiga senyawa tersebut juga berbeda dalam hal intensitas, sehingga ketiga senyawa tersebut memiliki struktur yang berbeda. Kesimpulannya, bahwa telah terjadi senyawa baru dari proses kopolimerisasi tersebut.

Sampel	Sampel –OH		C=C aromatik	C=O Keton	–OH tekukan dalam bidang
		2931,80	1604,77		
	3448,72	2870,08	1512,19	1720,5	1365,5
Polieugenol	0,75	0,84	0,99	0	1,04
		0,93	0,75		
Co-EEGDMA 6%	0,88	0,83	1,22	1,54	1,14
		1,31	0,27		
Co-EDAF 6%	0,93	0,95	1,19	1,22	1,13
		1,22	0,50		

Tabel 5.17 Perbandingan rasio intensitas pada co-EEGDMA dan co-EDAF terhadap gugus eter, $1033,85 \text{ cm}^{-1}(\text{C-O-C} = 1)$

Tabel 5.15 dan 5.17 memperlihatkan bahwa poli-BADGE 4:1 memiliki rasio gugus –OH 41% lebih tinggi dibandingkan co-EEGDMA dan 33% lebih tinggi dibandingkan co-EDAF. Selain itu, poli-BADGE 4: 1 juga memiliki rasio C=C aromatik 13% lebih tinggi dibandingkan co-EEGDMA dan 16% dibandingkan co-EDAF. Perbandingan rasio gugus –OH pada serapan 3448,72 cm⁻¹ dan C=C aromatik pada 1604,77 cm⁻¹ antara poli-BADGE, co-EEGDMA dan

co-EDAF ini memberikan informasi bahwa poli-BADGE memiliki kemampuan transpor yang lebih besar dibandingkan dua polimer lainnya.



Gambar 5.38 Morfologi hasil SEM dari serbuk poli-BADGE 2:1 (a) 700x (b) 2000x, poli-BADGE 4:1 (c) 700x, (d) 2000x dan poli-BADGE 6:1 (e) 700x, (f) 2000x

Karakterisasi serbuk polimer yang terbentuk selanjutnya dianalisis menggunakan SEM (SU-8000) karena dengan bantuan SEM ini akan didapatkan informasi yang berkaitan dengan sifat fisik material khususnya morfologi permukaan material yang diuji. Malboubi *et al.* (2011) dan Mohammadkhani *et al.*

(2011) telah menggunakan teknik SEM stereoskopik dan *magnification* yang tinggi (>100000 kali) untuk memperoleh gambar permukaan dengan tiga dimensi sehingga dapat membedakan sifat permukaan nano struktur dan pipet.

Gambar 5.38 memperlihatkan morfologi permukaaan poli-BADGE 2:1, 4:1 dan 6:1. Gambar 5.38 tersebut menunjukkan bahwa ketiga serbuk polimer memiliki tekstur permukaan hampir sama yaitu terikat kuat, menggerombol dan nampak kenyal. Serbuk polimer yang terbentuk ini pada awalnya berbentuk padatan yang liat dan kenyal, sehingga susah untuk ditumbuk atau dihaluskan. Hal ini menandakan bahwa ikatan silang antar rantai polimer tersebut menyebabkan terjadinya jaringan yang kaku dan membentuk bahan yang keras. Bertambahnya jumlah mol polieugenol menyebabkan jumlah ikatan silang semakin banyak sehingga polimer semakin kaku dan mudah patah. Hal ini tergambarkan oleh hasil SEM tersebut. Bentuknya yang bergerombol memperlihatkan bahwa ketiga polimer tersebut memiliki kekuatan ikatan yang sangat kuat sehingga polimer tersebut susah untuk dipisahkan (dihaluskan).



Gambar 5.39 Morfologi hasil SEM dari serbuk co-EEGDMA 6% (a) 700x (b) 1500x dan co-EDAF 12% (c) 150x, (d) 500x

Morfologi serbuk co-EEGDMA 6% dan co-EDAF6% selanjutnya juga dianalisis menggunakan SEM seperti yang tersaji pada Gambar 5.39. Morfologi hasil SEM tersebut menunjukkan bahwa serbuk co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6% memiliki pola morfologi yang hampir sama dan seragam, berbentuk bongkahan yang padat dan saling pisah satu dengan lainnya. Perbedaan keduanya terlihat hanya pada kepadatan bongkahan yang terbentuk. Bongkahan padatan pada co-EDAF terlihat lebih padat dibandingkan dengan co-EEGDMA. Terlihat jelas pada Gambar 5.39d, bahwa bongkahan serbuk co-EDAF lebih kokoh dan berisi dibandingkan serbuk co-EEGDMA pada Gambar 5.39b. Hal ini dimungkinkan karena titik leleh co-EDAF 6% yang mencapai 91,4 °C lebih tinggi dibandingkan co-EEGDMA 6% yang hanya mencapai 89,3 °C.

Karakterisasi selanjutnya adalah analisis menggunakan TGA dan DTA. Analisis termal menggunakan alat TG-DTA ini dilakukan untuk penentuan temperatur dan terjadinya reaksi peruraian yang menyebabkan perubahan berat sampel. Perubahan massa polimer dan perubahan sifat fisik pada penelitian ini dilakukan terhadap co-EEGDMA 6%, co-EDAF 6% dan poli-BADGE 4:1.

Gambar 5.40 adalah kurva DTA dan TGA poli-BADGE dengan berat sampel awal 3,686 mg, dipanaskan pada laju konstan (kondisi pemanasan dinamis), yaitu pada kecepatan pemanasan 10 °C/menit dengan interval temperatur antara 30 - 900 °C. Sampel mengalami *undershooting* pada temperatur 25,9 - 34,9 °, yaitu suatu keadaan di mana sampel tidak mengalami penurunan berat atau beratnya konstan pada interval waktu tertentu sampai sampel mulai terjadi dekomposisi secara kontinyu (Ehrenstein *et al.*, 2004).

Dekomposisi poli-BADGE 4:1 seperti terlihat pada kurva TGA Gambar 5.40 dimulai dari temperatur 35,6 °C sampai 541 °C juga ditunjukkan pada kurva DTA sebagai proses eksotermik. Gambar 5.40 juga menunjukkan bahwa penurunan berat poli-BADGE 4:1 terjadi dengan tiga proses utama. Perubahan berat pertama terjadi pada interval temperatur 34,9 – 350 °C. Poli-BADGE 4:1 adalah senyawa yang memiliki gugus hidroksi sehingga, perubahan berat pada polimer ini diduga berhubungan dengan pelepasan air (penguapan) yang terkandung di dalam sampel, yaitu sebesar 21,3%. Perubahan kedua, diduga karena pelepasan senyawa-senyawa yang bersifat volatil, yaitu $CO_{2(g)}$ dan $CO_{(g)}$. Banyaknya atom oksigen yang terkandung pada polimer tersebut, sehingga penurunan berat pada step kedua ini cukup besar, yaitu 18,5%. Puncak eksotermik pertama dan kedua yang berdekatan dan langsung diikuti puncak eksotermik yang ketiga menunjukkan terjadi kesinambungan dalam penurunan berat sampel.



Gambar 5.40 Kurva DTA dan TGA poli-BADGE 4:1

Penurunan berat ketiga sebesar 39,2% terjadi pada interval temperatur 400-456 °C yang berhubungan dengan proses pemutusan ikatan-ikatan benzena dalam poli-BADGE 4:1 disertai oleh proses depolimerisasi rantai BADGE dan reaksi pirolitik. Lamanya proses penurunan berat hingga 45 menit mengindikasikan meruahnya senyawa sehingga pemutusan ikatan membutuhkan waktu yang panjang. Berdasarkan termogram tersebut juga terlihat bahwa pada akhir proses termogravimetri masih terdapat sisa senyawa yang tertinggal, hal ini diduga merupakan sisa residu atom-atom karbon.

Pada termogram Gambar 5.41 menunjukkan perbedaan yang cukup signifikan dari proses penurunan berat dan aliran panas (*heat flow*) yang terjadi pada polieugenol dan poli-BADGE 4:1, khususnya pada penurunan berat yang berhubungan dengan proses pemutusan ikatan-ikatan benzena. Gambar 5.41a memperlihatkan bahwa interval proses penurunan berat pada polieuegnol berbeda

dengan poli-BADGE 4:1. Proses perubahan berat step pertama antara polieugenol dan poli-BADGE terjadi hingga temperatur 350 °C, dengan penuruan berat sebesar 20,5% untuk polieugenol dan 21,3% untuk poli-BADGE 4:1. Penurunan berat yang hampir sama ini mengindikasikan bahwa kedua polimer tersebut mempunyai kandungan air hampir sama.



Gambar 5.41 Termogram (a) TG dan (b) DTA polieugenol dan poli-BADGE 4:1

Aliran panas (*heat* flow) adalah hasil bagi dari kapasitas panas (q) persatuan waktu (t). Berdasarkan kurva DTA (Gambar 5.41b) terlihat bahwa aliran panas pada puncak kurva DTA sangat berbeda. Pada struktur poli-BADGE 4:1 memungkinkan jarak rantai antara monomer yang satu dengan lainnya dalam polimer menjadi lebih dekat sebagai akibat timbulnya ikatan hidrogen

intermolekul di antara monomer dalam polimer lebih banyak dibandingkan polieugenol. Situasi dan struktur ini cukup menyulitkan proses pemutusan ikatan senyawa sehingga membutuhkan energi yang lebih tinggi untuk memutuskan ikatan-ikatan tersebut. Puncak yang paling nyata terlihat adalah pada puncak 3 (milik poli-BADGE 4:1) dan 5 (milik polieugenol). Perubahan fasa pada temperatur 450 °C (puncak 3) memerlukan energi 120 mW atau setara dengan 77,3 kalori, sedangkan polieugenol dengan perubahan fasa pada temperatur 461 °C hanya memerlukan energi 79 mW (52,2 kalori). Contoh perhitungan terlihat pada Lampiran 39.

Perbedaan lain yaitu jika dilihat dari perubahan berat 5%, 20%, 50% dan perubahan berat maksimal dari kedua polimer tersebut juga berbeda (Tabel 5.18). Berdasarkan data TG-DTA maka dapat disimpulkan telah terjadi polimerisasi polieugenol menggunakan BADGE.

Sampal	T _{5%}	T _{20%}	T _{50%}	T _{maks}
Samper	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Polieugenol	222,0	344,8	457,4	529,2
Poli-BADGE 4:1	299,7	346,4	423,0	455,7

Tabel 5.18 Temperatur saat dekomposisi sampel poli-BADGE 4:1dan polieugenol pada T_{5%}, T_{20%}, T_{50%}, dan T_{maks}

Analisis selanjutnya adalah analisis TG-DTA serbuk co-EEGDMA 6% dan co-EDAF6% yang terbentuk dari hasil polimerisasi. Gambar 5.41 adalah kurva TGA dan DTA co-EEGDMA 6% dengan berat sampel awal 7,904 mg, dipanaskan pada laju konstan, yaitu pada kecepatan pemanasan 10 °C/menit, dengan interval temperatur 30 - 900 °C.

Dekomposisi co-EEGDMA 6% yang terlihat pada kurva TGA Gambar 5.41 terjadi pada interval temperatur 30 – 541 °C juga ditunjukkan pada DTA sebagai proses eksotermik. Berdasarkan Gambar 5.41 terlihat bahwa terjadi tiga proses utama penurunan berat. Perubahan berat pertama terjadi pada interval temperatur 33,7 – 359 °C. Perubahan berat ini diduga berhubungan dengan pelepasan air (penguapan) yang terkandung di dalam sampel. Banyaknya gugus hidroksi yang terdapat dalam co-EEGDMA 6% membuat penurunan berat pada proses ini cukup tinggi yaitu sebesar 20,2%.



Gambar 5.41 Kurva DTA dan TGA serbuk co-EEGDMA 6%

Perubahan berat kedua yang terdeteksi pada kurva TGA sebesar 14,6% yang terjadi pada interval 359 – 405 °C tetapi hampir tidak memiliki padanan jejak pada TGA. Proses penurunan berat pada step kedua ini terjadi pada temperatur yang cukup tinggi dengan interval temperatur yang relatif pendek. Hal ini diduga karena pemutusan ikatan-ikatan atau hilangnya CO dan OCH₃. Perubahan berat ketiga sebesar 56,5% yang terdeteksi pada kurva DTA dengan dua puncak kecil. Interval temperatur 405 – 541 °C hampir tidak memiliki padanan jejak pada TGA. Proses penurunan berat pada step ketiga ini terjadi pada temperatur yang cukup tinggi dengan interval temperatur yang cukup panjang. Hal ini diduga (terutama disebabkan) karena pemutusan ikatan-ikatan benzena dan pemutusan (depolimerisasi) cincin-cincin benzena, sehingga temperatur dan waktu yang dibutuhkan untuk menyelesaikan proses ini cukup panjang.

Hal yang sama terjadi juga pada senyawa co-EDAF yang memiliki pola penurunan berat hampir sama dengan co-EEGDMA, tetapi memiliki pola kurva DTA berbeda seperti yang terlihat pada Gambar 5.42. Sampel co-EDAF 6% yang digunakan adalah 9,60 mg dan dipanaskan pada laju konstan, yaitu pada kecepatan pemanasan 10 °C/menit, dengan interval temperatur antara 30 – 900

°C. Kurva TGA pada Gambar 5.42 terlihat adanya perubahan dan penurunan berat yang terjadi pada 37,2 – 546 °C, sedangkan pada DTA terlihat sebagai kurva proses eksotermik. Sampel mengalami *undershooting* pada temperatur 25,9 - 37,2 °C.



Gambar 5.42 Kurva DTA dan TGA serbuk co-EDAF 6%

Dekomposisi co-EDAF 6% yakni pada kurva TGA terlihat adanya perubahan berat yang terjadi pada interval temperatur 37,2 – 546 °C. Perubahan berat ini juga ditunjukkan pada DTA sebagai proses eksotermik (Gambar 5.42). Berdasarkan Gambar 5.42 terlihat bahwa terjadi tiga proses utama penurunan berat. Perubahan berat pertama terjadi pada interval temperatur 37,2 – 361 °C. Perubahan berat ini diduga berhubungan dengan dehidrasi sampel yaitu pelepasan air (penguapan) yang terkandung di dalam sampel. Banyaknya gugus hidroksi yang terdapat dalam co-EDAF 6% membuat penurunan berat pada proses ini cukup tinggi yaitu sebesar 22,7%.

Perubahan berat kedua yang terdeteksi pada kurva DTA sebesar 14,8% yang terjadi pada interval 361 – 408 °C tetapi hampir tidak memiliki padanan jejak pada TGA. Proses penurunan berat pada step kedua ini terjadi pada temperatur yang cukup tinggi dengan interval temperatur yang cukup panjang

yaitu sekitar 361 - 408 °C. Hal ini diduga karena pemutusan ikatan-ikatan atau hilangnya CO dan OCH₃ yang terkandung pada polimer tersebut. Perubahan berat ketiga yang terdeteksi pada kurva DTA dengan dua puncak kecil sebesar 54% (30,2% dan 23,8%). Interval temperatur 498 – 546 °C hampir tidak memiliki padanan jejak pada TGA. Proses penurunan berat pada step ketiga ini terjadi pada temperatur yang tinggi dengan interval yang cukup panjang. Hal ini diduga karena pemutusan ikatan-ikatan benzena dan pemutusan (depolimerisasi) cincin-cincin benzena, sehingga temperatur dan waktu yang dibutuhkan untuk menyelesaikan proses ini cukup panjang.

Gambar 5.43 adalah perbandingan DTA polieugenol, poli-BADGE 4:1, co-EEGDMA 6%, dan co-EDAF 6%, terlihat bahwa temperatur transisi gelas yang terbentuk memiliki pola yang sama, yaitu melebar dan mendatar, sehingga temperatur transisi gelasnya ditentukan dengan metode *midpoint temperature* (Ehrenstein *et al.*, 2004 dan Stevens, 2001). Tabel 5.19 merangkum temperatur transisi gelas (T_g) dari polieugenol, poli-BADGE4:1, co-EEGDMA 6%, dan co-EDAF 6%.



Gambar 5.43 Kurva DTA polieugenol, poli-BADGE 4:1, co-EEGDMA 6%, dan co-EDAF 6%

Tabel 5.19 memperlihatkan bahwa, polieugenol memiliki temperatur transisi gelas (T_g) yang paling rendah dan semakin kebawah temperatur transisi gelas semakin tinggi. Hal ini mengindikasikan bahwa percabangan pada polimer yang terbentuk semakin bertambah, semakin naiknya sifat kepolaran dan bertambahnya cincin benzena (Steven, 2001). Poli-BADGE diprediksikan memiliki gugus-gugus substituen bercabang dan polaritas yang lebih tinggi, karena percabangan dan polaritas akan menaikkan T_g . Temperatur transisi gelas yang tinggi juga disebabkan karena perbedaan cincin benzena yang dimiliki oleh poli-BADGE lebih banyak. Menurut Stevens (2001), polimer aromatik memiliki struktur yang kaku dan scara karakteristik memiliki temperatur transisi gelas yang tinggi, viskositas leburan yang tinggi dan kelarutan yang rendah. Beberapa faktor yang mempengaruhi temperatur transisi gelas, yaitu bertambahnya percabangan, sifat polaritas, ikatan hidrogen dan penambahan cincin benzena.

Polimer	Interval	Temperatur
	Temperatur T _g	T_{g}
	(°C)	(°Č)
Polieugenol	95,5 - 104,8	100,2
Co-EDAF 6%	113,0 - 116,7	114,5
Co-EEGDMA 6%	126,8 - 130,8	128,8
Poli-BADGE 4:1	224,8 - 228,6	226,6

Tabel 5.19 Temperatur Tg pada poli-BADGE4:1, co-EEGDMA 6%,
co-EDAF 6% dan polieugenol

Perbedaan polimer hasil sintesis poli-BADGE 4:1, co-EEGDMA 6%, co-EDAF 6% dan polieugenol tersebut dapat juga dilihat dengan melihat temperatur di mana terjadi dekomposisi sampel sebesar 5% ($T_{5\%}$), 20% ($T_{20\%}$), 50% ($T_{50\%}$) dan temperatur maksimal (T_{maks}) sebagaimana yang telah dilakukan oleh Koz *et al.* (2008) saat menganalisis polimer yang memiliki karakteristik yang sama atau hampir sama, yaitu antara poli(asetilena-tiopena) dan poli(fenilasetilena). Pada Tabel 5.20 terlihat adanya perbedaan temperatur pada $T_{5\%}$, $T_{20\%}$, $T_{50\%}$ dan T_{maks} . Adanya perbedaan temperatur $T_{5\%}$, $T_{20\%}$, $T_{50\%}$ dan T_{maks} pada polieugenol, co-

Polimer	T _{5%}	T _{20%}	T _{50%}	T _{maks}
ronner	(°C)	(°C)	(°C)	(°C)
Polieugenol	222,0	344,8	457,4	532,8
Co-EEGDMA 6%	211,2	359,2	447,6	543,4
Co-EDAF 6%	242,8	351,9	444,5	546,3
Poli-BADGE 4:1	297,0	343,8	424,1	449,1

Tabel 5.20 Temperatur saat dekomposisi sampel pada $T_{5\%}$, $T_{20\%}$, $T_{50\%}$ dan T_{maks}

EEGDMA, co-EDAF dan poli-BADGE menandakan bahwa keempat polimer

tersebut adalah saling berbeda.



Gambar 5.44 Kurva TGA polieugenol, poli-BADGE 4:1, co-EEGDMA 6%, dan co-EDAF 6%

Perbedaan lain dari keempat polimer ini adalah energi yang diperlukan pada perubahan fasa (*heat flow*) dan penurunan berat yang terjadi pada perubahan berat pertama yaitu pada temperatur di bawah 350 °C. Perubahan berat yang

diduga berhubungan dengan dehidrasi sampel ini yaitu pelepasan (penguapan) air yang terkandung di dalam sampel. Keempat polimer tersebut, walaupun samasama memiliki gugus hidroksi tetapi penurunan berat pada proses pelepasan air ini memiliki nilai persentase yang berbeda, yaitu 20,5% (polieugenol), 20% (co-EDVB 6%), 21,3% (poli-BADGE 4:1), 20,2% (co-EEGDMA 6%) dan 22,7% (co-EDAF 6%).

Polimer yang terbentuk dari taut silang polieugenol dan BADGE yaitu poli-BADGE 4:1 memiliki cincin benzena yang lebih banyak dibandingkan polimer yang terbentuk dari taut silang EGDMA maupun DAF, sehingga terekam pada kurva TGA dengan garis yang berbeda, lebih datar dibandingkan dengan kurva TGA pada poli-BADGE (Gambar 5.44). Hal ini bisa terjadi karena polimer tersebut mengandung cincin benzena lebih banyak dibandingkan yang lainnya (Stevens, 2001).

Adanya perbedaan kurva TGA-DTA antara keempat polimer tersebut di atas mengindikasikan bahwa proses polimerisasi telah berhasil. Temperatur eliminasi H₂O untuk sampel pada ketiga polimer hampir tidak ada perbedaan, tapi setelah temperatur di atas 350 °C mulai terjadi perbedaan sehingga dapat disimpukan bahwa bahwa keempat polimer tersebut berbeda satu dengan yang lainnya.

Analisis selanjutnya terhadap co-EEGDMA dan co-EDAF adalah analisis H-NMR menggunakan spektrometer H-NMR 400 MHz. Analisis spektra ¹H-NMR terhadap co-EEGDMA dan co-EDAF (Gambar 5.45) memberikan serapan pada beberapa daerah, yaitu pergeseran kimia pada 6,59 - 6,79 adalah proton 3H dari benzena, kemudian pergeseran 2H dari –CH₂ muncul pada 2,18 –2,19 serta munculnya puncak multiplet pada pergeseran 0,8 - 1,5 merupakan karakteristik dari gugus metil –CH₃ yang merupakan tulang punggung polimer. Analisis ¹H-NMR selengkapnya seperti terlihat pada Tabel 5.21. Berbeda pada spektra senyawa co-EDVB (Gabar 5.8), yakni pada puncak d pada spektra co-EEGDMA dan co-EDAF lebih jelas terlihat dibandingkan dengan spektra co-EDVB. Hal ini mengindikasikan bahwa rantai polimer kedua senyawa tersebut lebih terbuka. Spektra co-EEGDMA dan co-EDAF jika dibandingkan dengan spektra polieugenol (Gambar 5.7), terlihat bahwa ada peningkatan luas puncak–OH, dan puncak benzena serta puncak dari metoksi (puncak a, b dan c) secara signifikan.



Gambar 5.45 Spektra ¹H-NMR(a) co-EDAF 6% dan (b) co-EEGDMA 6%

Tabel 5.21 Analisis spektra ¹H-NMR co-EEGDMA 6% danco-EDAF 6%

Puncak	Pergeseran kimia	Kenampakan	Jumlah dan
	δ (ppm)		kedudukan atom H
а	6,59 - 6,79	Multiplet	3 H dari benzena
b	5,44 - 5,55	Singlet	1H dari –OH
c	3,79 - 3,98	Singlet	3H dari –OCH ₃
d	2,5 - 3,5	Doublet	2H dari –CH ₂
e	0,8-2,0	Multiplet	3H dari –CH ₃

Karakterisasi selanjutnya adalah analisis poli-BADGE 2:1, 4:1 dan 6:1 menggunakan ¹³C-NMR seperti terlihat pada Gambar 5.46, hal ini dilakukan karena poli-BADGE tidak larut pada beberapa pelarut organik sehingga tidak dilakukan analisis H-NMR. Spektroskopi NMR karbon 13 menghasilkan informasi struktur mengenai karbon-karbon dalam sebuah molekul organik.

Analisis spektra ¹³C-NMR terhadap poli-BADGE memberikan serapan pada beberapa daerah seperti terangkum pada Tabel 5.22.



Gambar 5.46 ¹³C-NMR, Poli-BADGE (a) 2:1, (b) 4:1 dan (c) 6:1

Gambar 5.46 memperlihatkan dengan jelas adanya perbedaan puncak proton karbon metilen milik polieugenol, yaitu dibawah 50 ppm. Penambahan polieugenol terhadap BADGE menyebabkan puncak pada sekitar 50 ppm semakin tidak terlihat pada poli-BADGE 6:1 atau poli-BADGE 4:1 (semakin banyak puncak yang timbul) dibandingkan poli-BADGE 2:1. Karbon –C–O (puncak h) benzena tanpa hidrogen akan nampak sebagai puncak singlet, karena atom C no 1 pada gugus benzena ini memang tidak memiliki atom hidrogen. Adanya pergeseran absorbsi pada karbon ini dari 155,1 ppm menjadi 155,6 ppm atau 155,5 ppm, setelah itu adanya pergeseran pada puncak karbon aromatik BADGE (puncak e) dari 111,6 ppm menjadi 112,2 ppm dan 112,5 ppm dan terakhir pergeseran pada karbon C–OCH₃ (puncak g) dari 141,9 ppm menjadi 145,3 ppm

dan 145,2 ppm memberikan isyarat adanya perbedaan di antara ketiga polimer tersebut.

Duncolz	Proton	Pergeseran kimia, δ (ppm) Poli-BADGE				
Funcak		Polieugenol*	2:1	4:1	6:1	
а	C metilen	43,3	< 50	< 50	< 50	
		(2 puncak)	(2 puncak)	(5 puncak)	(5 puncak)	
b	C metoksi	56,1	53,5	53,9	54,0	
с	C BADGE	-	67,4	68,4	68,0	
d	C hidroksi	111,1	111,6	112,1	112,2	
e	C aromatik	114,6-122,0	116-135	116-135	116-135	
	BADGE					
f	C tanpa H	132,6	135,8	135,0	135,6	
g	C-OCH ₃	143,7	141,9	145,3	145,2	
	benzena					
h	C-O-CH ₂	146,2	155,1	155,6	155,5	

Tabel 5.22 Analisis spektra ¹³C-NMR poli-BADGE 2:1. 4:1 dan 6:1

*) La Harimu (2010)

Hasil analisis ¹³C-NMR polieugenol seperti terlihat pada Tabel 5.22, yaitu adanya serapan pada 143,7 ppm menunjukkan karbon yang mengikat atom O pada gugus hidroksi, lalu pergeseran pada 146,2 ppm menunjukkan serapan karbon yang mengikat oksigen pada gugus metoksi, adanya pergeseran pada 132,6 ppm merupakan sinyal karbon aromatik yang mengikat rantai propilen, serapan 122, 114,6 dan 111,1 ppm sebagai serapan karbon aromatik, karbon-karbon muncul pada daerah 43,3 ppm, 31,3 dan 34,8 ppm, terakhir serapan yang muncul pada 56,1 ppm adalah berasal dari karbon metoksi.

5.3.2 Studi transpor fenol menggunakan co-EDGMA, co-DAF dan Poli-BADGE

Pengaruh pH fasa sumber terhadap transpor fenol

Suatu proses transpor akan dipengaruhi oleh pH atau keasaman suatu larutan oleh karena itu beberapa penelitian (Nosrati *et al.*, 2011, Venkateswaran dan Palanivelu, 2005) menjadikan keasaman atau pH asam untuk mengetahui pengaruh pH terhadap transpor fenol. Penelitian ini, untuk mengetahui pH optimum pada transpor fenol dilakukan transport dengan membuat lima variasi

pH pada larutan fenol 60 ppm, yaitu pH 3,5, 4,5, 5,5, 6,5 dan 8,0. Pengaturan pH dilakukan menggunakan larutan NH₃ dan HCl_, di mana penambahan larutan NH₃ dan HNO₃ tersebut diusahakan seminimal mungkin untuk menghindari adanya pengaruh ion lain dan perubahan volume larutan yang terlalu banyak. Efisiensi fenol yang tertranspor ke fasa penerima, jika dilihat dari pengaruh pH (Lampiran 27), optimum pada pH asam.

Transpor fenol optimum pada penelitian ini tercapai pada pH 4,5-5,5. Peningkatan keasaman akan mengakibatkan kenaikan persentase transpor fenol, sehingga jika tingkat keasaman dinaikkan, maka fenol akan berada pada bentuk molekulnya, akibatnya proton pada gugus –OH fenol tidak terlepas dari molekul sebelum melewati membran. Selain itu, jika pada bentuk molekulnya, fenol akan lebih larut dalam fasa organik dibandingkan fasa air, sehingga fenol akan lebih cenderung menuju ke membran, hal ini terlihat pada Gambar 5.47 di mana pada pH 3,5 fenol yang tertranspor mencapai hampir 87% untuk poli-BADGE lebih tinggi dibandingkan co-EDAF dan co-EEGDMA hanya mencapai 26% dan 27%, tetapi fenol yang mencapai pada fasa penerima mencapai 11% (poli-BADGE), 26% (co-EDAF) dan 19% (co-EEGDMA). Hal ini menunjukkan bahwa poli-BADGE lebih efektif dalam mentranspor fenol dibandingkan kedua polimer lainnya walaupun masih tertahan pada fasa membran. Poli-BADGE pada pH 4,5 mencapai transpor fenol maksimum yaitu 40%, sementara co-EDAF dan co-EEGDMA baru mencapai 36% dan 25%. Hal ini karena pada pH 4,5 fenol berada pada fasa molekular, sehingga memungkinkan terjadinya ikatan hidrogen dan interaksi π - π lebih banyak daripada ion fenolat.

Pada suasana pH asam akan terjadi daya dorong karena perbedaan pH pada fasa sumber dan fasa penerima lebih besar, sehingga proses transpor fenol semakin meningkat. Transpor fenol melalui senyawa pembawa terjadi melalui mekanisme transpor akibat perbedaan konsentrasi (gradien konsentrasi) pada fasa sumber dan fasa penerima, kemudian transpor balik fenol ke fasa membran dicegah dengan menambahkan NaOH sebagai *stripping agent* pada fasa penerima. *Stripping agent* inilah yang bekerja mengkonversi fenol menjadi senyawa turunannya, yaitu sodium fenolat dan menjebak senyawa tersebut dalam fasa penerima sehingga tidak kembali ke fasa membran (Mortaheb *et al.*, 2008).



Gambar 5.47 Transpor fenol dengan variasi pH fasa sumber

Semakin tinggi pH fenol (setelah pH 4,5), maka fenol akan cenderung menjadi ion fenolat dan lebih cenderung tersolvasi oleh air, sehingga interaksi antar –OH pada fenol dan senyawa pembawa akan berkurang, sehingga semakin tinggi pH akan menurunkan transpor pada proses transpor fenol. Hal ini dapat dilihat pada penurunan konsentrasi fenol pada pH 6,5 dan 8,5. Secara umum, kondisi optimum ketiga polimer diperoleh pada pH 4,5 – 5,5, yakni pH 4,5 pada poli-BADGE dan pH 5,5 pada co-EDAF dan co-EEGDMA.

Gambar 5.48 memperlihatkan bahwa spektra IR co-EDAF pada pH 5,5 memiliki intensitas serapan paling kecil, termasuk pada serapan pada gugus –OH. Hal ini mengindikasikan bahwa proses transpor fenol mempengaruhi gugus fungsi yang ada pada membran, khusunya pada pada pH 5,5.

Adanya proses transpor, berarti adanya perpindahan fenol, baik melalui ikatan hidrogen atau interaksi π - π sehingga mengakibatkan gugus-gugus fungsi pada membran mengalami pengurangan. Semakin banyak fenol yang tertranspor artinya semakin banyak gugus fungsi bekerja untuk memindahkan fenol dari fasa sumber ke fasa penerima, sehingga pada pH 5,5 tersebut gugus fungsi pada membran berfungsi secara optimal karena pada pH tesebut fenol berada dalam

bentuk molekulnya akibatnya gugus-gugus fungsi pada membran menjadi lemah dan bisa juga gugus fungsi yang masih ada tertutup oleh fenol yang belum tertranspor. Mekanisme transpor fenol dengan senyawa pembawa diprediksi terjadi melalui ikatan hidrogen dan interaksi π - π antara fenol dan polimer hasil sintesis.



Gambar 5.48 Perbandingan spektra FT-IR membran co-EDAF setelah transpor 24 jam pada (a) pH 4,5, (b) pH 3,5, (c) pH 6,5, (d) pH 8 dan (e) pH 5,5

Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap transpor fenol

Studi mengenai pengaruh NaOH pada fasa penerima dilakukan berdasarkan pengaruh sifat basa NaOH pada fasa penerima terhadap transpor fenol, karena proses transpor fenol juga dipengaruhi oleh NaOH (Nosrati *et al.*, 2011). Oleh karena itu untuk mengetahui pengaruh NaOH pada penelitian ini dilakukan transpor dengan membuat lima variasi konsentrasi NaOH, yaitu 0,01, 0,05, 0,15, 0,25 dan 0,50 M sebagai fasa penerima dan larutan fenol 60 ppm sebagai fasa sumber, selanjutnya diaduk pada temperatur kamar selama 24 jam

menggunakan *stirrer*. Setelah pengadukan selesai, dilakukan pemisahan antara fasa sumber dan fasa penerima. Konsentrasi fenol yang terdapat pada fasa sumber dan fasa penerima untuk masing-masing larutan kemudian dianalisis.

Konsentrasi penerima (NaOH) mempengaruhi transpor fenol, hal ini ditunjukkan pada Gambar 5.49. Gambar 5.49 ini memperlihatkan bahwa semakin meningkatnya konsentrasi NaOH maka akan meningkatkan persen fenol yang tertranspor. Konsentrasi 0,25 M merupakan konsentrasi optimum fenol dapat tertranspor untuk co-EDAF dan co-EEGDMA yaitu sebesar 44% dan 39%. Hal ini karena pada konsentrasi 0,25 M lebih pekat dan memiliki sifat basa yang kuat sehingga proses pelepasan ion fenolat pada antar muka fasa membran lebih cepat.



Gambar 5.49 Pengaruh konsentrasi NaOH terhadap konsentrasi persentase fenol tertranspor

Kepekatan ini tidak berlaku pada konsentrasi 0,5 M, karena pada konsentrasi ini transport fenol mengalami penurunan yaitu menjadi 32% dan 31% hal ini dimungkinkan karena sisi aktif pada membran mengalami kelarutan pada fasa penerima, sedangkan pada konsentrasi NaOH yang lebih kecil dari 0,25 M, banyaknya fenol yang tertranspor ke fasa penerima tidak sebanding dengan banyaknya ion Na⁺, sehingga fenol yang terkonversi menjadi ion fenolat sedikit akibatnya fenol yang tertranspor juga rendah, walaupun ada peneliti lain yang menggunakan NaOH 0,2 M sebagai konsentrasi NaOH optimum dalam transpor fenol dengan menggunakan sistem SLM (Venkateswaran dan Palanivelu, 2006).

Berbeda dengan kedua polimer tersebut, transpor fenol optimum pada poli-BADGE didapatkan pada penggunaan konsentrasi NaOH sebesar 0,5 M. Konsentrasi NaOH dalam transpor fenol menggunakan membran poli-BADGE ini memiliki dampak yang signifikan terhadap penerimaan fenol menjadi ion fenolat. Konsentrasi NaOH 0,01 M hanya 22% mengubah fenol menjadi ion fenolat, semakin besar konsentrasi NaOH sebagai stipping agent pada fasa penerima, semakin banyak fenol yang terlucuti menjadi ion fenolat sekaligus mencegahnya kembali tertranspor ke fasa membran sampai pada konsentrasi fenol optimum yakni pada konsentrasi NaOH 0,5 M. Fenol tertranspor mencapai 65%, artinya lebih dari 39 ppm NaOH mampu mengubah fenol menjadi ion fenolat. Gambar 5.50 memperlihatkan bahwa spektra IR co-EDAF pada konsentrasi NaOH 0,5 M memiliki intensitas serapan paling kecil, termasuk pada serapan pada gugus -OH. Hal ini mengindikasikan bahwa proses transpor fenol mempengaruhi gugus fungsi yang ada pada membran, khusunya pada pada konsentrasi 0,5 M. Adanya proses transpor, berarti adanya perpindahan fenol, baik melalui ikatan hidrogen atau interaksi π - π sehingga mengakibatkan gugus-gugus fungsi pada membran mengalami pengurangan. Semakin banyak fenol yang tertranspor artinya semakin banyak gugus fungsi bekerja untuk memindahkan fenol dari fasa sumber ke fasa penerima.

Berbeda pada pengaruh pH, maka pengaruh konsentrasi NaOH ini justru intensitas serapan terkecil terjadi pada konsentrasi 0,5 M, tetapi transpor optimum terjadi pada konsentrasi 0,25 M. Hal ini dimungkinkan karena pada konsentrasi 0,25 M tersebut gugus fungsi pada membran berfungsi secara optimal sedangkan pada konsentrasi 0,5 M larutan fasa penerima terlalu pekat, sehingga trasnpornya menurun karena gugus fungsi atau sisi aktif pada membran dimungkinkan larut pada fasa penerima, sehingga sisi aktif pada membran mengalami penurunan, akibatnya transpor fenol menurun.

Febriasari (2010) telah melakukan studi pengaruh pH penerima terhadap transpor fenol. Hal ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh sifat basa pada fasa penerima terhadap pelepasan kation senyawa pembawa yang menyebabkan warna kuning pada larutan pada fasa penerima. Hasil penelitian didapatkan bahwa pH optimum dengan pelepasan kation paling sedikit adalah pada pH 11 dengan absorbansi sebesar 0,099. Nilai ini jauh lebih sedikit dibandingkan pada pH 13 dengan absorbansi 0,405. Hal ini membuktikan bahwa, ada pelarutan sisi aktif dari membran ke fasa penerima. Pelarutan sebagian material membran ini selain dibuktikan dengan adanya warna larutan fasa penerima menjadi kuning, juga dilihat dari hasil SEM pada membran tersebut, seperti terlihat pada Gambar 5.51.



Gambar 5.50 Perbandingan spektra FT-IR membran co-EDAF 6% setelah transpor 24 jam pada (a) NaOH 0,5M (b) NaOH 0,25 M (c) NaOH 0,15M (d) NaOH 0,05M dan (e) NaOH 0,01M

Pada Gambar 5.51 memperlihatkan bahwa, permukaan membran pada penggunaan NaOH 0,01 M (Gambar 5.51 a) lebih sedikit material membran yang larut dibandingkan pada membran yang menggunakan konsentrasi NaOH 0,25 M (gambar 5.51 b), sedangkan pada poli-BADGE, walaupun dengan penggunaan NaOH 0,5 M tetapi permukaan membran tidak terlihat adanya kelarutan dari material membran (Gambar 5.51 c). Hal ini mengindikasikan bahwa konsentrasi NaOH 0,5 M pada poli-BADGE tidak mempengaruhi kelarutan material pada membran, sehingga konsentrasi NaOH yang semakin besar mengakibatkan penerimaan molekul fenol menjadi fenolat berjalan sangat cepat, selain itu, konsentrasi NaOH yang besar membuat suasana larutan menjadi semakin basa dan membuat jumlah fenolat semakin banyak. Akibatnya, konsentrasi fenol yang terukur di fasa penerima menjadi semakin besar dan konsentrasi fenol di fasa sumber semakin berkurang.



Gambar 5.51 Morfologi hasil SEM dari membran pada pengaruh konsentrasi NaOH dengan waktu pengadukan 24 jam (a) membran co-EDAF NaOH 0,01 M, 500x, (b) membran co-EDAF, NaOH0,25 M, 500x, (c) membran poli-BADGE 4:1, NaOH 0,5 M, 500x

Komponen penyusun membran yang sukar larut pada membran poli-BADGE juga didukung dengan warna larutan pada fasa penerima tetap jernih dibandingkan pada kedua membran lainnya (Lampiran 38 E – G). Hal ini karena dimungkinkan struktur yang dimiliki oleh poli-BADGE berbeda dengan kedua membran tersebut, yakni sisi aktif –OH pada poli-BADGE adalah –OH alilik sedangkan sisi aktif –OH pada kedua membran lainnya adalah termasuk –OH fenolik. Perbedaan kelompok –OH inilah yang memungkinkan terjadinya perbedaan kelarutan material penyusun membran ke fasa penerima. Konsentrasi NaOH yang semakin besar mengakibatkan penerimaan molekul fenol menjadi fenolat berjalan sangat cepat, selain itu, konsentrasi NaOH yang besar membuat suasana larutan menjadi semakin basa dan membuat jumlah fenolat semakin banyak. Oleh karena itu, konsentrasi fenol yang terukur pada fasa penerima menjadi semakin besar dan konsentrasi fenol di fasa sumber semakin berkurang. Akan tetapi pada penelitian yang telah dilakukan diperoleh hasil bahwa transpor fenol optimum pada konsentrasi NaOH 2,5 M dengan persen fenol fasa penerima sebesar 43,54%. Hal ini karena dengan semakin tingginya konsentrasi NaOH maka fenol yang tertranspor ke fasa penerima relatif meningkat. Hal ini disebabkan karena dengan banyaknya konsentrasi NaOH di fasa penerima maka fenol yang terkonversi menjadi ion fenolat akan semakin banyak. Banyaknya fenol yang tertranspor ke fasa penerima tidak sebanding dengan banyaknya ion Na⁺ pada konsentrasi NaOH yang kecil, sehingga fenol yang terkonversi menjadi ion fenolat sedikit.

Pengaruh ketebalan membran terhadap transpor fenol

Variasi berat komponen-komponen pembentuk membran menyebabkan ketebalan membran menjadi bervariasi. Kondisi pH dan konsentrasi optimum yang telah diperoleh lalu dilakukan transpor fenol dengan variasi ketebalan membran, di mana untuk variasi ini didapatkan dari variasi formula pembuatan membran, yakni T_{27} (270 mg), T_{54} (540 mg) dan T_{108} (1080 mg), karena pada dasarnya dengan formula yang dibuat bervariasi akan menghasilkan ketebalan membran yang bervariasi pula.

Ketebalan membran kemudian diukur dengan alat *thickness* menghasilkan membran dengan ketebalan yang bervariasi, tergantung dari senyawa pembawanya (Lampiran 35). Oleh karena itu untuk mengetahui pengaruh ketebalan pada penelitian ini dilakukan transpor dengan membuat tiga variasi seperti di atas dengan konsentrasi NaOH optimum sebagai fasa penerima dan larutan fenol 60 ppm sebagai fasa sumber, selanjutnya diaduk pada temperatur kamar selama 24 jam menggunakan *stirrer*. Setelah pengadukan selesai, dilakukan pemisahan antara fasa sumber dan fasa penerima. Konsentrasi fenol yang terdapat pada fasa sumber dan fasa penerima untuk masing-masing larutan kemudian dianalisis.

Hasil penelitian menunjukkan, bahwa transpor fenol pada membran co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6% semakin meningkat dengan semakin tipisnya membran, sedangkan pada membran poli-BADGE walaupun transpor fenol optimum terdapat pada ketebalan membran T_{54} (Gambar 5.52), tetapi jika dilihat dari nilai transpor fenol secara keseluruhan, artinya fenol yang telah tertranspor walaupun belum mencapai fasa penerima (Lampiran 27 c) pada membran T_{27} merupakan transpor fenol yang optimum, yaitu masing-masing 69%, 54% dan 85% untuk co-EEGDMA, co-EDAF dan poli-BADGE. Hal ini disebabkan karena memang transpor melalui membran tersebut dipengaruhi oleh ketebalan dan luas permukaan dari membran itu sendiri seperti yang juga dilakukan oleh Rodríguez de San Miguel (2011) dalam melihat efek struktur dari perpindahan struktur ion logam menggunakan metode PIM.



Gambar 5.52 Pengaruh ketebalan membran terhadap konsentrasi fenol tertranspor pada fasa penerima

Membran poli-BADGE T_{27} dengan berat komponen 270 mg, didapatkan konsentrasi fenol yang tertranspor ke fasa penerima sebesar 49% lebih rendah dari ketebalan membran T_{54} yang mencapai 69%. Difusi solut melewati membran

sangat cepat pada kondisi ketebalan membran T_{27} , akan tetapi senyawa pembawa yang berjumlah sedikit membuat interaksinya dengan fenol menjadi tidak maksimal dan dimungkinkan terdapat kompetisi untuk berinteraksi dengan pembawa, sehingga fenol hanya terperangkap di dalam membran tanpa bisa tertranspor menuju fasa penerima, sehingga konsentrasi fenol pada fasa membran mencapai 37% (Lampiran 27 c).

Gambar 5.53 adalah spektra IR co-EDAF 6% perbandingan antara membran T_{27} , T_{54} dan T_{108} . Spektra tersebut memperlihatkan bahwa gugus –OH pada membran yang tebal terlihat jelas dengan puncak yang lebar dan kuat. Hal ini mengindikasikan bahwa gugus –OH tersebut sangat sedikit berinteraksi dengan fenol sehingga konsentrasi fenol yang dihsilkan pada fasa penerima rendah.



Gambar 5.53. Perbandingan spektra FT-IR membran co-EDAF 6% setelah transpor 24 jam pada variasi ketebalan
(a) membran T₁₀₈, (b) membran T₅₄ dan
(c) membran T₂₇

Kebalikannya dengan membran T_{27} , terlihat bahwa puncak gugus hidroksi atau –OH terlihat sangat kecil dengan luas puncak yang paling rendah dibandingkan ketiga puncak yang ada, hal ini memberikan informasi bahwa gugus–OH pada membran T_{27} ini bekerja optimal dalam mentranspor fenol ke fasa penerima, sehingga sisi aktif –OH semakin berkurang. Hal yang sama juga terjadi pada membran co-EEGDMA (Gambar 5.54). Gambar 5.54 tersebut terlihat bahwa puncak–OH untuk membran T_{27} juga mempunyai puncak yang kecil dengan luas area yang kecil juga dibandingkan dua puncak–OH yang lain. Berkurangnya sisi aktif pada membran diduga karena sebagian sisi aktif pada membran sebagai senyawa pembawa ikut larut ke fasa penerima seperti yang terlihat pada hasil SEM Gambar 5.55.



Gambar 5.54. Perbandingan spektra FT-IR membran co-EEGDMA6% setelah transpor 24 jam pada variasi ketebalan
(a) membran T₁₀₈, (b) membran T₅₄ dan
(c) membran T₂₇

Gambar 5.55 terlihat, bahwa ada komponen yang mulai terkelupas saat akan larut atau terbawa arus menuju fasa penerima. Gambar 5.55 adalah permukaan membran T_{27} setelah transpor 24 jam. Larutnya beberapa komponen penyusun membran, termasuk senyawa pembawa yang didukung dengan hasil SEM ini tentunya akan terekam pada spektra IR yaitu dengan berkurangnya kekuatan puncak pada gugus –OH. Berbeda dengan membran T_{27} , pada membran T_{108} memiliki puncak –OH yang jelas dan luas area yang besar hal ini mengindikasikan bahwa sisi aktif pada membran masih banyak terdapat pada permukaan membran.



Gambar 5.55 Morfologi hasil SEM dari membran co-EDAF saat terjadi *leaching* komponen penyusun membran (NaOH 0,25 M, t : 24jam) (a) 2000x (b) 7000x (c) 8000x (d) 7000x

Pengaruh agen penaut silang

Pada teknik membran cair, senyawa pembawa memainkan fungsi penting dan senyawa pembawa merupakan hal penentu dalam mentrasnpor senyawa target. Transpor fenol dengan variasi agen penaut silang dilakukan pada pH, konsentrasi NaOH dan ketebalan optimum yang telah diperoleh. Polimer co-EEGDMA dan co-EDAF dibuat dengan variasi agen penaut silang dengan berat 2, 6, dan 12% dari berat eugenol yang digunakan, kemudian digunakan juga polieugenol sebagai polimer tanpa agen penaut silang (agen penaut silang 0%). Poli-BADGE tertaut silang polieugenol dibuat dengan menggunakan rasio mol polieugenol:BADGE sebesar 2:1, 4:1,6:1 dan polieugenol tanpa BADGE.
Banyaknya agen penyabung silang (DAF, EGDMA ataupun BADGE dalam co-EDAF, co-EEGDMA ataupun poli-BADGE) memberikan pengaruh terhadap efektifitas komposisi membran yang dihasilkan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa, konsentrasi agen penaut silang dalam membran berpengaruh terhadap transpor fenol (Gambar 5.56). Gambar ini memberikan informasi bahwa co-EDAF 6%, co-EEGDMA 6% dan poli-BADGE 4:1 merupakan polimer yang optimum dalam mentranspor senyawa fenol, hingga mencapai tercapai 45, 67 dan 75%. Hal ini dimungkinkan karena senyawa pembawapada polimer tersebut memiliki sisi aktif yang lebih banyak dibandingkan yang lainnya, jumlah agen penaut silang yang semakin besar, akan menambah jumlah sisi aktif (gugus -OH dan cincin benzena) yang terbentuk. Jumlah sisi aktif yang semakin besar akan mengakibatkan bertambahnya ikatan hidrogen dan interaksi $\pi - \pi$ yang terbentuk antara fenol dan co-EDAF, co-EEGDMA maupun poli-BADGE sehingga akhirnya akan meningkatkan transpor fenol ke fasa penerima. Alasan ini juga didukung dengan luas puncak gugus -OH spektra IR dari ketiga polimer tersebut (Lampiran 36).



Gambar 5.56 Pengaruh konsentrasi pembawa terhadap konsentrasi persentase fenol tertranspor

Lampiran 36 tersebut terlihat menjelaskan bahwa luas puncak –OH pada co-EDAF 6% lebih tinggi (273) dibandingkan co-EDAF 2% (271) atau 12% (260), demikian pula pada co-EEGDMA 6% (217) lebih tinggi dibandingkan co-EEGDMA 2% (211) dan 12% (204). Hal yang sama juga terjadi pada poli-BADGE 4:1 lebih besar (593) dibandingkan poli-BADGE 2:1 (386) dan 6:1(536), sehingga dengan tingginya luas puncak gugus –OH pada co-EDAF6%, co-EEGDMA 6% dan poli-BADGE 4:1 maka konsentrasi fenol yang tertranspor juga semakin banyak. Alasan yang sama juga terjadi pada transpor fenol menggunakan poli-BADGE 4:1 adalah yang paling tinggi dibandingan co-EDAF 6% maupun co-EEGDMA 6%. Luas puncak gugus –OH poli-BADGE lebih besar lebih dari 100% dibandingkan kedua polimer tersebut, sehingga konsentrasi fenol yang tertranspor menggunakan membran poliBADGE 4:1 lebih tinggi.



Gambar 5.57 Perbandingan spektra FT-IR membran co-EDAF setelah transpor 24 jam pada variasi konsentrasi DAF (a) co-EDAF 12%, (b) polieugenol, (c) co-EDAF 6% dan (d) co-EDAF 2%

Semakin banyak DAF atau EGDMA yang digunakan sebagai agen penaut silang dengan eugenol ternyata tidak menjamin sisi aktif dari polimer tersebut semakin banyak, hal ini dimungkinkan DAF atau EGDMA terpolimerisasi dengan DAF atau EGDMA itu sendiri, sehingga tidak menambah sisi aktif –OH yang diinginkan. Hal ini dapat dilihat dari luas area daripada puncak–OH yang dihasilkan (Lampiran 36)

Gambar 5.57 adalah spektra IR membran co-EDAF 6% setelah pemakaian 24 jam sebagai salah satu data pendukung bahwa co-EDAF 6% merupakan membran yang optimum dalam mentranspor fenol dibandingkan membran co-EDAF 2 ataupun 12%. Gambar 5.57 tersebut menunjukkan bahwa hampir semua puncak –OH berkurang. Berkurangnya luas puncak pada co-EDAF 6% ini diduga karena ada sebagian sisi aktif tertutup oleh material penyusun membran dan ada sebagian yang larut ke fasa penerima.

Pengaruh waktu transpor

Waktu yang diperlukan fenol untuk melewati suatu membran merupakan salah satu variabel yang harus diperhatikan, karena hal tersebut dapat menunjukkan kapasitas suatu membran terhadap suatu proses transpor Selain daripada itu juga dapat diketahui kinetika transpornya. Zidi *et al.* (2010) melakukan observasi pengaruh waktu untuk mengetahui kenaikan efisiensi transpor fenol dan kinetika transpor menggunakan Accurel[®] PP sebagai polimer pendukung dan TBP (20%, v/v) dalam kerosene sebagai fasa organiknya.

Pengaruh waktu transpor dalam transpor membran cair terhadap fenol pada penelitian ini, dilakukan transpor dengan beberapa variasi waktu selama. Transpor fenol pada variasi waktu ini dilakukan dengan keadaan pH sumber, konsentrasi penerima (NaOH) dan ketebalan membran dalam keadaan optimum. Studi variasi waktu transpor ini, didapatkan waktu optimum transpor fenol selama 48 jam untuk co-EDAF 6%, 64 jam untuk co-EEGDMA 6% dan 72 jam untuk poli-BADGE 4:1 seperti terlihat pada Gambar 5.58.

Gambar 5.58 menunjukkan bahwa konsentrasi fenol pada fasa penerima bertambah seiring dengan bertambahnya waktu. Hal ini disebabkan karena

semakin lama waktu transpor, maka semakin lama pula waktu kontak antara fenol, membran dan NaOH yang mengakibatkan semakin lama interaksi antara fenol dan membran seiring dengan semakin cepatnya pelepasan ion fenolat ke fasa penerima, sehingga konsentrasi fenol semakin bertambah. Kurva tersebut pada sisi lain juga menunjukkan bahwa meskipun waktu transpor fenol optimum pada jam tersebut, akan tetapi pada rentang waktu tertentu, misalnya antara 61 hingga 72 jam pada poli-BADGE kecepatan transpor mulai stabil (hanya bertambah sedikit). Penambahan yang tidak signifikan ini karena sudah melemahnya kekuatan dari sisi aktif pada membran yang diakibatkan oleh berkurangnya atau larutnya sebagian sisi aktif, kemudian pada fasa penerima ion Na pada NaOH telah maksimum mengikat ion fenolat, sehingga tidak mampu lagi untuk mengikat ion fenolat dalam jumlah yang lebih banyak lagi. Bahkan untuk co-EEGDMA 6% ataupun co-EDAF 6% kecepatan transpor sudah mulai berkurang. Hal ini dimungkinkan karena sudah adanya kejenuhan konsentrasi fenol di permukaan membran yang menyebabkan transpor terhambat, bisa juga karena sisi aktif pada membran sudah mulai tertutup oleh banyaknya fenol yang berada pada fasa membran atau bahkan sisi aktif pada membran sudah banyak yang larut dalam fasa penerima.



Gambar 5.58 Pengaruh waktu transpor terhadap konsentrasi persentase fenol tertranspor



Gambar 5.59 Perbandingan spektra FT-IR membran co-EEGDMA 6% setelah transpor pada variasi waktu (a) 64 jam, (b) 24 jam, (c) 2 jam, (d) 16 jam, (e) 4 jam dan (f) 48 jam

Berkurangnya fungsi dari sisi aktif yang diakibatkan karena tertutup oleh komponen membran lain ataupun karena ikut larutnya sisi aktif pada membran ini, didukung juga dengan berkurangnya luas area dari gugus –OH pada spektra IR (Gambar 5.59), ikut larutnya komponen sisi aktif pada membran (Gambar 5.55) dan banyaknya endapan pada sekitar area pori membran (Gambar 5.60). Gambar 5.60, jika dibandingkan dengan Gambar 5.55, yakni dengan waktu transpor 24 jam, terlihat bahwa adanya endapan dan komponen-komponen disekitar pori tidak sebanyak seperti yang ada pada Gambar 5.60 tersebut, ini membuktikan bahwa endapan yang terdapat disekitar pori dapat menghambat kinerja daripada sisi aktif membran, akibatnya transpor fenol mengalami kejenuhan dan terhambat sampai ke fasa penerima.

Terdapatnya pori atau rongga pada bagian-bagian tertentu pada membran menurut Zou *et al.* (2008) bisa juga disebabkan karena kurang homogennya komponen-komponen penyusun membran saat dibuat atau dicetak. Hal ini dapat

160

mengakibatkan terjadinya *deffect* atau kerusakan (cacat) pada membran, sehingga saat proses transpor rongga tersebut tertutupi oleh endapan dari komponen penyusun membran dan garam NaNO₃ yang mengalami proses *salting out*.



Gambar 5.60 Morfologi SEM membran co-EEGDMA 6% setelah transpor 64 jam pada kondisi optimum (a) 5000 x (b) 10000 x

Kinetika reaksi dan laju transpor

Pada penelitian ini telah dilakukan penentuan orde untuk proses transfer massa fenol melalui membrane, yaitu didapatkan dari nilai R^2 . Hasil perhitungan didapatkan bahwa nilai R^2 yang mendekati satu adalah kurva orde satu. Kinetika orde satu pada proses transpor fenol ini mengahasilkan harga R^2 mendekati satu pada grafik ln Ct/Co versus waktu (Gambar 5.61). Hasil perhitungan didapatkan nilai R^2 untuk ketiga polimer, yaitu Co-EEGDMA 6%, Co-EDAF 6% dan poli-BADGE 4:1 masing-masing 0,942, 0,956 dan 0,925 dengan waktu optimum 64 jam, 48 jam dan 72 jam, sedangkan pada kurva orde dua dan orde tiga, nilai R^2 lebih kecil dari harga R^2 orde satu, sehingga disimpulkan bahwa kinetika transpor fenol untuk ketiga polimer tersebut adalah orde satu.

Harga fluks untuk masing-masing senyawa pembawa terlihat bahwa semakin bertambah waktu transpor maka harga fluksnya semakin menurun (Gambar 5.62), hal ini karena bahwa harga fluks tergantung dari permeabilitas (Ps) dan konsentrasi fenol yang masih tersisa pada fasa sumber, sedangkan Ps sendiri dipengaruhi oleh waktu transpor. Artinya bahwa, pada waktu yang sama semakin besar konsentrasi fenol pada fasa sumber maka harga fluksnya semakin tinggi. Difusi merupakan peristiwa berpindahnya suatu zat dalam pelarut dari bagian yang konsentrasinya tinggi ke bagian yang konsentrasinya rendah. Proses transpor fenol diawali dengan difusi fenol pada fasa sumber melewati pembatas *layer* (lapisan), kemudian terjadi penyerapan fenol pada fasa antarmuka sumbermembran. Fenol tertranspor di fasa membran dan melewati fasa membran kemudian terjadi desorpsi pada fasa antarmuka membran-penerima, akhirnya fenol terdifusi kembali di fasa penerima.



Gambar 5.61 Kurva hubungan antara ln Ct/Co dengan waktu transpor fenol (a) co-EEGDMA (b) co-EDAF c) poli-BADGE

Tabel 5.23 memperlihatkan bahwa nilai koefisien difusi (D) poli-BADGE > co-EEGDMA > co-EDAF. Artinya bahwa, percepatan difusi poli-BADGE lebih besar dibandingkan yang lainnya, hal ini dimungkinkan karena poli-BADGE mempunyai sisi aktif lebih efektif dibandingkan sisi aktif kedua polimer lainnya dalam mentranspor fenol karena selain ketebalan dan luas permukaan membran, senyawa pembawa juga mempunyai peran sangat penting dalam proses transpor, yaitu berperan dalam membawa senyawa target menuju fasa penerima.

Polimer	Ps	D	J	k
	(m/s)	M^2/s)	(mol/m ² s)	(m/s)
Co-EEGDMA 6%	$2,3 \times 10^{-1}$	$2,46 \times 10^{-5}$	$1,46 \times 10^{-2}$	$1,04 \times 10^{-6}$
Co-EDAF6%	$1,8 imes 10^{-1}$	$1,86 \times 10^{-5}$	$1,92 \times 10^{-2}$	$8,93 \times 10^{-7}$
Poli-BADGE 4:1	$2,5 imes 10^{-1}$	$4,61 \times 10^{-5}$	$1,33 \times 10^{-2}$	$8,07 \times 10^{-7}$

Tabel 5.23 Permeabilitas (Ps), koefisien diffusi (D) dan fluks (J) dari ketiga senyawa pembawa pada waktu optimum

Nghiem *et al.* (2006) menyebutkan bahwa difusi pada membran terjadi akibat adanya perbedaaan konsentrasi solut di fasa sumber dan penerima, sehingga solut pada fasa sumber akan berdifusi melewati membran dan berinteraksi dengan pembawa, kemudian keluar membran menuju fasa penerima, kemudian harga koefisien transfer massa (k) dan perhitungannya untuk masing-masing senyawa pembawa dapat dilihat pada Lampiran 28.



Gambar 5.62 Fluks ketiga polimer terhadap waktu transpor

5.4 Perbandingan kestabilan dan umur membran co-EEGDMA, co-EDAF dan poli-BADGE dengan metode PIM

Transpor menggunakan metode PIM mempunyai daya tahan terhadap kebocoran, baik senyawa pembawa, polimer pendukung ataupun *plasticizer*, selain itu membran yang digunakan dengan metode ini lebih stabil dibandingkan dengan metode SLM.Hal ini disebabkan karena senyawa pembawa, *plasticizer*

dan polimer pendukung terintegrasi atau menyatu dengan baik dan bercapur secara homogen sebagai membran yang tipis (Dzygiel dan Wieczorek, 2010). Kelebihan dan keuntungan ini mengakibatkan membran yang dibuat menggunakan metode PIM mempunyai umur membran lebih lama. Beberapa senyawa pembawa dengan variasi *plasticizer* dan polimer dasar telah dilakukan oleh beberapa peneliti dengan hasil umur membran dan fluks serta hilangnya komponen penyusun mebran yang bervariasi (Tabel 2.1)

Pada laporan penelitian ini, membran PIM dibuat dengan co-EEGDMA 6%, co-EDAF 6% dan poli-BADGE 4:1 sebagai senyawa pembawa yang membawa fenol dalam sistem secara aktif, dibenzileter (DBE) yang berfungsi sebagai *plasticizer* dan membuat membran lebih elastis dan tidak rapuh serta polivinil klorida (PVC) yang berfungsi sebagai polimer dasar atau pendukung yang mengimmobilisasi senyawa pembawa dan DBE. Kemudian evaluasi ketahanan membran ditentukan dengan hilangnya komponen pada membran atau disebut juga dengan *membrane liquid* (ML) *loss*. Hal ini dilakukan karena membran yang digunakan pada proses transpor fenol dengan bertambahnya waktu, maka akan terjadi *leaching* atau kehilangan (*loss*) beberapa komponen penyusun membran cair tersebut (Zha *et al.*, 1995), yakni bisa berasal dari senyawa pembawa, DBE, ataupunPVC.

Parameter yang dievaluasi pada laporan penelitian ini adalah variasi konsentrasi DBE sebagai *plasticizer*, pengaruh pengadukan, pengaruh NaNO₃, dan umur membran serta melihat kemampuan membran dalam hal transpor dan ML *loss* jika membran tersebut digunakan secara berulang. Terdapatnya komponen membran yang hilang dibuktikan dengan selisih berat membran sebelum dan sesudah transpor dalam kondisi membran yang kering. Jumlah hilangnya komponen penyusun membran diperoleh dengan menimbang membran sebelum dan sesudah transpor menggunakan neraca analitik. Persentase ML *loss* digunakan sebagai parameter ketahanan dan kekuatan dari suatu membrane selain dari nilai kuat tarik membran yang dihasilkan kemudian ketahanan dan kekuatan membran juga dapat dilihat dari umur membran dan pemakaian berulang.

5.4.1 Uji kuat tarik dan karakterisasi membran PIM

Proses transpor fenol diawali dengan difusi fenol pada fasa sumbermelewati pembatas *layer* (lapisan tipis), kemudian terjadi penyerapan fenol pada fasa antar muka sumber-membran. Fenol tertranspor di fasa membran dan melewati fasa membran kemudian terjadi desorpsi pada fasa antarmuka membranpenerima, akhirnya fenol terdifusi kembali di fasa penerima sehingga tidak dapat dihindari akan terdapatnya komponen membran yang hilang. Gambar 5.18 memberikan ilustrasi beberapa komponen membran yang akan lepas atau meninggalkan pori-pori membran. Ketahanan dan kekuatan membran dapat diidentikkan dengan kesanggupan membran tersebut untuk menahan kebocoran dan kesanggupan membran juga dapat dilihat dari nilai kuat tarik membran yang dihasilkan. Karakterisasi kuat tarik membran sebelum dan setelah transpor diuji menggunakan alat *Universal Testing Machine* (UTM).

Uji tarik adalah salah satu uji *stress-strain* mekanik yang bertujuan mengetahui kekuatan bahan terhadap gaya tarik. Bila kita terus menarik suatu bahan sampai putus, kita akan mendapatkan profil tarikan yang lengkap berupa kurva. Kurva ini menunjukkan hubungan antara gaya tarikan dengan perubahan panjang. Hasil penelitian terhadap kuat tarik membran menunjukkan, bahwa kuat tarik setelah transpor lebih kecil daripada sebelum transpor untuk semua membran (Tabel 5.24).

Menurunnya kuat tarik pada membran menunjukkan, bahwa membran telah mengalami penurunan kekuatan yang disebabkan oleh berkurangnya sifat fisik membran, yaitu dimungkinkan terdapat komponen penyusun membran yang ikut hilang atau *leaching* selama proses transpor. Kekuatan membran berhubungan dengan komponen *plasticizer* yang bertanggung jawab terhadap kekuatan dan elastis membran, sehingga dimungkinkan dengan berkurangnya jumlah DBE pada membran setelah proses transpor fenol menyebabkan kekuatan membran berkurang dan kuat tarik menjadi lemah dan mudah putus.

		Kuat tarik mem	Donurunon	
No	Tipe membran	Sebelum	Sesudah	kupt tarik (%)
		transport	transpor	Kuai talik (70)
1	Polieugenol	11,3	6,0 ^a	47
2	Co-EEGDMA 6%	13,7	$7,0^{b}$	49
3	Co-EDAF 6%	12,5	8,3 ^c	34
4	Poli-BADGE 4:1	4,2	$2,9^{d}$	31
<i>a</i> :	24 jam b: 64 jam	1 c: 48 jam	d: 72 jam	

Tabel 5.24 Nilai kuat tarik membran co-EEGDMA, co-EDAFdan poli-BADGE sebelum dan sesudah transpor

Pada Tabel 5.24 terlihat bahwa nilai kuat tarik pada membran poli-BADGE 4:1 lebih kecil dibandingkan dengan kedua membran lainnya. Hal ini dimungkinkan karena tidak larutnya poli-BADGE 4:1 terhadap hampir semuapelarut organik, termasuk THF yang digunakan untuk menghomogenkan larutan saat pencetakan membran (dibandingkan co-EEGDMA dan co-EDAF yang larut sempurna) menyebabkan saat pencetakan membran PIM keterikatan antara komponen-komponen penyusun membran poli-BADGE tidak terlalu kuat, sehingga nilai kuat tariknya rendah. Tetapi, pada tabel 5.24 juga terlihat bahwa persentase penurunan nilai kuat tarik poli-BADGE 4:1 lebih rendah dibandingkan dengan polimer lainnya, hal ini mengindikasikan bahwa membran poli-BADGE 4:1 mempunyai kekuatan yang lebih besar untuk menahan komponen-komponen penyusun membran agar tidak larut saat proses transpor. Hasil yang terlihat pada Tabel 5.28 tentang ML *loss* poli-BADGE 4:1 juga menunjukkan nilai yang lebih rendah dibandingkan membran lainnya.

Karakterisasi ketiga membran selanjutnya menggunakan SEM seperti yang terlihat pada Gambar 5.63. Gambar 5.63, ada membran sebelum transpor (Gambar 5.63 a1 dan Gambar 5.63 b1) terlihat bahwa permukaan membran yang lebih halus dibandingkan membran poli-BADGE 4:1 (Gambar 5.63 c1) yang terlihat lebih kasar dan terlihat adanya benjolan-benjolan. Hal ini disebabkan karena serbuk poli-BADGE 4:1 yang tidak larut sempurna pada pelarut THF dibandingkan co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6%. Tetapi pada membran yang telah digunakan selama 24 jam (Gambar 5.63 a2, Gambar 5.63 b2 dan Gambar 5.63 c2) terlihat bahwa membran pada Gambar 5.63 a2 dan Gambar 5.63 b2 mulai

terihat adanya lubang-lubang yang diakibatkan karena mulai terkikisnya permukaan membran. Hal ini lah yang mengakibatkan membran co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6% mempunyai ML *loss* yang lebih tinggi dibandingkan membran poli-BADGE 4:1.



Gambar 5.63. Morfologi hasil SEM dari membran (a1) Co-EEGDMA 6% sebelum transpor (a2) setelah transpor 24 jam, (b1) Co-EDAF 6% sebelum transpor, (b2) setelah transpor 24 jam (c1) Poli-BADGE 4:1sebelum transpor, (c2) setelah transpor 24 jam



Gambar 5.63. Morfologi hasil SEM dari penampang membran setelah transpor (a) Co-EEGDMA 6% (b) Co-EDAF 6% (c) Poli-BADGE 4:1

Penggunaan membran untuk transpor memungkinkan komponenkomponen penyusun membran tersebut hilang, sehingga mengakibatkan permukaan membran PIM menjadi berpori (Zhao *et al.*, 2012). Gambar 5.63 juga mendukung hasil ML *loss*, artinya bahwa pada proses transpor ada komponen yang telah hilang sehingga penampang dan permukaaan membran tersebut menjadi berpori. Gambar 5.63, jika dibandingkan antara ketiga membran tersebut, maka membran poli-BADGE 4:1 (Gambar 5.63 c2) memberikan informasi bahwa tidak banyak komponen membran yang hilang karena belum terlihat adanya permukaan membran yang berlubang, sehingga memiliki ML *loss* yang rendah seperti yang terlihat pada tabel 5.28.

Gambar 5.63 juga memperlihatkan bahwa, hilangnya komponenkomponen penyusun membran terdapat pada bagian permukaan membran. Hal ini terlihat pada gambar penampang membran (Gambar 5.63 a3, Gambar 5.63 b3, dan Gambar 5.63 c3), sehingga dapat dikatakan bahwa ML *loss* pada membran hanya terjadi pada bagian permukaan membran yang tipis. Paterrson *et al.* (2009) membagi 4 bagian pada membran seperti yang terlihat pada Gambar 5.68 di mana komponen yang hilang adalah pada bagian permukaan yang tipis seperti yang terlihat pada penampang membran co-EEGDMA 6% (Gambar 5.63a3 dan Gambar 5.63 b3). Kehilangan komponen yang terjadi pada permukaan membran diduga adalah senyawa pembawa dan DBE. Asumsi ini didukung dengan hasil SEM yang telah dilakukan oleh Liu *et al.* (2012). Pori-pori yang terlihat pada Gambar 5.64 (kanan atas) jika dibandingkan dengan 5.64 (kanan bawah) terlihat hampir sama. Zha *et al.* (1994) memberikan model, bahwa komponen membran cair yang hilang tidak terjadi sampai ke bagian dalam seperti yang terlihat pada Gambar 2.5.



Gambar 5.64 (a) Pembagian empat daerah pada membran (Patterson *et al.*,2009) (b) penampang membran co-EEGDMA 6% setelah setelah transpor 48 jam (c) morfologi permukaan dan (d) penampang dari membran PVC (Liu *et al.*, 2012)



Gambar 5.65 Spektra membran IR (a) co-EEGDMA 6%, (b) co-EDAF 6% dan (c) poli-BADGE 4:1 sebelum transpor fenol.

Membran sebelum transpor dan sesudah transpor kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR seperti terlihat pada Gambar 5.65 dan 5.66. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa pada membran PIM sebelum transpor dan setelah transpor relatif tidak mengalami pergeseran gelombang. Serapan spesifik pada kedua gambar tersebut mengidentifikasikan membran PIM setelah transpor masih mempunyai gugus fungsi yang sama dengan membran PIM sebelum transport (Tabel 5.25).

 Tabel 5.25 Gugus fungsi pada membran PIM sebelum transpor fenol

Gugus fungsi
-OH stretching
–C–H <i>stretching</i> aromatik
–C–H stretching alkana
-C=C <i>stretching</i> aromatik



Gambar 5.66 Spektra IR membran (a) poli-BADGE 4:1, (b) co-EDAF 6% dan (c) co-EEGDMA 6% setelah transpor fenol pada kondisi optimum

Sebelum membran digunakan untuk transpor fenol, terdapat puncak dalam spektra IR yang mengindikasikan adanya –OH *stretching* pada bilangan gelombang ± 3522 cm⁻¹, –C–H aromatik *stretching* (3062 – 3026 cm⁻¹), –C–H alkana *stretching* (2911 – 2844 cm⁻¹) dan –C=C aromatik *stretching* (± 1602 cm⁻¹), gugus benzena tersubstitusi 1,4 pada 829,76 cm⁻¹ merupakan identifikasi dari gugus fungsi senyawa pembawa atau serapan milik senyawa pembawa sebagai salah satu komponen penyusun membran. Setelah membran dipakai untuk transpor fenol, intensitas pada bilangan gelombang ini masih terlihat tetapi dengan intensitas yang rendah karena telah didominasi oleh air (Gambar 5.66).

Hasil perbandingan dari kedua spektra menunjukkan, bahwa gugus fungsi pada daerah bilangan gelombang 400 – 1500 cm⁻¹ relatif tidak mengalami pergeseran maupun perbedaan intensitas, kemudian dari spektra tersebut juga terlihat adanya perubahan intensitas pada gugus –OH di mana terdapat perbesaran intensitas dan pelebaran puncak yang menunjukkan pengurangan gugus –OH. Hal ini mengindikasikan bahwa terdapat interaksi antara senyawa pembawa dan sisi

aktif pada membran selama proses transpor. Fenol dan senyawa pembawa adalah dua senyawa yang sama-sama mempunyai gugus -OH sehingga dimungkinkan terjadi interaksi berupa ikatan hidrogen diantara kedua gugus -OH, selain memiliki gugus -OH dan metoksi, senyawa pembawa co-EDAF dan co-EEGDMA juga memiliki gugus keton. Perbedaan gugus yang dimiliki ini juga memungkinkan mengapa puncak -OH pada membran co-EEGDMA dan co-EDAF hampir rata (hampir tidak terlihat sebagai puncak) dibandingkan puncak -OH pada membran poli-BADGE. Selanjutnya, adanya perbedaan gugus -OH alilik pada poli-BADGE dan –OH fenolik pada co-EEGDMA dan co-EDAF juga dimungkinkan mempengaruhi puncak -OH pada membran, baik membran sebelum transpor maupun membran setelah transpor. Hasilnya terlihat bahwa puncak -OH alilik masih terlihat lebih jelas dibandingkan puncak -OH pada kedua membran lainnya, sehingga dapat disimpulkan (dengan didukung data SEM dan ML loss) bahwa dimungkinkan sisi aktif pada co-EEGDMA dan co-EDAF sebagian ikut hilang selama terjadi proses transpor, akibatnya puncak-OH pada kedua membran tersebut hampir tidak terlihat.

5.4.2 Uji Stabilitas dan *lifetime* membran *Pengaruh senyawa pembawa yang berbeda*

Beberapa peneliti telah melaporkan bahwa hilangnya komponenkomponen penyusun membran merupakan salah satu alasan utama ketidakstabilan pada proses transpor menggunakan membran cair (Zha *et al.*, 1995, Zheng *et al.*, 2009, Zhang *et al.*, 2001). Pengaruh kelarutan pada stabilitas PIM dalam sistem ini ditunjukkan pada Gambar 5.67. Gambar 5.67 tersebut menunjukkan bahwa ML *loss* pada variasi jumlah agen taut silang 0, 2, 6 dan 12% untuk co-EEGDMA dan co-EDAF serta 2:1, 4:1 dan 6:1 untuk poli-BADGE (Tabel 5.26). Hasil penelitian menunjukkan, bahwa perbandingan hilangnya komponen penyusun membran atau ML *loss* pada ketiga senyawa pembawa tersebut, polimer poli-BADGE memiliki persentase yang paling rendah. Hal ini mengindikasikan bahwa poli-BADGE memiliki kestabilan yang tinggi dibandingkan kedua polimer lainnya. Adanya kemampuan untuk menahan komponen penyusun membran agar tidak hilang atau *leaching* pada membran poli-BADGE ini disebabkan karena sifat dari polimer ini yang tidak larut pada hampir semua pelarut organik, selain dari itu polimer ini juga tidak larut pada larutan yang bersifat basa ataupun asam. Hal ini terlihat dari larutan fasa penerima yang masih kelihatan jernih dibandingkan larutan fasa penerima pada co-EEGDMA ataupun co-EDAF di mana larutannya berwarna agak kekuningan (Lampiran 38).



Gambar 5.67 ML *loss* dengan perbedaan agen taut silang yang digunakan (a) Perbandingan poli-BADGE dan Co-EEGDMA (b) Perbandingan poli-BADGE dan Co-EDAF

Perbandingan -	ML loss (%)		Dorbondingon	ML loss (%)
	Co-EEGDMA	Co-EDAF	Ferbandingan	Poli-BADGE
0	18,4	18,4	0	18,4
2%	-	17,1	2:1	5,7
6%	17,5	17,9	4:1	4,7
12%	21,4	-	6:1	6,1

 Tabel 5.26 Perbandingan ML loss antara co-EEGDMA, co-EDAF dan poli-BADGE

Pengaruh plasticizer

Plasticizer dalam penelitian ini adalah dibenzileter (DBE) merupakan salah satu komponen membran PIM yang berfungsi untuk membentuk dan memadatkan membran serta berpengaruh terhadap kestabilan membran. Penambahan *plasticizer* mempengaruhi viskositas dari membran PIM, semakin besar *plasticizer* yang ditambahkan semakin besar pula viskositas dari membran PIM, jika konsentrasi *plasticizer* pada membran yang digunakan rendah maka dapat menyebabkan membran menjadi kaku dan rapuh. Konsentrasi *plasticizer* minimum tergantung pada perbandingan platicizer dengan polimer dasar yaitu PVC dan senyawa pembawa. Minimum konsentrasi *plasticizer* yang digunakan adalah perbandingan diantara *plasticizer* dan polimer pendukung yaitu *plasticizer* 55 – 60% b/b dan polimer dasar 30 – 35% b/b, sedangkan Nghiem *et al.* (2006) menyebutkan di atas 20%. Perbedaan komposisi *plasticizer* dalam membran merupakan perbedaan komponen yang menutupi pori membran karena komponen inilah yang menempati atau mengisi pori-pori membran.



Gambar 5.68 Transpor fenol dengan tiga senyawa pembawa dan variasi *plasticizer* (co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6%: 1=0,1466 g = 56,4%; 2=0,1500 g = 56,9%; 3=0,1566 g = 58,0%; 4=0,1600 g = 58,5%; 5=0,1666 g = 59,5%, sedangkan poli-BADGE 4:1: 1=0,3032 g = 57,2%; 2=0,3100 g = 57,7%; 3=0,3132 g = 58,0%; 4=0,3200 g = 58,5%; 5=0,3232 g = 58,8%)

Gambar 5.68 untuk transpor fenol menunjukkan bahwa semakin besar penambahan *plasticizer* (variasi 3, 4 dan 5), fenol yang tertranspor akan semakin menurun. *Plasticizer* sebagai media cair menutupi pori-pori dari membran PIM, sehingga dengan penambahan *plasticizer* di atas kondisi optimum justru menutupi sisi aktif dari senyawa pembawa dalam berinteraksi dengan fenol. Gardner *et al.* (2006) dalam penelitian transpor anion halida (F^- . CI^- , Br^- , I^-) dan *oxoanions* ($SO_4^{2^-}$, $SeO_4^{2^-}$, NO_3^- dan ReO_4^-) mengemukakan bahwa peningkatan *plasticizer* dapat menurunkan kecepatan laju transpor karena viskositasnya meningkat ditambahkan jug oleh Visser *et al.* (1994) bahwa sebagian besar penurunan laju transpor ini disebabkan karena proses difusi yang terhambat oleh *plasticizer*.

Sebaliknya, pada penggunaan *plasticizer* yang minimum (variasi 1) menyebabkan transpor fenol berjalan tidak maksimal, artinya nilai transpor fenol lebih kecil. Hal ini disebabkan karena tektur dari membran PIM yang kaku dan membran PIM dimungkinkan hanya didominasi oleh PVC. Senyawa pembawa yang seharusnya bergerak aktif pada pori-pori membran, karena tidak ada atau tidak mencukupi fasa organik (fasa cair) pada pori-pori membran mengakibatkan senyawa pembawa tidak bisa dengan aktif mentranspor fenol. Kurang aktifnya senyawa pembawa dalam pori-pori membran akhirnya mengakibatkan persentase fenol yang tertranspor menurun atau kecil.



Gambar 5.69 Pengaruh variasi *plasticizer* terhadap ML *loss* (co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6%: 1=0,1466 g = 56,4%; 2=0,1500 g = 56,9%; 3=0,1566 g = 58,0%; 4=0,1600 g = 58,5%; 5=0,1666 g = 59,5%, sedangkan poli-BADGE 4:1: 1=0,3032 g = 57,2%; 2=0,3100 g = 57,7%; 3=0,3132 g = 58,0%; 4=0,3200 g = 58,5%; 5=0,3232 g = 58,8%)

Kondisi optimum terjadi pada variasi ketiga untuk co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6% yaitu dengan penambahan *plasticizer* sebesar 0,1566 g sedangkan untuk poli-BADGE pada variasi ke dua yaitu 0,3100 g. Persentase *plasticizer* optimum terhadap berat total komponen penyusun membran adalah 58% untuk co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6% sedangkan 57,7 % untuk poli-BADGE. Hal ini dimungkinkan karena kondisi atau tekstur membran PIM memiliki komposisi yang tepat di mana sisi aktif dari senyawa pembawa tidak tertutup oleh *plasticizer* sehingga persentase fenol yang mengalami transpor ke fasa penerima mendapatkan hasil yang optimal.

Selain kemampuan transpor, ternyata penambahan plasticizer juga mempengaruhi presentase ML loss (Gambar 5.69). Gambar 5.69 ini memperlihatkan, bahwa semakin meningkat penambahan plasticizer ML loss juga semakin besar khusunya untuk membran poli-BADGE 4:1 sedangkan untuk membran co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6% persentase membran yang hilang terbesar dicapai ketika persentase fenol yang tertranspor ke fasa penerima optimum yaitu pada *plasticizer* 0,1566 g. Hal ini mengindikasikan bahwa komponen membran yang hilang juga termasuk komponen DBE sebagai plasticizer. Setelah mencapai ML loss terbesar, semakin meningkatnya penambahan DBE menyebabkan *membrane loss* semakin kecil. DBE yang besar akan menyebabkan membran semakin elastis serta mengikat kuat PVC dan molekul pembawa. Hal ini menyebabkan ketahanan membran lebih besar dan membran menjadi lebih stabil. Kemudian dari Gambar 5.69 juga terlihat bahwa, membran poli-BADGE memiliki ML loss kecilyang paling dibandingkan dua membran yang lainnya. Hal ini mengindikasikan bahwa poli-BADGE dengan struktur polimer yang memiliki gugus -OH alilik mampu menahan komponenkomponen penyusun membran agar tidak hilang selama proses transpor berlangsung, sehingga dapat dikatakan bahwa membran poli-BADGE adalah membran yang lebih stabil dibandingkan dari kedua membran PIM lainnya.

Gambar 5.70 dan 5.71 adalah sepktra IR dari membran setelah transpor 48 jam (co-EDAF 6%) dan 72 jam (poli-BADGE 4:1). Spektra-spektra pada Gambar

tersebut memperlihatkan bahwa posisi puncak –OH pada membran poli-BADGE 4:1 masih terlihat jelas dibandingkan puncak–OH pada membran co-EDAF 6%. Data ini memberikan dukungan kepada data ML *loss* (Gambar 5.70), bahwa poli-BADGE 4:1 adalah membran yang stabil karena memiliki ML *loss* yang rendah.



Gambar 5.70 Pengaruh variasi *plasticizer* pada membran co-EDAF 6% terhadap spektra IR setelah transpor 48 jam 1=0,1466 g = 56,4%; 2=0,1500 g = 56,9%; 3=0,1566 g = 58,0%; 4=0,1600 g = 58,5%; 5=0,1666 g = 59,5%.

Kenampakan puncak yang jelas pada puncak –OH milik poli-BADGE mengindikasikan bahwa pada membran tersebut masih memiliki gugus –OH, sedangkan pada membran co-EDAF 6% dengan puncak –OH yang hampir hilang mengindikasikan bahwa membran tersebut tidak lagi (sedikit) memiliki gugus – OH. Hilangnya puncak–OH pada spektra IR ini menginsyaratkan bahwa gugus – OH atau sisi aktif –OH pada membran co-EDAF 6% ikut hilang selama proses transpor. Kemudian, puncak yang jelas dari membran poli-BADGE 4:1 setelah transpor selama 72 jam ini mengindikasikan bahwa kemungkinan ML *loss* terbesar berasal dari *plasticizer* bukan dari senyawa pembawa.



Pengaruh pengadukan

Pengadukan berfungsi untuk mempercepat dan meratakan keseimbangan reaksi. *Magnetic stirer* digunakan sebagai alat bantu dalam pengadukan yang diletakkan dalam kedua alat transpor. Variasi kecepatan pengadukan menggunakan pengaduk magnet berpengaruh terhadap transpor dan ketahanan suatu membran sehingga beberapa peneliti juga mengevaluasi pengaruh pengadukan ini terhadap kestabilan dan ketahanan membran yang dapat dilihat dari nilai ML *loss*. Persentase ML *loss* merupakan indikator dari seberapa besar komponen membran yang lepas sehingga dapat digunakan sebagai ukuran seberapa tahan dan stabil membran PIM dari gangguan fisik akibat pengaruh pengadukan.

Variasi kecepatan pengadukan pada penelitian ini dilakukan pada dua variasi yaitu kecepatan 350 rpm dan 700 rpm. Gambar 5.72 b (700 rpm) menunjukkan peningkatan kecepatan pengadukan menghasilkan persentase ML

178

loss yang besar dibandingkan Gambar 5.72 a (350 rpm). Penambahan kecepatan akan meningkatkan turbulensi pada larutan sehingga kontak fisik larutan dengan membran semakin besar (Zha *et al.*, 1995) dan akan menurunkan umur membran dengan naiknya kecepatan pengadukan (Takeuchi *et al.*, 1987). Hal ini disebabkan karena pengadukan menggunakan kecepatan yang tinggi akan mempercepat dan mempermudah komponen penyusun membran yang hilang disebabkan karena meningkatkan gangguan secara fisik, yaitu gaya gesek antara fasa antarmuka sumber/membran dan membran/penerima. Meningkatnya gangguan fisik dan akibat gaya gesek (kontak fisik larutan dengan membran) yang diakibatkan meningkatnya pengadukan dari 350 rpm menjadi 700 rpm mengakibatkan meningkatnya komponen penyusun membran yang hilang dan membuat permukaan membran menjadi tidak telatur (Gambar 5.73 c, d).



Gambar 5.72 Pengaruh variasi senyawa pembawa terhadap ML *loss* pada kecepatan pengadukan (a) 350 rpm (b) 700 rpm

Hilangnya komponen penyusun membran ini, dalam waktu yang relatif lebih cepat akan berakibat pada kebocoran membran sehingga menurunkan umur membran karena membran yang sudah bocor dengan demikian sudah tidak bisa lagi berfungsi. Gambar 5.72 juga memperlihatkan bahwa ML *loss* pada membran poli-BADGE 4:1 adalah yang terendah diantara ketiga membran yang ada. Rendahnya ML *loss* pada membran poli-BADGE 4:1 mengindikasikan bahwa membran tersebut mempunyai kemampuan untuk menahan komponen penyusun membran agar tidak ikut hilang selama proses transpor. Kemampuan untuk menahan komponen penyusun membran ini kemungkinan disebabkan karena struktur poli-BADGE yang dimilikinya.



Gambar 5.73 Morfologi hasil SEM membran dengan kecepatan pengadukan 350 rpm selama 48 jam (a) co-EDAF 6%, 500x (b) poli-BADGE 4:1, 500x dan 700 rpm (c) co-EDAF 6%, 1000x (d) poli-BADGE 4:1 500x

Hasil spektra IR dari ketiga membran (Gambar 5.74), dapat dikatakan bahwa senyawa pembawa pada co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6% ikut hilang selama proses transpor, sedangkan pada poli-BADGE 4:1 hanya sebagian kecil saja yang hilang, hal ini dapat dilihat dari puncak –OH dari spektra IR membran tersebut, di mana puncak –OH masih terlihat jelas dibandingkan puncak –OH dari co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6%, dengan demikian maka peningkatan kecepatan pengadukan dapat memberikan efek menurunnya stabilitas membran, khususnya pada co-EEGDMA6% dan o-EDAF 6%. Selain itu, masih jelasnya tiga puncak di daerah serapan 2000 cm⁻¹ – 1700 cm⁻¹ pada poli-BADGE 4:1 menandakan bahwa DBE juga masih terdapat pada membran, sehingga senyawa pembawa dan DBE masih terikat kuat pada membran poli-BADGE 4:1.

Sebaliknya pada co-EDAF6% juga masih terlihat walaupun dengan luas puncak yang lebih kecil dibandingkan poli-BADGE 4:1, tetapi untuk co-EEGDMA hampir hilang semuanya, sehingga berdasarkan spektra IR dapat disimpulkan, bahwa ML *loss* senyawa pembawa dan DBE pada membran co-EEGDMA 6% > co-EDAF 6% > poli-BADGE 4:1.



Gambar 5.74 Pengaruh pengadukan 700 rpm selama 48 jam pada membran co-EEGDMA 6%, (b) poli-BADGE 4:1 dan (c) co-EDAF 6% terhadap spektra IR

Pengaruh konsentrasi garam NaNO3

Salah satu parameter untuk mengetahui dan mempelajari stabilitas membran adalah dengan menambahkan garam pada fasa sumber ataupun fasa penerima (Zha *et al.*, 1995). Studi penambahan garam ini dilakukan berdasarkan pengaruh efek kekuatan ionik terhadap kestabilan membran PIM. Stabilitas membran pada penelitian ini diprediksi dengan mempelajari pengaruh penambahan garam NaNO₃ dan tanpa penambahan NaNO₃ yang dilakukan dengan dua variasi, yaitu penambahan variasi konsentrasi NaNO₃ pada fasa sumber dengan kondisi fasa penerima yang tetap dan penambahan variasi konsentrasi NaNO₃ pada fasa penerima dengan kondisi fasa sumber yang tetap. Transpor fenol ini bertujuan untuk mengetahui stabilitas membran yang ditentukan melalui *membrane loss* terhadap waktu transpor.



Gambar 5.75 Kurva pengaruh variasi konsentrasi garam NaNO₃ pada (a) fasa sumber (b) fasa penerima terhadap transpor fenol (1: 0M, 2: 0,001M, 3: 0,01M, 4: 0,1M, 5: 1,0M)

Hasil yang diperoleh (Gambar 5.75) menunjukkan bahwa dengan adanya penambahan atau kenaikan konsentrasi garam NaNO₃ pada fasa sumber menyebabkan persentase fenol yang tertranspor ke fasa penerima mengalami penurunan. Hal ini disebabkan karena polimer sebagai senyawa pembawa pada membran memiliki sisi aktif –OH yang dapat membentuk ikatan hidrogen dengan fenol sehingga bisa tertranspor ke fasa penerima melalaui membran, tetapi dengan adanya penambahan garam NaNO₃ di fasa sumber akan mengganggu terbentuknya ikatan hidrogen antara fenol dengan senyawa pembawa karena adanya ion natrium, Na⁺ dari NaNO₃ yang berikatan dengan –OR⁻ pada senyawa pembawa, hasilnya adalah transpor fenol mengalami penurunan.



Gambar 5.76 Kurva pengaruh variasi konsentrasi garam NaNO₃ pada (a) fasa sumber (b) fasa penerima terhadap ML *loss* (1: 0M, 2: 0,001M, 3: 0,01M, 4: 0,1M, 5: 1,0M)

Penambahan konsentrasi NaNO₃ pada fasa penerima juga memiliki persentase fenol yang lebih rendah dibandingkan saat penambahan NaNO₃ pada fasa sumber, karena bertambahnya konsentrasi NaNO₃ pada fasa penerima akan semakin menahan fenol dari fasa sumber untuk tertranspor ke fasa penerima. Selain dari itu, bahwa penambahan konsentrasi NaNO₃ pada fasa penerima berarti menambah konsentrasi ion natrium pada fasa penerima ini, akibatnya banyak senyawa pembawa yang hilang karena proses *leaching* (sama halnya seperti penjelasan kenaikan konsentrasi NaOH). Hilangnya senyawa pembawa pada membran mengakibatkan tidak tertranspornya fenol sehingga persentase transpor fenol menurun bahkan lebih kecil dibandingkan persentase transpor fenol saat penambahan NaNO₃ pada fasa sumber.

Pada Gambar 5.75 juga terlihat bahwa, nilai transpor fenol untuk poli-BADGE 4:1 lebih besar dibandingkan dengan membran co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6%, hal ini mengindikasikan bahwa poli-BADGE 4:1 dengan sisi aktif – OH aliliknya lebih maksimal dalam mentranspor fenol. Gugus aktif –OH fenolik, baik pada membran co-EEGDMA 6% ataupun co-EDAF 6% dengan hadirnya ion natrium dimungkinkan justru berinteraksi dan bersaing dengan fenol sementara hadirnya ion natrium pada membran poli-BADGE 4:1 tidak dapat berinteraksi dengan gugus aktif –OH alilik milik membran poli-BADGE 4:1 akibatnya interaksi fenol dengan sisi aktif –OH milik poli-BADGE 4:1 lebih maksimal sehingga nilai transpor membran poli-BADGE 4:1 lebih besar.



Gambar 5.77 Spektra IR untuk membran co-EDAF 6% pada pengaruh (a) penambahan NaNO₃ 1M di fasa sumber dan (b) tanpa NaNO3, pada kondisi optimum

Penambahan garam NaNO₃ (Gambar 5.76) berpengaruh terhadap ML *loss* pada ketiga membran yang digunakan karena semakin bertambahnya konsentrasi garam pada fasa sumber dan penambahan konsentrasi garam pada fasa penerima, akan mengurangi hilangnya fasa organik dari membran akibatnya dapat meningkatkan stabilitas membran. Penjelasan yang sama seperti di atas juga untuk menjelaskan penurunan ML *loss* pada ketiga membran ini. Gambar 5.77 merupakan perbandingan spektra IR membran co-EDAF 6% dengan penambahan NaNO₃ dan tanpa penambahan NaNO₃ kemudian Gambar 5.78 juga membandingkan spektra IR membran poli-BADGE 4:1 saat menggunakan NaNO₃ 1 M pada fasa sumber, hasilnya adalah pada spektra IR membran poli-BADGE 4:1 masih terlihat jelas puncak –OH dan puncak milik DBE (daerah 2000 cm⁻¹ – 1700 cm⁻¹) dibandingkan membran co-EDAF 6%, artinya bahwa senyawa

pembawa pada poli-BADGE masih banyak terdapat pada membran dibandingkan senyawa pembawa pada co-EDAF 6%, sehingga dapat disimpulkan bahwa data spektra IR ini mendukung hasil ML *loss* pada Gambar 5.76.



Gambar 5.78 Perbandingan spektra IR membran pada kondisi optimum dengan penambahan NaNO₃ 1 M pada fasa sumber (a) co-EDAF 6% (b) poli-BADGE 4:1

Umur membran PIM (lifetime)

Studi pengukuran *lifetime* membran bertujuan untuk menguji ketahanan dan kemampaun membran PIM berdasarkan waktu kebocoran membran. Ketahanan dan kemampuan membran PIM dalam menahan kebocoran diuji dengan dua kondisi yaitu tanpa penambahan garam (0 M) dan penambahan garam NaNO₃ 0,01 M. Membran yang lebih stabil akan mempunyai umur hidup yang lebih lama. Membran dikatakan stabil apabila memiliki umur hidup yang lama dan dikatakan telah mengalami kebocoran apabila pH pada fasa sumber \pm 9 (Zha *et al.*, 1995).



Gambar 5.79 Umur membran co-EEGDMA 6%, co-EDAF 6% dan poli-BADGE 4:1 tanpa pemakaian NaNO₃

Hasil penelitian umur membran PIM ditunjukkan pada Gambar 5.79 dan 5.80. Umur membran tanpa penambahan garam (Gambar 5.79) terlihat bahwa membran poli-BADGE 4:1 memiliki umur membran lebih lama (33 hari) dibandingkan membran co-EDAF 6% (15 hari) ataupun membran co-EEGDMA 6% (19 hari). Hasil ini sesuai dengan pengukuran ML *loss* (Gambar 5.77), di mana ML *loss* akan menurun dengan naiknya konsentrasi garam. Hasil ini juga mengindikasikan bahwa ML *loss* dapat digunakan sebagai penunjuk umur pemakaian dari membran, kemudian dengan variasi fasa sumber menggunakan NaNO₃ 0,01 M dengan kondisi fasa penerima yang sama, yakni berisi NaOH, ketiga membran mempunyai umur membran semakin tinggi atau meningkat (Gambar 5.80), yakni poli-BADGE menjadi 61 hari, co-EDAF 6% menjadi 54 hari dan co-EEGDMA 6% menjadi 47 hari. Kebocoran membran pada fasa sumber dengan penambahan NaNO₃ ini terjadi karena larutan NaOH pada fasa penerima mulai merembes melewati membran dan masuk ke fasa sumber, sehingga fasa sumber menjadi basa dengan pH 8,5 untuk membran poli-BADGE

4:1, pH 9,1 untuk membran co-EDAF 6% dan pH 9,2 untuk membran co-EEGDMA 6% (Lampiran 29 I).



Gambar 5.80 Umur membran co-EEGDMA 6%, co-EDAF 6% dan poli-BADGE4:1 pada pemakaian NaNO₃ 0,01 M

Umur membran yang meningkat ini disebabkan karena adanya penambahan garam NaNO₃ sehingga berpengaruh terhadap komponen penyusun membran yang hilang, yakni mengurangi hilangnya komponen penyusun membran yang berakibat pada meningkatkan stabilitas membran dan umur membran (Gambar 5.80). Stabilitas membran berhubungan dengan jenis polimer pendukung dan ukuran porinya (Szpakowska, M., Nagy, 1997) oleh karena membran yang dipakai dalam penelitian ini adalah termasuk dalam membran berpori maka dimungkinkan pori-pori membran memberikan sumbangsih terbesar dalam hal kebocoran.

Gambar 5.81 adalah perbandingan SEM antara membran yang menggunakan garam dan tidak menggunakan garam untuk ketiga membran yang digunakan. Gambar 5.81 tersebut memperlihatkan bahwa pada membran yang menggunakan garam (gambar sebelah kiri) hampir seluruh permukaaan membran



Gambar 5.81 Perbandingan SEM pada umur membran co-EDAF 6%, 100x (a1) tanpa pemakaian NaNO₃ (a2) memakai NaNO₃ 0,01 M pada fasa sumber, co-EEGDMA 6% 500x (b1) tanpa pemakaian NaNO₃ (b2) memakai NaNO₃ 0,01 M pada fasa sumber, poli-BADGE 4:1 1000x (c1) tanpa pemakaian NaNO₃ (c2) memakai NaNO₃ 0,01 M pada fasa sumber

diselimuti oleh banyak partikel endapan, sehingga hampir seluruh pori-pori membran tertutup oleh endapan. Proses pengendapan ini diduga terjadi karena adanya pengaruh *salting out*, akibatnya kebocoran pada membran dapat diperlambat sehingga dapat meningkatkan umur hidup pada membran, sedangkan pada membran yang tidak menggunakan garam (gambar sebelah kiri), terlihat bahwa pori-pori membran terlihat lebih jelas, diduga bahwa perembesan larutan basa fasa penerima melewati pori-pori ini untuk menerobos masuk ke fasa sumber. Pori-pori inilah yang mengakibatkan mengapa membran tanpa menggunakan garam lebih cepat bocor dan pH pada fasa sumber lebih cepat bersifat basa. Pori-pori ini juga menjadi faktor meningkatnya laju kebocoran membran sehingga umur membran lebih pendek.



Gambar 5.82 Spektra IR membran (a) co-EDAF 6% dan (b) poli-BADGE 4:1 untuk umur membran tanpa pemakaian NaNO₃

Pengendapan akibat *salting-out* pada penelitian ini terjadi karena proses persaingan antara garam dan fenol untuk mengikat air. Grup ion pada permukaan fenol menarik banyak molekul air dan berikatan dengan sangat kuat. NaNO₃ yang ditambahkan ke dalam larutan fenol akan menyebabkan tertariknya molekul air oleh ion garam. Hal tersebut disebabkan ion garam memiliki densitas muatan yang lebih besar dibandingkan fenol. Kekuatan ionik garam pada konsentrasi tinggi semakin kuat sehingga garam dapat lebih mengikat molekul air. Menurunnya jumlah air yang terikat pada fenol menyebabkan gaya tarik menarik antara molekul fenol lebih kuat bila dibandingkan dengan gaya tarik menarik anatara molekul fenol dan air (mempertinggi interaksi hidrofobik) sehingga fenol akan mengendap dari larutan.

Pada pengujian tanpa menggunaan NaNO₃, saat membran dikatagorikan bocor, yakni pada hari ke 33 untuk membran poli-BADGE 4:1 terlihat pada spektra IR (Gambar 5.82) untuk membran ini masih mengandung senyawa pembawa yang terlihat pada munculnya puncak–OH sedangkan pada membran co-EDAF 6% yang bocor pada hari ke 15 (Gambar 5.82) puncak–OH hampir tidak terlihat lagi. Hal ini mengindikasikan bahwa senyawa pembawa pada co-EDAF 6% hampir hilang atau hampir habis.

Keberulangan pemakaian membran PIM

Evaluasi ketahanan membran PIM juga dilakukan untuk mengetahui kemampuan ketiga membran dalam penggunaan secara berulang. Pengujian ketahanan membran PIM ini dilakukan dengan pemakaian berulang sekali, dua kali dan tiga kali pada kondisi optimum. Hasilnya seperti yang terlihat pada Gambar 5.83 untuk persentase kemampuan transpor fenol dan Gambar 5.84 untuk nilai ML *loss*.

Pada Gambar 5.83 terlihat bahwa presentase fenol tertranspor di fasa penerima secara umum semakin menurun dengan pemakaian dua kali dan tiga kali. Hal ini dimungkinkan karena pada saat transpor fenol yang pertama terdapat komponen penyusun membran yang hilang, hal ini ditandai dengan nilai ML *loss* yang tinggi (Gambar 5.84). Hilangnya komponen penyusun membran ini

mengakibatkan berkurangnya sisi aktif pada membran sehingga interaksi $\pi - \pi$ dan ikatan hidrogen yang terbentuk antara fenol dan senyawa pembawa berkurang akhirnya transpor fenol untuk ulangan kedua maupun ketiga menurun.



Gambar 5.83 Kemampuan transpor fenol dengan pemakaian membran PIM berulang



Gambar 5.84 ML lossdengan pemakaian membran PIM berulang


Gambar 5.85 Spektra IR untuk pemakaian berulang (a) membran co-EDAF 6% co-EDAF 6% 1×24 jam, (b) membran co-EDAF 6% 3×24 jam, (c) membran poli-BADGE 4:1 1×24 jam, dan (d) membran poli-BADGE 4:1 1×48 jam

Gambar 5.84 juga memperlihatkan bahwa persentase membran yang hilang secara mandiri mengalami penurunan dengan bertambahnya jumlah pemakaian berulang membran. Persentase membran yang hilang diperoleh dengan membandingkan berat membran setelah pemakaian terhadap berat awal. Penurunan persentase membran yang hilang pada pemakaian kedua dan ketiga kali dimungkinkan karena pemakaian membran pertama sudah banyak komponen membran yang hilang sehingga pada pemakaian yang kedua dan ketiga kali hilang sudah sedikit.

Berbeda dengan co-EEGDMA 6% dan co-EDAF 6%, membran poli-BADGE 4:1 walaupun mengalami penurunan juga, tetapi persentase transpor fenol masih lebih tinggi dibandingkan kedua membran tersebut. Hal ini dapat dimengerti dengan melihat hasil spektra IR pada Gambar 5.85. Gambar 5.85 tersebut terlihat bahwa, walaupun sudah digunakan tiga kali, tetapi puncak –OH sebagai sisi aktif membran yang bertanggung jawab atas transpor fenol masih terlihat jelas dibandingkan kedua membran lainnya. Hal ini membuktikan bahwa pemakaian berulang hanya sedikit mempengaruhi dari pada hilangnya senyawa pembawa saat proses transpor berlangsung. Kesimpulan ini juga didukung der nilai ML *loss* poli-BADGE 4:1 yang nilainya lebih kecil dibandingkan kedua membran lainnya (Gambar 5.84).

BAB VI KESIMPULAN DAN SARAN

6.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dan pembahasan yang telah diuraikan di atas, maka dapat diperoleh kesimpulan bahwa hasil karakterisasi FT-IR, ¹H-NMR/¹³C-NMR dan TG-DTA serta sifat fisik serbuk polimer yang terbentuk membuktikan telah terjadi proses taut silang senyawa-senyawa turunan polieugenol. Senyawa turunan polieugenol tersebut terbukti dapat mentranspor fenol dengan menggunakan metode PIM. Hasil optimasi transpor menunjukkan bahwa persentase transpor fenol optimum menggunakan senyawa pembawa hasil polimerisasi menggunakan senyawa epoksida dan senyawa diena didapatkan pada pH fasa sumber antara 4,5 - 5,5 dengan konsentrasi fasa penerima, yakni konsentrasi NaOH antara 0,25 M – 0,5 M.

Hasil evaluasi stabilitas terhadap membran PIM didapatkan bahwa senyawa pembawa berbasis agen penaut silang senyawa epoksida lebih stabil dibandingkan dengan senyawa pembawa berbasis senyawa diena. Ketidakstabilan pada membran PIM yang mengandung senyawa pembawa berbasis senyawasenyawa diena disebabkan karena hilangnya senyawa-senyawa pembawa ini saat proses transpor fenol. Bukti hilangnya komponen penyusun membra tersebut yaitu dengan hilangnya puncak –OH pada spektra FT-IR. Hilangnya komponen penyusun membran PIM terbesar diduga berasal dari senyawa pembawa untuk membran berbasis senyawa diena.

Umur hidup membran PIM pada penelitian ini dihasilkan pada pemakaian garam NaNO₃ 0,01 M dengan urutan membran yang mengandung senyawa poli-BADGE 4:1 > co-EDAf 6% > co-EEGDMA 6% > co-EDVB 12%, yaitu 61, 54, 47 dan 20 hari. Hasil penelitian juga diperoleh bahwa membran PIM dapat digunakan untuk transpor fenol lebih dari satu kali pemakaian walaupun nilai transpornya menurun.

6.2.1 Saran

- a. Untuk meningkatkan stabilitas membran, khususnya hilangnya komponen penyusun membran perlu dilakukan kajian lebih lanjut mengenai transpor fenol dengan jenis *plasticezer* lainnya dan senyawa epoksida lain sebagai pembanding.
- b. Untuk menghindari hilangnya senyawa pembawa saat proses transpor fenol menggunakan senyawa pembawa yang berasal dari agen penaut silang senyawa-senyawa diena, perlu dilakukan kajian lebih lanjut dengan jenis *plasticizer* lain.
- c. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai kompetisi transpor fenol dengan beberapa senyawa turunan fenol ataupun logam berat menggunakan turunan-turunan polieugenol lainnya menggunakan membran PIM.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdul-Halim, N.S., Whitten, P.G., dan Nghiem, L.D., 2013, Characterising Poly (vinylchloride)/Aliquat 336 Polymer Inclusion Membranes: Evidence of Phase Separation and its Role in Metalextraction, *Sep. Purif. Technol.*, 119, 14-18
- Agustina, S., Pudji, S., Widianto, T., dan Trisni, 2000, Penggunaan Teknologi Membran pada Pengolahan Air Limbah Industri Kelapa Sawit, WorkshopTeknologi Industri Kimia dan Kemasan
- Almeida, M.I.G.S., Cattrall, R.W., dan Kolev, S.D., 2012, Recent Trends In Extraction And Transport Of Metal Ions Using Polymer Inclusion Membranes (PIMs), J. Membr. Sci., 415 – 416, 9 – 23.
- Alva, V.A., dan Peyton, B.M., 2003, Phenol and Catechol Biodegradation by the Haloalkaliphile Halomonas Campisalis: Influence of pH and Salinity, *Environ. Sci. Technol.*, 37(19), 4397 – 4402.
- Anwar, C., 1994, *The Conversion of Eugenol into more Valuable Substances*, Disertasi, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Ashraf, W.M., dan Al Malack, H., 2005, Effect of Membrane Preparation Method on Performance of Polyol Supported Membrane Used for Separation of Phenol, *Transport in Porous Media*, 61: 307 – 314.
- Babcock, W.C., Brooke, J. dan Friessen, 1985, *Fundamentals of Coupled-Transport Membranes*, U.S Department of Energy, New York.
- Baker, R.W., 2000, *Membrane Technology and Application*, Mc Graw-Hill, New York.
- Bartsch, R.A., dan Way, J.D., 1996, Chemical Separations With Liquid Membranes, ACS Symposium Series Volume 642 422 pp, *J. Am. Chem.Soc*, Washington, DC.
- Buchari, Testiati, E., dan Sulaeman, A., 2003, Pengaruh Pelarut dan Temperatur Terhadap Transport Europium (III) melalui Membran Cair Berpendukung, Jurnal Matematika dan Sains, 8:4, 151 – 156.
- Canet, L., dan Seta, P., 2001, Extraction and Separation of Metal Cation in Solution by Supported Liquid Membrane Using Lasalocid a as Carrier, *Pure. Appl. Chem.*, 73, 2039 – 2046
- Chakrabarty, K., Saha, P., dan Ghosha., A.K., 2010, Separation of Mercury from its Aqueous Solution Through Supported Liquid Membrane Using Environmentally Benign Diluent. J. Membr. Sci., 350, 395 – 401.

- Chimuka, L., Megersa, N., Nonberg, J., Mathiasson dan Ai, J., 1998, Incomplete Trapping in Supported Liquid Membrane Extraction with a Stagnant Acceptor for Weak Bases, *Anal. Chem.*, 70, 3906 – 3911.
- Close, J.J., Farmer, K., Moganty, S.S., dan Baltus, R.E., 2012, CO₂/N₂ Separations Using Nanoporous Alumina-Supported Ionic Liquid Membranes: Effect of the Support on Separation Performance. *J. Membr. Sci.*, 390 – 391, 201–210.
- Cussler, E.L., in Baker, R.W., 1991, Facilitated transport, in: *Membrane Separation Systems: Recent Developments and Future Directions*, Noyes Data Corporation, New Jersey, pp. 242 – 275.
- Danesi, P.R., 1984, Separation of Metal Species by Supported Liquid Membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 19 (11 1), 857 894.
- Datta, S., Bhattacharya, P.K., dan Verma, N., 2003, Removal of Aniline from Aqueous Solution in a Mixed Flow Reactor Using Emulsion Liquid Membrane, J. Mem. Sci., 226, 185 – 201
- De Gyves, J., dan De San Miguel, E.R.,1999, Metal ion Separations by Supported Liquid Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (6), 2182 2202.
- De San Miguel, E.R., Monroy-Barreto, M., Aguilar, J.C., Ocampo, A.L., dan De Gyves, J., 2011, Structural Effects on Metal Ion Migration Across Polymer Inclusion Membranes: Dependence of Membrane Properties and Transport Profiles on the Weight and Volume Fractions of the Components, J. Membr. Sci., 379, 416 – 425.
- Deblay, P., Delepine, R., Minier dan Renon, H., 1992, Selection of Organic Phasefor Optimal Stability and Efficiency of Flat-Sheet Supported Liquid Membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 26, 97.
- Delgado, J.J., Chen, X., Pérez-Omil, J.A., Rodríguez-Izquierdo, J.M., dan Cauqui, M.A., 2012, The Effect of Reaction Conditions on the Apparent Deactivation of Ce–Zr Mixed Oxides for the Catalytic Wet Oxidation of Phenol, *Chatalys Today*, 180, 25 – 33.
- Demir, H., Sipahioglu, M., Balkose, D., dan Ulku, S., 2008, Effect of Additives on Flexible PVC Foam Formation, *Journal of Materials Processing Technology*, 195, 144 – 153.
- Dewi, T.K., 2010, *Studi Transpor Etanol Melewati Membran Cair Polieugenol*, *Tesis*, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Dz'ygiel, P., dan Wieczorek, P.P., 2010, Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment, Chapter 3: Supported Liquid Membranes and Their Modifications: Definition, Classification, Theory, Stability, Application and Perspectives, First edition, Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, UK

- Ehrenstein, G.W., Riedel, G., dan trawiel, P., 2004, *Thermal Analisys of Plastics*, Hunser Publishers, Munich, Germany.
- Febriasari, A., 2011, Studi Recovery Fenol MenggunakanTeknologi Polymer Inclusion Membrane (PIM) Berbasis PVC dengan Polieugenol Sebagai Carrier, Tesis, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Feraz, H.C., Duarte, L.T., Alves, M.D., Habert, A.C., dan Borges, C.P., 2007, Recent Achievements in Facilitated Transport Membrane For Separation Processes, *Braz. J. Chem. Eng.*, 24(1).
- Fessenden, R.J., dan Fessenden, J.S., 1990, Kimia Organik jilid 1 edisi 3, Alih bahasa A.H., Pudjaatmaka, Erlangga, Jakarta.
- Fontas, C., Tayeb, R., Dhahbi, M., Gaudichet, E., Thominette, F., Roy, P., Steenkeste, K., Fontaine-Aupart, M., Tingry, S., Tronel-Peyroz, E., dan Seta, P., 2007, Polymer Inclusion Membranes: The Concept of Fixed Sites Membrane Revised, J. Membr. Sci., 290, 62 – 72.
- Gardner, J.S., Peterson, Q.P., Walker, J.O., Jensen, B.D., Adhikary, B., Harrison, R.G., dan Lamb, J.D., 2005, Anion Transport Trough Polymer Inclusion Membranes Facilitated by Transition Metal Containing Carriers, J. Membr. Sci., 277, 165 – 167.
- Garea, A., Urtiaga, A.M., Ortiz, M.I., Alonso, A.I., dan Irabien, J.A., 1983, Phenol Recovery with SLM Using Cyanex 923, *J. Chem. Eng.*, 120, 85 – 97.
- Gherasim, C.V., Bourceanu, G., Olariu, R.I., dan Arsene, C., 2011, A Novel Polymer Inclusion Membrane Applied in Chromium (VI) Separation from Aqueous Solutions, J. Hazard. Mat., 197, 244 – 253
- Gherasim, C.V., Bourceanu, G., dan Timpu, D., 2011, Experimental and Modeling Studies of Lead (II) Sorption Onto a Polyvinyl-Chloride Inclusion Membrane, *Chem. Eng. J.*, 172, 817 – 827.
- Gherrou, A., Kerdjoudj, H., Molinari, R., dan Drioli, E., 2001, Modelization of The Transport of Silver and Copper In Acidic Thiourea Medium Through a Supported Liquid Membrane, *Desalination*, 139, 317 – 325.
- Güell, R., Anticó, E., Kolev, S.D., Benavente, J., Salvadó, V., dan Fontàs, C., 2011, Development and Characterization of Polymer Inclusion Membranes for the Separation and Speciation of Inorganic As Apecies, J. Membr. Sci., 383, 88–95.
- Handayani dan Wuryanti., 2001, Sintesis Polieugenol dengan Katalis Asam Sulfat, Jurnal Ilmu Kimia Dasar, FMIPA Universitas Jember, 2, 103 – 110.
- Handayani, D.S., Kusumaningsih, T., dan Yuli, M., 2004, Sintesis Kopoli(Eugenol-DVB) Sulfonat dari Eugenol Komponen Utama Minyak Cengkeh (Syzygium aromaticum), *Biofarmasi*, 2 (2), 53 57.

- Hill, C., Dojol, J.F., Rouquette, H., Eymard, S., dan Tournois, B., 1996, Study of some Supported Liquid Membrane, *J. Membr. Sci.*, 114, 73 80.
- Hlaïbi, M., Tbeur, N., Benjjar, A., Kamal, O., dan Lebrun, L., 2011, Carbohydrate–Resorcinarene Complexes Involved in the Facilitated Transport of Alditols Across a Supported Liquid Membrane. J. Membr. Sci., 377, 231–240.
- Huidong, Z., Biyu, W., Yanxiang, W.U., dan Qilong, R.E.N., 2009, Instability Mechanisms of Supported Liquid Membrane for Phenol Transport, *Chin. J. Chem. Eng.*, 17(5), 750 – 755.
- Jaber, A.M.Y., Ali, S.A., dan Yahaya, G.O., 2005, Studies on Phenol Permiation Through Supported Liquid Membranes Containing Functionalized Polyorganosiloxanes, J. Membr.Sci., 250, 85 – 94
- Jayawardane, J.M., dlC. Coo, L., Cattrall, L.W., dan Kolev, S.D., 2013, The Use of a Polymer Inclusion Membrane in a Paper-Based Sensor for the Selective Determination of Cu(II), *Anal. Chim.Acta.*, 803, 106 112.
- Judd, S., dan Jefferson, B., 2003, *Membranes for Industrial Wastewater Recovery* and Re-use, Elsevier Science Ltd, The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 LGB, UK
- Kagaya, S., Ryokan, Y., Cattrall, R.W., dan Kolev, S.D., 2012, Stability Studies of Poly(vinylchloride)-based Polymer Inclusion Membranes Containing Aliquat 336 as a Carrier, Sep. Purif. Technol., 101, 69 – 75.
- Kandwal, P., Ansari, S.A., dan Mohapatra, P.K., 2011. Transport of Cesium Using Hollow Fiber Supported Liquid Membrane Containing Calix[4]arenebis(2,3-naphtho)crown-6 as the Carrier Extractant: Part II. Recovery from Simulated High Level Waste and Mass Transfer Modeling, J. Membr. Sci., 384, 37 – 43.
- Kataoka, T., Nishiki, T., dan Kimura, S., 1989, Phenol Permeation Through Liquid Surfactant Membrane-Permeation Model and Effective Diffusivity, J. Membr. Sci., 41, 197 – 209.
- Kazemi, P., Peydayeshb, M., Bandegib, A., Mohammadia, T., dan Bakhtiari, O., 2014, Stability and Extraction Study of Phenolic Waste Water Teatment by Supported Liquid Membrane Using Tributylphosphate and Sesame Oil as Liquid Membrane, *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 375 – 383.
- Kedari, C.S., Pandit, S.S., dan Ramanujam, A., 1999, Selective Permeation Of Plutonium (IV) Through Supported Liquid Membrane Containing 2ethylhexyl 2-ethylhexyl Phosphonic Acid as Ion Carrier, J. Membr. Sci., 156, 187 – 196.
- Kim, J. S., Kim, S. K., Ko, J. W., Kim, E. T., Yu, S. H., Cho, M. H., Kwon, S. G., dan Lee, E. H., 2000, Selective Transport Of Cesium Ion In Polymeric Cta Membrane Containing Calixcrown Ethers, *Talanta*, 52, 1143 – 8.

- Kim, J.S., Lee, S.H., Yu, S.H., Cho, M.H., Kim, D.W., Kwon S.G., dan Lee, E.H., 2002, Calix[6]arene bearing carboxylic acid and amide groupsin polymeric CTA membrane, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, 23 (8), 1085 – 1088
- Kislik, V.S., 2010, Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment, Elsevier, Inggris
- Kiswandono, A.A., Siswanta, D., dan Aprilita, N.H., 2010, *Studi Transpor Fenol dengan Menggunakan Membran Cair Polieugenol*, Prosiding Seminar Nasional, FKIP Jurusan Kimia Universitas Sebelas Maret, Surakarta.
- Kocherginsky, N.M., Yang, Q., dan Seelam, L., 2007, Recent Advances in Supported Liquid Membrane Technology, *Sep. Sci. Technol.*, 53, 171 177.
- Kolev, S.D., St John, A.M., dan Cattrall, R.W., 2013, Mathematical Modeling of the Extraction of Uranium (VI) Into a Polymer Inclusion Membrane Composed of PVC and di-(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid, J. Membr. Sci., 425 – 426, 169 – 175.
- Kozlowska, J., Kozłowski, C.A., dan Koziol, J.J., 2007, Transport of Zn(II), Cd(II), and Pb(II) Across CTA Plasticized Membranes Containing Organophosphorous Acids as an Ion Carriers, *Sep. Purif. Technol.*, 57, 430 – 434.
- Kozlowski, C.A., 2006, Facilitated Transport of Metal Ions Through Composite and Polimer Inclusions Membranes, *Desalination*, 198, 132 – 140.
- Kozlowski, C.A., dan Walkowiak, W., 2002, Removal of Chronium (VI) from Aqueous Solutions by Polymer Inclusion Membranes, *Water Res.*, 36, 4870 – 4876.
- Kozlowski, C.A., dan Walkowiak, W., 2004, Transport of Cr(VI), Zn(II), and Cd(II) Ions Across Polymer Inclusion Membranes with Tridecyl(pyridine) oxide and Tri-*n*-octylamine, *Sep. Sci. Technol*, 39 (13) 3127–3141.
- Kusumastuti, A., 2007, Pemulihan Fenol Dari Air Limbah Dengan Membran Cair Emulsi (Abstrak), Tesis Magister Teknik kimia, Master Theses, http://tf.lib.itb.ac.id/gdl.php?mod=browse&op=read&id=jbptitbpp-gdladhikusuma-25021, download selasa 20 Jan. 2009 jam 15.25.
- La Harimu, Matsjeh, S., Siswanta, D., dan Santosa, S.J., 2009, Sintesis Polieugenil Oksiasetat Sebagai Pengemban untuk Pemisahan Ion Logam Berat Fe(III), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Co(II) dan Pb(II) Menggunakan Metode Ekstraksi Pelarut, *Indo. J. Chem.*, 9(2), 261 – 266.
- Lamb, J.D., West, J.N., Shaha, D.P., dan Johnson, J.C., 2010, An Evaluation of Polymer Inclusion Membrane Performance in Facilitated Transport with Sequential Membrane Reconstitution, J. Membr. Sci., 365, 256 – 259.
- Le, Q.T.H, Ehler, D.S., McCleskey, M., Dye, R.C., Pesiri, D.R., Jarvinen, G.D., dan Sauer, R.C., 2002, Ultra-thin Gates for The Transport of Phenol from Supported Liquid Membranes to Permanent Surface Modified Membranes, J. Membr. Sci., 205, 213-222.

- Leach JB., Wolinsky JB., Stone PJ., dan Wong JY., 2005, "Crosslinked α-elastin biomaterials: towards a processable elastin mimetic scaffold", Acta Biomaterials, 1, 155-164.
- Leon, G., dan Guzman, M.A., 2007, Facilitated Transport of Copper Through Bulk Liquid Membranes Containing Different Carriers: Compared Kinetic Study, *Desalination*, 223, 330 – 36.
- Li, N.N., 1968, Liquid Surfactant Membranes, US Patent No. 3. 410 794.
- Liu, B., Chen, C., Zhang, W., Crittenden, J., dan Chen, Y., 2012, Low-cost Antifouling PVC Ultrafiltration Membrane Fabrication with Pluronic F 127: Effect of Additives on Properties and Performance, *Desalination*, 307, 26 – 33
- Lozano, L.J., Godínez, L.J., De los Ríos, C., Hernández-Fernández, A.P., Sánchez-Segado, S., dan Alguacil['] F.J., 2011, Recent Advances in Supported Ionic Liquid Membrane Technology: Review, J. Membr. Sci., 376, 1-14.
- Malboubi, M., Gu, Y., dan Jiang, K., 2011, Characterization of surface properties of Glass Micropipettes using SEM Stereoscopic Technique, *Microelectron Eng.*, 88, 2666 2670.
- Malusis, M.A., Maneval, J.E., Barben, E.J., Shackelford, C.D., dan Daniels, E.R., 2010, Influence of Adsorption on Phenol Transport Through Soil–Bentonite Vertical Barriers Amended with Activated Carbon, J. Contam. Hydrol., 116, 58 – 72
- Mohammadkhani, A., Malboubi, M., Anthony, C., dan Jiang, K., 2011, Characterization of Surface Properties of Ordered Nanostructures Using SEM Stereoscopic Technique, *Microelectron Eng.*, 88, 2687 – 2690
- Mohapatra, P.K. dan Manchanda, V.K., 2003, Liquid Membrane Based Separations of Actinides and Fission Products, *Indian J. Chem.*, 42A, 2925.
- Mohapatra, P.K., dan Manchanda, V.K., 2009, Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications, Chapter 31, Edited by Anil K. Pabby, Syed S. H. Rizvi, Ana Maria Sastre, CRC PressTaylor & Francis Group6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487 – 2742
- Mortaheb, H.R., Amini, M.H., Sadeghian, F., Mokhtarani, B., dan Daneshyar, H., 2008, Study on a New Surfactant for Removal of Phenol from Wastewater by Emulsion Liquid Membrane, *J. Hazard. Mater.*, 160, 582 588.
- Mozhdehvari, H., Tabatabaei, SM., dan Tajkhalili, A., 2009, *Catalytic Ozonation* of *Phenol Occurring in Power Plants Oily*, Waste Water 24th International Power System Conference.
- Mulder, M., 1996, *Basic Principles of Membrans Technology*, 2nd edition, Kluwer Academic Publisher, The Nederlands.

- Muthuraman, G., dan Palanivelu, K., 2006, Transpor of Textile Dye in Vegetable Oils Based Supported Liquid Membrane, *Dyes Pigments*, 70, 99 – 104.
- Neplenbroek, A. M., Bargeman, D., dan Smolders. C. A., 1992, Mechanism of Supported Liquid Membrane Emulsion Formation, *J. Membr. Sci.*, 67, 149.
- Neves, L.A., Crespo, J.G., dan Coelhoso, I.M., 2010., Gas Permeation Studies in Supported Ionic Liquid Membranes, J. Membr. Sci., 357, 160 170.
- Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J.M., Cattrall, R.W., dan Kolev, S.D., 2006, Extraction and Transpor of Metal Ions and Small Organic Compounds Using Polymer Inclusion Membranes (PIMs): Review, J. Membr. Sci., 281, 7 – 41.
- Nisola, G.M., Cho, E., Beltran, A.B., Han, M., Kim, Y., dan Chung, W.J., 2010, Dye/Water Separation Through Supported Liquid Membrane Extraction, *Chemosphere*, 80, 894 – 900.
- Nosrati, S., Jayakumar, N.S., dan Hashim, M.A., 2011, Performance Evaluation of Supported Ionic Liquid Membrane for Removal of Phenol. J. Hazard. Mater., 192, 1283 1290.
- Oberta, A., Wasilewski, J., dan Wódzki, R., 2011, Structure and Transport Properties of Polymer Inclusion Membranes for Pb(II) Separation, *Desalination*, 271, 132–138
- Oshita K., Takayanagi T., Oshima M., and Motomizu S., 2007, "Adsorption Behavior of Cationic and Anionic Species on Chitosan Resins Possessing Amino Acid Moieties", Analytical Sciences, 23, 1431-1434
- Othman, N., Goto, M. dan Mat, H., 2003, Extractant Selectivity of Metal Extractionfrom Liquid Photographic Waste. In: 17th Symposium of Malaysian Chemical Engineers (SOMChE 2003), Penang, Malaysia, December 29 – 30.
- Park, Y., Skelland, A.H.P., Forney, L.J., dan Kim, J.H., 2006, Removal of Phenol and Substituted Phenols by Newly Developed Emulsion Liquid Membrane Process, *Water Res.*, 40, 1763 – 1772.
- Park, H., dan Chung, T., 2003, Removal of Phenol from Aqueous Solution by Liquid Emulsion Membrane, *Korean J. Chem. Eng.*, 20(4), 731 735.
- Patterson, D.A., Havill, A., Costello, S., See-Toh, Y.H., Livingstone, A.G., dan Turner, A., 2009, Membrane characterisation by SEM, TEM and ESEM: The implications of Dry and Wetted Microstructure on Mass Transfer Through Integrally Skinned Polyimide Nanofiltration Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 66, 90 – 97.
- Pattilo, C., 1995, *Membranes: Liquid Membranes in Particular, A Tutorial of Sorts*, Rensselaer Polytechnic Institute.

- Paulo, F.M.M., Jorge, Correia., dan de Carvalho, M.R., 2003, Recovery of Phenol from Phenolic Resin Plant Effluents by Emulsion Liquid Membranes, J. *Hazard. Mater.*, 225, 41–49.
- Pereira, N., St John, A., Cattrall, R.W., Perera, J.M., dan Kolev, S.D., 2009, Influence of the Composition of Polymer Inclusion Membranes on Their Homogeneity and Flexibility, *Desalination*, 236, 327 – 333.
- Pratomo, 2003, Pembuatan dan Karakterisasi Membran Komposit Polisulfonselulosa Asetat untuk Proses Ultrafiltrasi, *Jurnal Pendidikan Matematika Dall Saills*. Edisi 3 Tahun VIII.
- Ramesh dan Yi, 2009, FTIR Spectra of Plasticized High Molecular Weight PVC– LiCF₃SO₃ Electrolytes, *Ionics*, 15:413 – 420.
- Raut, D.R., Mohapatra, P.K., dan Manchanda, V.K., 2012, A Highly Efficient Supported Liquid Membrane System for Selective Strontium Separation Leading to Radioactive Waste Remediation, J. Membr. Sci., 390 – 391, 76 – 83.
- Reis, M.T.A., De Freitas, O.M.F., Ismael, M.R.C., dan Carvalho, J.M.R., 2007, Recovery of Phenol from Aqueous Solutions Using liquid Membranes with Cyanex 923, *J. Membr. Sci.*, 305, 313 – 324.
- Reyes-Aguilera, J.A., Gonzalez, M.P., Navarro, R., Saucedo, T.I., dan Avila-Rodriguez, M., 2008, Supported Liquid Membranes (SLM) for Recovery of Bismuth from Aqueous Solutions, *J. Membr. Sci.*, 310, 13 – 19.
- Rodríguez de San Miguel, E., Wonroy-Barreto, W., Aguilar, J.C., Ocampo, A.L., dan de Gyves, J., 2011, Structural Effects on Metal Ion Migration Across Polymer Inclusion Membranes: Dependence of Membrane Properties and Transport Profiles on the Weight and Volume Fractions of the Components, J. Membr. Sci., 379, 416 – 425.
- Safa, A.O., Alpaydina, S., Coskuna, A., dan Ersozb, M., 2011, Selective Transport and Removal of Cr(VI) Through Polymer Inclusion Membrane Containing 5-(4-phenoxyphenyl)-6H-1,3,4-thiadiazin-2-amine as a Carrier, J. Membr. Sci., 377, 241 – 248.
- Sakai, Y., Kadotaa, K., Hayashita, T., Cattrall, R.W., dan Kolev, S.D., 2010, The Effect of the Counter Anion on the Transport of Thiourea in a PVC-Based Polymer Inclusion Membrane Using Capriquat as Carrier, J. Membr. Sci., 346, 250 – 255.
- Salima, A., Ounissa, K.S., Lynda, M., dan Mohamed, B., 2012, Cationic Dye (MB) Removal Using Polymer Inclusion Membrane (PIMs), *Procedia Engineering*, 33, 38 – 46.
- Sastre, A.M., Kumar, A., Shukla, J.P., dan Singh, R.K., Improved Techniquesin Liquid Membrane Separations: an Overview, 1998, Sep. Purif. Meth., 27 (2), 213 – 298.

- Scindia, Y. M., Pandey, A. K., dan Reddy, A. V. R., 2005, Coupled-diffusion Transport of Cr(VI) Across Anion-Exchange Membranes Prepared by Physical and Chemical Immobilizationmethods, J. Membr. Sci., 249, 143 – 52.
- Senturk, H.B., Ozdes, D., Gundogdu, A., Duran, C., dan Soylak, M., 2009, Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Organomodified Tirebolu Bentonite: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study, J. Hazard. Mater., 172, 353 – 362.
- Shen S.F., Smitha, K.H., Cook, S., Kentisha, S.E., Pereraa, J.M. Bowser, T., dan Stevensa, G.W., 2009, Phenol Recovery with Tributyl Phosphate in a Hollow Fiber Membrane Contactor: Experimental and Model Analysis, Sep. Purif. Technol., 69, 48 – 56.
- Shipra, 2009, To Study Selective Transport of Ag(I) Ion Using Polymer InclusionMembranes Containing Thiuram Sulphide as a Carrier, A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science in Chemistry, School of Chemistry & Biochemistry, Thapar University, Patiala.
- Silvianti, F., 2011, Studi Adsorpsi Ion Logam Fe(III) Pada Poli[Eugenol-Co-Divinil Benzena)] (EDVB) Hasil Sintesis, Tesis, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Stevens, M.P., 2001, *Kimia Polimer* alih bahasa oleh Sopyan I., diterjemahkan, dari buku *Polymer Chemistry an Introduction*, Pradnya Paramita, Jakarta.
- St John, A.M., Cattrall, R.W., dan Kolev, S.D., 2013, Determination of the Initial Flux of Polymer Inclusion Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 116, 41 45.
- Stanisavljvici, M., dan Nidic, L., 2004, Removal Of Phenol from Industrial Wastewaters by Horseradish (*Cochlearia armoracia* L) Peroxidase, *Working and Living Environmental Protection*, 2(4), 345 – 349.
- Sulistiani, W.S., 2011, Adsorption of Fe(III) and Cd(II) on Bisphenol A Diglycidyl Ether-Crosslinked Polyeugenol, Tesis, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Sun, H., Hankins, N.P., Azzopardi, BJ., Hilal, N., dan Almeida, C.A.P., 2008, A Pilot-plant Study of the Adsorptive Micellar Flocculation Process: Optimum Design and Operation, *Puri. Technol.*, 62(2), 273 – 280.
- Szpakowska, M., Nagy, O.B., 1997, Stability of Supported Liquid Membranes Containing Acorga P-50 as Carrier, J. Membr. Sci., 129, 251 – 261.
- Takeuchi, H., Takahashi, K. dan Goto, W., 1987, Some Observation on the Stability of Supported Liquid Membranes, J. Membr. Sci., 34, 19 29.
- Tayeb, R., Fontas, C., Dhahbi, M., Tingry, S., dan Seta, P., 2005, Cd(II) Transport Across Supported Liquid Membranes (SLM) and Polymeric Plasticized Membranes (PPM) Mediated by Lasalocid A, Sep. Purif. Technol., 42, 2, 189 – 193.

- Tseng, R., Wu, K., Wu, F., dan Juang, R., 2010, Kinetic Studies on the Adsorption of Phenol, 4-Chlorophenol, and 2,4-Dichlorophenol from Water Using Activated Carbons, J. Environ. Management, 91, 2208 – 2214.
- Vázquez, M.I. Romero, V., Fontàs, C., Anticó, E., dan Benavente, J., 2014, Polymer Inclusion Membranes (PIMs) with the Ionic Liquid (IL) Aliquat 336 Asextractant: Effectof Base Polymer and IL Concentrationon Their Physical–Chemical and Elastic Characteristics, J. Membr. Sci.,455, 312 – 319.
- Venkateswaran, P., dan Palanivelu, K., 2006, Recovery of Phenol from Aqueous Solution by Supported Liquid Membrane Using Vegetable Oils as Liquid Membrane, J. Hazard. Mater., B131, 146 – 152.
- Visser, H. C., Reinhoudt, D. N., dan De Jong, F., 1994, Carrier-Mediated Transport Through Liquid Membranes, *Chem. Soc. Rev.*, 23, 75 81.
- Wang, L., Paimin, R., Cattrall, R.W., Shen, W., dan Kolev, S.D., 2000, The Extraction of Cadmium (Cd) and Copper (Cu) from Hydrochloric Acid Solutions Using an Aliquat 336/PVC Membrane, J. Membr. Sci., 176, 105 – 111.
- Wijers, M.C., Wessling, M., dan Strathmann, H., 1999, Limitations of the Lifetime Stabilization of Supported Liquid Membrane by Polyamides Layers, Sep. Purif. Technol., 17, 147 – 157.
- Yaftian, M.R., Burgard, M., Dieleman, C. B., dan Matt, D., 1998, Rare-Earth Metal-Ion Separation Using a Supported Liquid Membrane Mediated by a Narrow Rim Phosphorylated Calix[4]Arene, J. Membr. Sci., 144, pp. 57 – 64.
- Yang dan Fane, 1999, Performance and Stability of Supported Liquid Membranes Using LIX 984N for Copper Transport, J. Membr. Sci., 156, 251 – 263.
- Yang, X.J., Fane A.G., dan Fell, C.J.D, 2003, Instability Mechanisms of Supported Liquid Membrane Processes for Metal Separations: Permeability, Stability, and Selectivity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 392 – 403.
- Yang, C.C., Yang, J.M., dan Wu, C.Y., 2009, Poly(Vinyl Alcohol)/Poly(Vinyl Chloride) Composite Polymer Membranes for Secondary Zinc Electrodes, J. *Power Sources*, 191, 669 – 677.
- Yilmaz, A., Arslan, G., Tor, A., dan Akin, I., 2011, Selectively facilitated transport of Zn(II) Through a Novel Polymer Inclusion Membrane Containing Cyanex 272 as a Carrier Reagent, *Desalination*, 277, 301 – 307.
- Zha, F.F., Fane A.G., dan Fell C.J.D., 1994, A study of Stability of Supported Liquid Membranes by Impedance Spectroscopy, J. Membr. Sci., 93, 255 – 271.
- Zha, F.F., Fane A.G., dan Fell C.J.D., 1995, Instability Mechanisms of Supported Liquid Membrane in Phenol Transport Processes, J. Membr. Sci., 107, 59 – 74.

- Zhang, B., G. Gozzelino, G., dan Baldi, 2001, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 193, 61 – 70.
- Zheng, H.D., Biyu, W., Yanxiang, W., dan Qilong, R., 2009, Instability Mechanisms of Supported Liquid Membranes for Copper (II) Ion Extraction, Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects, 351, 38 – 45.
- Zhu, G., Wang, P., Qi, P., dan Gao, C., 2014, Adsorption and Desorption Properties of Li⁺ on PVC-H_{1.6}Mn_{1.6}O₄Lithium Ion-Sieve Membrane, *Chem. Eng. J.*, 235, 340 – 348
- Zidi, C., Tayeb, R., Ali, M.B.S., dan Dhahbi, M., 2010, Liquid–liquid Extraction and Transport Across Supported Liquid Membrane of Phenol Using Tributyl Phosphate. J. Membr. Sci., 360, 334 – 340.
- Zou, J., Huang, J., dan Ho, W.S.W., 2008, Advanced membrane technology and applications : Facilitated Transport Membranes for Environmental, Energy, and Biochemical Applications, Chapter 28, Edited By Norman N. Li, Anthony G. Fane,W. S. Winston Ho, dan T. Matsuura, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.

RINGKASAN

KAJIAN TRANSPOR FENOL MELALUI MEMBRAN BERBASIS POLIEUGENOL TERTAUT SILANG MENGGUNAKAN METODE POLYMER INCLUSION MEMBRANE (PIM)

Metode membran cair (*Liquid Membrane*, LM) adalah salah satu metode pemisahan yang telah menarik perhatian banyak peneliti sebagai pemisahan berbagai jenis senyawa kimia. LM dapat memisahkan senyawa organik, zat warna kationik, ion-ion logam, dan senyawa anion anorganik, baik dalam skala industri maupun skala laboraturium. LM merupakan metode yang menggabungkan antara ekstraksi dan pemisahan dalam satu tahap, sehingga dengan demikian transfer masa tidak dibatasi oleh kondisi kesetimbangan. Ada beberapa jenis teknik LM yang telah dikembangkan akhir-akhir ini, yaitu membran cair ruah (BLM), membran cair emulsi (ELM), membran cair berpendukung (SLM), membran cair pseudo elektrostatik (ESPLIM) dan membran polimer terinklusi (PIM).

Perhatian utama para peneliti lingkungan saat ini adalah pencarian sebuah metode yang sangat potensial dalam rangka *recovery* dan pemulihan polutan dari air limbah, diantaranya adalah fenol. Beberapa peneliti telah melaporkan penelitian tentang pemisahan fenol, stabilitas dan instabilitas menggunakan metode SLM. Penelitian transpor menggunakan metode SLM (*Supported Liquid Membrane*) telah mencapai arti yang sangat penting (signifikan) untuk berbagai proses pemurnian dan pemisahan walaupun masih terdapat kekurangan dan kelemahan pada metode ini yaitu dalam hal stabilitas sehingga beberapa peneliti telah memodifikasi SLM menjadi membran PIM.

PIM dibuat dari larutan yang mengandung suatu senyawa pembawa (*carrier*), *plasticizer* dan polimer dasar seperti selulosa triasetat (CTA) atau poly(vinyl chlorida) (PVC) membentuk film yang tipis, stabil dan fleksibel. Hasilnya adalah membran yang *self-supporting* yang dapat digunakan untuk memisahkan larutan yang diinginkan dengan cara yang mirip dengan SLM. Adanya polimer sebagai membran dasar diharapkan dapat mengatasi kebocoran

carrie dan adanya *plasticizer* dapat membuat sistem membran menjadi lebih stabil.

Transpor senyawa target dari fasa sumber ke fasa penerima dalam PIM terjadi dalam beberapa tahap. Pertama, senyawa target mengalami difusi melalui lapisan cair stagnan di fasa antarmuka larutan sumber/membrane, kemudian berikatan dengan membrane, berikatan dengan membrane carrier pada fasa antarmuka ini untuk membentuk kompleks, yang kemudian ditranspor melalui antarmuka ini. Kedua, kompleks berdifusi melalui membrane menuju ke fasa penerima. Terakhir, pada fasa antarmuka membrane/penerima, kompleks terdisosiasi dan senyawa target dilepaskan ke fasa penerima. Kemudian di fasa penerima senyawa target ditarik oleh anion untuk membentuk garam.

Berbagai polimer sebagai senyawa pembawa telah digunakan dalam beberapa metode membrane cair termasuk menggunakan metode *p*olymer *inclusion membrane* (PIM). Fleksibilitas dan kegunaan atau fungsi metode membaran ini terbukti dari keragaman aplikasinya dalam beberapa tahun terakhir ini ditambambah lagi bahwa kebocoran membran dapat dipertahankan sehingga memiliki lifetime membran yang lama merupakan alasan mengapa metode ini harus dikembangkan dengan maksimal. Namun demikian, aplikasi dari membran carrier terfasilitasi ini bisa menjadi mahal ketika senyawa pembawa yang menjadi inti dari metode ini menjadi mahal, susah didapat ataupun sulit untuk mensintesisnya.

Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis senyawa pembawa yang diperoleh dari taut silang antara eugenol dan DVB dilanjtkan dengan kajian transpor fenol melalui membran berbasis polieugenol tertaut silang dengan metode PIM. Beberapa faktor yang mempengaruhi transpor menggunakan membran PIM telah dilakukan di antaranya adalah pH fasa sumber, konsentrasi fasa penerima, ketebalan membran, waktu transpor, dan konsentrasi agen tertaut silang. Penelitian kemudian dilanjutkan dengan uji stabilitas membran, umur membran dan pemakaian berulang membran. Konsentrasi fenol pada fasa sumber dan fasa penerima setelah transpor ditentukan dengan menggunakan metode aminoantipirin dalam suasana larutan kalium ferri sianida. Warna antipirin yang

terbentuk diekstraksi menggunakan kloroform dan absorbansinya diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada λ 450 nm. Senyawa-senyawa pembawa setelah dianalisis elemental kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR, H-NMR, TG-DTA, dan SEM. Terakhir, membran PIM sebelum dan setelah transpor dilakukan uji kuat tarik (*tensile strength*) dan dikarakterisasi menggunakan SEM dan FTIR.

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan yakni perbedaan titik leleh dan analisis elemental kemudian didukung dengan hasil karakterisasi sampel menggunakan FT-IR, TG-DTA dan H-NMR maka dapat disimpulkan bahwa telah terjadi taut silang antara eugenol dengan DVB, DAF dan EGDMA juga antara polieugenol dengan BADGE. Gugus hidroksi dan cincin benzena pada senyawa pembawa yang dihasilkan dari proses polimerisasi juga terlihat jelas pada spektra FT-IR. Senyawa turunan polieugenol hasil sintesis terbukti dapat mentranspor fenol karena memiliki sisi aktif gugus hidroksi dan cincin benzena.

Gugus hidroksi yang terbentuk ini membantu proses transpor fenol karena dapat membentuk ikatan hidrogen sedangkan cincin benzena dapat berinteraksi melalui ikatan pi. Keduanya adalah sisi aktif yang diperlukan sebagai upaya untuk menjalani proses transpor, yakni transfer senyawa target melewati permukaan fasa sumber kemudian difusi melewati fasa membran untuk selanjutnya membentuk kompleks dengan melalui interaksi hidrogen dan ikatan pi. kompleks antara senyawa target dan senyawa pembawa ini kemudian terpisah pada permukaan fasa membran-fasa penerima, senyawa target selanjutnya terlepas menuju fasa penerima sehingga reaksi ini dapat terjadi secara terus menerus.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa membran PIM yang mengandung senyawa tertaut silang berbasis senyawa diena, yakni co-EDVB 6%, co-EDAF 6% dan coEEGDMA 6% dapat mentranspor fenol. Transpor fenol optimum terjadi pada pH fasa sumber 4,5 dengan konsentrasi fasa penerima 0,25 M yang memberikan hasil persentase transpor hingga 71%. Membran PIM yang mengandung senyawa tertaut silang berbasis senyawa epoksida, yakni poli-BADGE 4:1 dapat mentranspor fenol pada pH fasa sumber 4,5 dengan konsentrasi fasa penerima 0,5 M yang memberikan hasil persentase transpor fenol pada pH fasa sumber 4,5 dengan konsentrasi fasa penerima 0,5 M yang memberikan hasil persentase transpor fenol pada pH fasa sumber 4,5 dengan konsentrasi fasa penerima 0,5 M yang memberikan hasil persentase transpor hingga 79%. Uji

stabilitas membran menunjukkan bahwa kecepatan pengadukan, jenis agen tertaut silang, konsentrasi *plasticizer* dan garam NaNO₃ berpengaruh terhadap hilangnya komponen penyusun membran (ML *loss*). Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa membran PIM dapat digunakan secara berulang.

Umur membran (*lifetime*) PIM pada penelitian menggunakan garam NaNO₃ di fasa sumber lebih lama dibandingkan umur membran PIM tanpa menggunakan garam NaNO₃. Hilangnya komponen penyusun membran pada membran yang mengandung senyawa tertaut silang berbasis senyawa epoksida lebih rendah dibandingkan membran yang mengandung senyawa tertaut silang berbasis senyawa diena sehingga membran yang mengandung senyawa tertaut silang berbasis senyawa diena sehingga membran yang mengandung senyawa tertaut silang berbasis senyawa diena sehingga membran yang mengandung senyawa tertaut silang berbasis senyawa epoksida mempunyai umur membran lebih lama. Umur hidup membran PIM pada penelitian ini dihasilkan pada pemakaian garam NaNO₃0,01 M dengan urutan membran yang mengandung senyawa poli-BADGE 4:1 > co-EDAf 6% > co-EEGDMA 6% > co-EDVB 12%, yaitu 61, 54, 47 dan 20 hari. Hasil penelitian juga diperoleh bahwa membran PIM dapat digunakan untuk transpor fenol lebih dari satu kali pemakaian walaupun nilai transpornya menurun.

Berdasarkan hasil FT-IR, didapatkan bahwa membran yang mengandung senyawa pembawa berbasis senyawa diena, komponen penyusun membran yang hilang didominasi oleh senyawa pembawanya sedangkan membran yang mengandung senyawa pembawa berbasis senyawa epoksida, tidak mengalami kehilangan senyawa pembawa secara signifikan. Indikasi hilangnya komponen penyusun membran dapat terlihat pada hasil FT-IR membran setelah digunakan untuk transpor fenol, yakni hilangnya puncak –OH pada spektra FT-IR tersebut. Indikasi hilangnya komponen membran juga didukung dengan hasil SEM, yaitu pori-pori pada permukaan membran setelah transpor menjadi terlihat jelas dibandingkan dengan pori-pori permukaan membran sebelum transpor.

SUMMARY

STUDY ON THE TRANSPORT OF PHENOL THROUGH CROSSLINKED POLYEUGENOL BASED POLYMER INCLUSION MEMBRANE (PIM)

Liquid membrane (LM) method is one of the separation methods for separate many kinds of chemistry compound hence it gain lot of attention from researchers. LM can separate organic compounds, cationic dyes, metal ions, and anionic inorganic compounds, in industry or laboratory scale. In the LM method, the extraction and separation occur in one step, thus no boundaries for mass transfer by equilibrium condition. Recently, there are some LM technics which had been developed, such as Bulk Liquid Membrane (BLM), Emulsion Liquid Membrane (ELM), Supported Liquid Membrane (SLM), Electrostatic Pseudo Liquid Membrane (ESPLIM) and Polymer Inclusion Membrane (PIM).

The researcher's main interest today is seeking a method that very potensial to recovery and restoration of pollutant from waste, including phenol. Some researchers had reported the study of phenol separation, stabilization and instabilization using SLM method. The study transport using SLM method (Supported Liquid Membrane) had significant results for some purification and separation though lack and weakness in stability still found therefore some researchers had been modificated SLM into PIM membrane.

PIM was synthezied from solutions that contain a carrier compound, plasticizer and base polymer like triacetate cellulose (CTA) or poly(vinyl chloride) (PVC) forming thin, stable and flexible film. The result is selfsupporting membrane which used for separated the desired solutions by similar method with SLM. Polymer as base membrane was expected can prevent the leakage of carrie and the plasticizer can make the membrane system become more stable.

The transports of target compound from receiving phase in PIM occur in several steps. First, the target compound diffused through liquid layer stagnant in surface phase of source/membrane solutions and then bounding with membrane, bounding with carrier membrane in this surface phase is to forming complex that later transported through this surface. Second, the complex diffused through membrane to received phase. The last, in surface membrane/receiving, the complex dissociated and the target compound released to receiving phase. Later, in receiving phase the target compounds were drawn by anion resulting salt.

Various polymer as carrier compound had been used in several liquid membrane methods including the used of polymer inclusion membrane (PIM). The flexibility and the usefulness or the method function of this membrane proven from the diversity of applications in the last several years and the membrane leakages can be maintained so the membranes have longer lifetime, therefore this method need to be developed to maximum. However, the application of this facilitated carrier membrane can be expensive when the carrier compound as the determinant in this method is also expensive, hard to achieve or difficult to synthesis.

In this researh, the synthesized of carrier compound achieved from eugenol and DVB crosslinked continued by transport study of phenol through crosslinked polyeugenol based polymer inclusion membrane (PIM) method had been studied. Some factors that influenced the transport using PIM had been done, such as pH of source phase, concentration of receiving phase, the thickness of membrane, transport time, and the concentration of crosslinking agents. The research then continued by testing the membrane stability, the lifetime of membrane and the reuse of membrane. The concentrations of phenol in source phase and receiving phase after transports were determined by using aminoantipirin method in potassium ferricyanide solutions. The colour forming of antipirin was extracted using chloroform and the absorbate measured by UV-Vis spechtrophotometre in 450 nm λ . The carrier compounds after elemental analysis then charachterized using FTIR, H-NMR, TG-DTA, and SEM. The last, the testing of tensile strength and characterized using SEM and FTIR of the PIM membrane before and after transport were also had been done.

Based on the research that had been done such as the difference of melting point and elemental analysis then supported by the sample charachterization results using FT-IR, TG-DTA and H-NMR, then it can be concluded that the crosslinked between eugenol and DVB, DAF and EGDMA also between polyeugenol and BADGE were occurred. Hydroxyl groups and benzene ring in the carrier compound as the results of polymerization process also shown clearly in the FT-IR spectra. The synthesis result of derivative compound of polyeugenol, proven could transport phenol due to its active sites of hydroxyl groups and benzene rings.

The forming of this hydroxyl groups help the transport process because its can form hydrogen bond meanwhile benzene ring could interact through pi bond. Both of them are active sites needed for transport process, such as target compound transfered through source phase surface then diffuse through membrane phase and after that forming complex through hydrogen interaction and pi bond. The complex between target compounds and these carrier compounds then separated in surface phase - receiving phase, furthermore these target compounds released to receiving phase make this process occur continuously.

The results of this research were shown that PIM membrane which contain crosslinked compound of based diena compound, namely co-EDVB 6%, co-EDAF 6% and coEEGDMA 6% could transport phenol. The optimum of phenol transport occurs in pH 4.5 of source phase with concentration of receiving phase 0.25 M achieved transports percentage up to 71%. PIM membrane which contain crosslinked compound of based epoxide compound, namely poly-BADGE 4:1 could transport phenol in pH 4.5 of source phase with concentration of receiving phase 0.5 M achieved transport percentage up to 79%. Stability membrane testing showed that the stirring speed, the kind of crosslinking agent, plasticizer concentration and NaNO₃ salt had an impact to loss of composing component of membrane (ML loss). The result of this research also showed that PIM membrane could be reused.

The lifetime of PIM membrane using $NaNO_3$ salt is longer in source phase than the lifetime of PIM membrane without $NaNO_3$ salt. The composing component loss of membrane which contains crosslinked compound of based epoxide compound were lower than membrane which contain crosslinked compound of diena compound thus the membrane which contains crosslinked compound of based epoxide had longer lifetime. The lifetime of PIM membrane in this study were 61, 54, 47 and 20 days, this result achieved by using NaNO₃ salt 0.01M with membrane contains poly-BADGE compound 4:1> co-EDAf 6%> co-EEGDMA 6%> co-EDVB 12%. From this result, it was known that PIM membrane could be used to transport phenol more than once though the transport values decreased.

Based on FT-IR results, it were achieved that membrane contains carrier compound of based diena, composing component loss of membrane were dominated by its carrier compounds meanwhile membrane which contains carrier compound of based epoxide were not losing the carrier compounds significantly. The losing indication of composing component of membrane could be seen in FT-IR results of membrane after used for phenol transport, showed by –OH peak that vanish in FT-IR spectra. The losing indication of membrane component also supported by SEM result, the SEM showed that the porous on the surface of membrane after transport looks clearly than the porous on the surface membrane before transport.



Lampiran 1. Hasil spektra IR membran co-EDVB sebelum transport (a) co-EDVB 12% (b) co-EDVB 6% dan (c) co-EDVB 2% (d) polieugenol



Lampiran 2. Hasil spektra IR membran co-EDAF sebelum transport (a) co- EDAF 12% (b) co- EDAF 6% dan (c) co- EDAF 2%



Lampiran 3. Hasil spektra IR membran co-EEGDMA sebelum transport (a) co-EEGDMA 12% (b) co-EEGDMA 6% dan (c) co-EEGDMA 2%



Lampiran 4. Hasil spektra IR membran poli-BADGE sebelum transport (a) poli-BADGE 6:1 (b) poli-BADGE 4:1 dan (c) poli-BADGE 2:1



Lampiran 5. Spektra IR membran (a) kontrol sebelum transpor (b) DBE dan (c) PVC



Lampiran 6. Hasil spektra IR membran setelah transpor 24 jam. (a) polieugenol (b) co-EDVB 2%, (c) co-EDVB 6% dan (d) co-EDVB 12%



Lampiran 7. Hasil spektra IR membran co-EDVB 12% pada pemakaian berulang (a) 1x48 jam (b) 3x48 jam



Lampiran 8. Hasil spektra IR membran co-EDVB 12% setelah transpor 48 jam (a) tanpa NaNO₃, dan menggunakan NaNO₃ pada fasa sumber (b) 0,01 M (c) 0,1M



Lampiran 9. Hasil spektra IR membran co-EDAF 6% setelah transpor 24 jam pada variasi pH (a) 3,5 (b) 4,5 (c) 5,5 (d) 6,5 dan (e) 8



Lampiran 10. Hasil spektra IR membran co-EDAF 6% setelah transpor 24 jam pada variasi NaOH (a) 0,01 M (b) 0,05 M (c) 5,5 (d) 6 5 dan (e) 8



Lampiran 11. Hasil spektra IR membran co-EDAF 6% setelah transpor 24 jam pada variasi ketebalan (a) tipis (b)normal (c) tebal



Lampiran 12. Hasil spektra IR membran co-EEGDMA 6% setelah transpor 48 jam pada variasi ketebalan (a) tipis (b)normal (c) tebal



Lampiran 13. Hasil spektra IR membran co-EDAF setelah transpor 24 jam pada variasi komposisi agen penyambungsilang (a) 0%, polieugenol (b) 2% (c) 6% (d) 12%


Lampiran 14. Hasil spektra IR membran co-EEGDMA pada 6 variasi waktu (a) 2 jam (b) 4 jam (c) 16 jam (d) 24 jam (e) 48 jam dan (f) 64 jam







Lampiran 15. Hasil spektra IR membran co-EDAF 6% pada variasi *plasticizer* (a) 0,1666 g (b) 0,1600 g (c) 0,1566 g (d) 0,1500 g (e) 0,1466 g



Lampiran 16. Hasil spektra IR membran poli-BADGE 4:1 pada variasi plasticizer (a) 0,3232 g (b) 0,3200 g (c) 0,3132 g (d) 0, 0,3100 g (e) 0,3032 g



Lampiran 17. Hasil spektra IR membran dengan pengadukan 700 rpm selama 48 jam (a) co-EEGDMA 6% (b) co-EDAF 6% dan (c) poli-BADGE 4:1











Lampiran 20. Hasil spektra IR untuk umur hidup membran co-EDAF 6% dan poli-BADGE 4:1 tanpa pemakaian NaNO₃



Lampiran 21. Hasil spektra IR untuk membran pada pemakaian berulang poli-BADGE 4:1 (a) 1x 72 jam (b) 3x72 jam



Lampiran 22. Hasil spektra IR untuk membran pada pemakaian berulang Co-EDAF 6% (a) 1x 48 jam (b) 3x48 jam

Lampiran 23. Sintesis untuk polieugenol, co-EDVB, co-EDAF, co-EEGDMA dan poli-BADGE.

1. Rendemen Polieugenol (Bahan dasar eugenol @ 5,8124 g)

Sintesis 1 = 5,373 gram Sintesis 2 = 5,132 gram Sintesis 3 = 5,002 gram Rendemen = $\frac{15.507}{(5,8124 x 3)} x100\%$ = 88,93 %

- 2. Rendemen dari masing-masing co-EDVB
 - a. Co-EDVB 2% (Bahan dasar eugenol @ 5,8124 g dan DVB @ 0.116 g) Sintesis 1 = 4,1423 gram Sintesis 2 = 4,6326 gram Rendemen = (4,1423 + 4,6326) (11,6 + 0,232)= 74,16 %
 - b. Co-EDVB 6% (Bahan dasar eugenol @ 5,8124 g dan DVB @ 0.348 g) Sintesis 1 = 4,7289 gram Sintesis 2 = 4,0267 gram Rendemen = (4,7289 + 4,0267) X 100 % (11,6 + 0,696)= 71,21%
 - c. Co-EDVB 12% (Bahan dasar eugenol @ 5,8124 g dan DVB @ 0.697 g) Sintesis 1 = 4,208 gram Sintesis 2 = 4,5511 gram Rendemen = (4,208 + 4,5511) X 100 % (11,6 + 1,394) = 67,42%

- 3. Rendemen dari masing-masing co-EDAF
 - a. Co-EDAF 2% (Bahan dasar eugenol @ 5,8124 g dan DAF @ 0.116 g)
 Sintesis 1 = 5,508 gram
 Sintesis 2 = 5,596 gram
 Rendemen = (5,508 + 5,596) X 100 % (11,6 + 0,232)
 = 93,85%
 - b. Co-EDAF 6% (Bahan dasar eugenol @ 5,8124 g dan DAF @ 0.348 g) Sintesis 1 = 5,429 gram Sintesis 2 = 5,523 gram Rendemen = (5,429 + 5,5237) X 100 % (11,6 + 0,696)= 89,07%
 - c. Co-EDAF 12% (Bahan dasar eugenol @ 5,8124 g dan DAF @ 0.697 g) Sintesis 1 = 5,208 gram Sintesis 2 = 5,963 gram Rendemen = (5,208 + 5,963) X 100 % (11,6 + 1,394) = 85,97%
- 4. Rendemen dari masing-masing co-EEGDMA

a. Co-EEGDMA 2% (Bahan dasar eugenol @ 5,8124 g dan EGDMA @ 0.116 g) Sintesis 1 = 5,612 gram Sintesis 2 = 5,624 gram Rendemen = (5,612 + 5,624) X 100 % (11,6 + 0,232 g)= 94,97%

- b. Co-EEGDMA 6% (Bahan dasar eugenol @ 5,8124 g dan EGDMA @ 0.348 g) Sintesis 1 = 5,728 gram Sintesis 2 = 5,956 gram Rendemen = (5,728 + 5,956) X 100 % (11,6 + 0,696)= 95,03%
- c. Co-EEGDMA 12% (Bahan dasar eugenol @ 5,8124 g dan EGDMA @ 0.697 g) Sintesis 1 = 6,089 gram Sintesis 2 = 6,496 gram Rendemen = (6,089 + 6,496) X 100 % (11,6 + 1,394)= 96,86%
- 5. Rendemen dari masing-masing poli-BADGE
 - a. poli-BADGE 2:1 (Bahan dasar polieugenol @ 3,28 g dan poli-BADGE
 @ 3.4 g)
 Sintesis 1 = 4,612 gram
 Sintesis 2 = 5,181 gram
 Rendemen = (4,612 + 5,181) (6,56 + 6,80 g)
 = 73,3%
 b. poli-BADGE 4:1 (Bahan dasar polieugenol @ 3,28 g dan poli-BADGE
 - b. poil-BADGE 4:1 (Banan dasar poneugenor @ 3,28 g dan poil-BADGE @ 1.70 g) Sintesis 1 = 3,715 gram Sintesis 2 = 2,500 gram Rendemen = (3,715 + 2,500) (6,56 + 3,40)= 62,4%

c. poli-BADGE 6:1 (Bahan dasar polieugenol @ 3,28 g dan poli-BADGE @ 1,13 g) Sintesis 1 = 3,408 gram Sintesis 2 = 3,851 gram Rendemen = (3,408 + 3,851) X 100 % (6,56 + 2,26) = 82,3% Lampiran 24. Contoh perhitungan estimasi Elemental Analisis polieugenol, co-EDVB 2%, co-EDAF 2%, co-EEGDMA 2% dan poli-BADGE 2:1

Eger	nol = n	Ν	lassa DVB	(g)	Mol DVB = m		m
massa (g)	Mol	2%	6%	12%	2%	6%	12%
5,8	0,0353222	0,116	0,348	0,696	0,0009	0,0027	0,0053
Eg	enol	Ma	ssa EGDM.	A (g)	(g) Mol EGDMA = m		= m
massa (g)	Mol	2%	6%	12%	2%	6%	12%
5,8	0,0353222	0,116	0,348	0,696	0,0006	0,0018	0,0035
Eg	enol	Massa DAF (g)		Μ	Mol DAF = m		
massa (g)	Mol	2%	6%	12%	2%	6%	12%
5,8	0,0353222	0,116	0,348	0,696	0,0005	0,0014	0,0028
Egenol		Massa BADGE (g)		Mo	BADGE	= m	
massa (g)	Mol	1:2	1:4	1:6	2:1	4:1	6:1
5,8	2;4;6	680,82	1361,64	2042,46	2,0	4,0	6,0

1. Jumlah senyawa-senyawa untuk sintesis

2. Estimasi Elemental Analisis Polieugenol



n diperoleh dari mol eugenol yang sintesis, yaitu :

(5,8 g: 164,2028 g/mol) = 0,0353 (Seperti yang terlihat pada Tabel atas)

Kemudian, karena polieugenol adalah monopolimer, maka harga m juga diperoleh dari mol eugenol yang disintesis, sehingga n = m = 0,0353.

C (g) = BM C
$$[(\Sigma C x n) + (\Sigma C x m)]$$

= 12,011 $[(10 x 0,0353) + (10 x 0,353)]$
= 8,48

164,20

130,19

198,22

246,26

340,41

12,011

1,0079

15,999

$$H (g) = BM H [(\Sigma H x n) + (\Sigma H x m)]$$

= 1,0079 [(12 x 0,0353) + (12 x 0,0353)]
= 0,85
$$O (g) = BM O [(\Sigma O x n) + (\Sigma O x m)]$$

= 15,999 [(2 x 0,0353) + (2 x 0,0353)]
= 2,26

Total = 8,48 + 0,85 + 2,26

$$= 11,59 \text{ g}$$

Sehingga estimasi masing-masing atom adalah :

C (%) =
$$\frac{8,48}{11,59} \times 100$$

= 73,17
H (%) = $\frac{0,85}{11,59} \times 100$
= 7,33
O (%) = $\frac{2,26}{11,59} \times 100$
= 19,5

3. Estimasi Elemental Analisis co-EDVB 2%



Eugenol				
С	10			
н	12			
0	2			
	DVB			
С	10			
Н	10			
0	0			

n = 0.0353 ; m = 0,0009

$$C (g) = BM C [(\Sigma C x n) + (\Sigma C x m)]$$

= 12,011 [(10 x 0,0353) + (10 x 0,0009)]
= 4,35
H (g) = BM H [(\Sigma H x n) + (\Sigma H x m)]
= 1,0079 [(12 x 0,0353) + (10 x 0,0009)]
= 0,43
O (g) = BM O [(\Sigma O x n) + (\Sigma O x m)]
= 15,999 [(2 x 0,0353) + (0 x 0,0009)]
= 1,13
Total = 4,35 + 0,43 + 1,13
= 5,91 g

Sehingga estimasi masing-masing atom adalah :

$$C (\%) = \frac{4,35}{5,91} \times 100$$

= 73,6
H (%) = $\frac{0,43}{5,91} \times 100$
= 7,27
O (%) = $\frac{1,13}{5,91} \times 100$
= 19.12

Untuk Estimasi Elemental Analisis co-EDVB 6% dan 12 % dihitung dengan cara yang sama

4. Estimasi Elemental Analisis co-EDAF 2%



Eugenol			
С	10		
н	12		
0	2		
DAF			
	JAF		
С	14		
сн	14 14 14		

n = 0.0353 ; m = 0,0005

$$C (g) = BM C [(\Sigma C x n) + (\Sigma C x m)]$$

= 12,011 [(10 x 0,0353) + (14 x 0,0005)]
= 4,32
H (g) = BM H [(\Sigma H x n) + (\Sigma H x m)]
= 1,0079 [(12 x 0,0353) + (14 x 0,0005)]
= 0,43
O (g) = BM O [(\Sigma O x n) + (\Sigma O x m)]
= 15,999 [(2 x 0,0353) + (4 x 0,0005)]
= 1,16
Total = 4,35 + 0,43 + 1,13
= 5,91 g

Sehingga estimasi masing-masing atom adalah :

$$C (\%) = \frac{4,32}{5,91} \times 100$$

= 73,1
H (%) = $\frac{0,43}{5,91} \times 100$
= 7,28
O (%) = $\frac{1,16}{5,91} \times 100$
= 19,63

Untuk Estimasi Elemental Analisis co-EDAF 6% dan 12 % dihitung dengan cara yang sama

5. Estimasi Elemental Analisis co-EEGDMA 2%



Eugenol			
С	10		
Н	12		
0	2		
ш	GDMA		
C	10		
H	14		

n = 0.0353 ; m = 0,0006

C (g) = BM C
$$[(\Sigma C x n) + (\Sigma C x m)]$$

= 12,011 $[(10 x 0,0353) + (10 x 0,0006)]$
= 4,31

$$H (g) = BM H [(\Sigma H x n) + (\Sigma H x m)]$$

= 1,0079 [(12 x 0,0353) + (14 x 0,0006)]
= 0,44
$$O (g) = BM O [(\Sigma O x n) + (\Sigma O x m)]$$

Total

Sehingga estimasi masing-masing atom adalah :

C (%) =
$$\frac{4,31}{5,92} \times 100$$

= 72,80
H (%) = $\frac{0,44}{5,92} \times 100$
= 7,43
O (%) = $\frac{1,17}{5,92} \times 100$
= 19,76

Untuk Estimasi Elemental Analisis co-EEGDMA 6% dan 12 % dihitung dengan cara yang sama

6. Estimasi Elemental Analisis poli-BADGE 2:1



Poly	Polyeugenol			
С	10			
н	12			
0	2			
Poly-BADGE				
С	39			
н	46			
0	8			

$$n = 2; m = 1$$

$$C (g) = BM C [(\Sigma C x n) + (\Sigma C x m)]$$

$$= 12,011 [(10 x 2) + (39 x 1)]$$

$$= 708,65$$

$$H (g) = BM H [(\Sigma H x n) + (\Sigma H x m)]$$

$$= 1,0079 [(12 x 2) + (46 x 1)]$$

$$= 70,55$$

$$O (g) = BM O [(\Sigma O x n) + (\Sigma O x m)]$$

$$= 15,999 [(2 x 2) + (8 x 1)]$$

$$= 191,99$$

$$Total = 708,65 + 70,55 + 191,99$$

$$= 971,19 g$$

Sehingga estimasi masing-masing atom adalah :

$$C (\%) = \frac{708,65}{971,19} \times 100$$

= 72,97
$$H (\%) = \frac{70,55}{971,19} \times 100$$

= 7,26
$$O (\%) = \frac{191,99}{971,19} \times 100$$

= 19,77

Untuk Estimasi Elemental Analisis poli-BADGE 4:1 dan poli-BADGE 6:1 dihitung dengan cara yang sama

Lampiran 25. Data transpor fenol menggunakan membran co-EDVB

λ	Absorbansi	λ	Absorbansi	λ	Absorbansi
380	0,091	440	0,351	490	0,259
390	0,095	450	0,389	500	0,213
400	0,108	455	0,395	525	0,105
410	0,154	460	0,386	550	0,035
420	0,204	470	0,349	575	0,019
430	0,279	480	0,309	600	0,011
430	0,279	480	0,309	600	0,019

A. Kalibrasi Panjang gelombang Fenol



B. Transpor fenol dengan variasi pH fenol Kurva standar

konsentrasi(ppm)	absorbansi
0	0
10	0,049
20	0,122
30	0,205
50	0,307
70	0,439
80	0,512
110	0,666



pН	A _{Sumber}	A _{Penerima}
3,5	0,253	0,09
4,5	0,2	0,102
5,5	0,19	0,085
6,5	0,175	0,073
8	0,238	0,081

pН	[Sumber]	[Penerima]	[Membran]
3,5	42,00	14,83	3,17
4,5	33,17	16,83	10,00
5,5	31,50	14,00	14,50
6,5	29,00	12,00	19,00
8	39,50	13,33	7,17
pН	%C _s	%C _p	%C _m
3,5	70,00	24,72	5,28
4,5	55,28	28,06	16,67
5,5	52,50	23,33	24,17
6,5	48,33	20,00	31,67
8	65.83	22,22	11,94

C. Transpor fenol dengan variasi konsentrasi penerima

Persamaan y = 0,006x - 0,003

 $R^2 = 0,998$

konsentrasi N	VаОН	٨	٨		
(M)		ASumber	APenerir	na	
0,01		0,094	0,025		
0,05		0,109	0,041		
0,15		0,115 0,0)46	
0,25		0,064	0,069)	
0,5		0,072	0,058	5	
konsentrasi NaOH	[Sumber]	[Dong	rimol	Mombran	
(M)	[Sumber]	lrene	annaj		
0,01	16,17	4,	67	39,17	
0,05	18,67	7,	33	34,00	
0,15	19,67	8,	17	32,17	
0,25	11,17	12	,00	36,83	
0,5	12,50	10	,17	37,33	
kongontragi NgOH					
(M)	%Cs	%	bC_p	$%C_{m}$	
0,01	26,94	7	,78	65,28	
0,05	31,11	12	2,22	56,67	
0,15	32,78	13	3,61	53,61	
0,25	18,61	20),00	61,39	
0,5	20,83	16	5,94	62,22	

D. Transpor fenol dengan variasi ketebalan membran

Persamaan y = 0,006x - 0,004

 $R^2 = 0,997$

ketebalan	A _{Sumber}	A _{Penerima}
T ₂₇	0.054	0.155
T ₅₄	0.172	0.102
T_{108}	0.209	0.074

ketebalan	[Sumber]	[Penerima]	[Membran]
T ₂₇	9.67	26.50	23.83
T_{54}	29.33	17.67	13.00
T_{108}	35.50	13.00	11.50
ketebalan	%Cs	%C _n	%C _m
	16.11	44.17	39.72
T ₅₄	48.89	29.44	21.67
T_{108}	59.17	21.67	19.17

E. Transpor fenol dengan variasi waktu transpor

Persamaan y = 0,006x + 0,007

 $R^2 = 0,998$

waktu (jam)	A _{Sumber}	A _{Penerima}
6	0,17	0,065
10	0,162	0,101
24	0,105	0,185
48	0,036	0,259
72	0,014	0,26

waktu (jam)	[Sumber]	[Penerima]	[Membran]
6	27,17	9,67	23,17
10	25,83	15,67	18,50
24	16,33	29,67	14,00
48	4,83	42,00	13,17
72	1,17	42,17	16,67

waktu (jam)	%Cs	%Cp	%C _m
6	45,28	16,11	38,61
10	43,06	26,11	30,83
24	27,22	49,44	23,33
48	8,06	70,00	21,94
72	1,94	70,28	27,78

F. Transpor fenol dengan variasi %DVB dalam co-EDVB

Persamaan y = 0,006x + 0,007

 $R^2 = 0,998$

Co-EDVB	A _{Sumber}	A _{Sumber} A _{Per}	
2%	0,037	0,2	261
6%	0,034	0,2	276
12%	0,028	0,2	279
Co-EDVB	[Sumber]	[Penerima]	[Membran]
2%	12,20	42,33	5,47
6%	10,81	44,83	6,47
12%	10,70	45,33	3,97
Co-EDVB	%C _s	%Cp	%C _m
2%	20,33	49,70	9,11
6%	18,01	70,21	10,78
12%	17,83	75,56	6,61

G. Kinetika reaksi

 Waktu	Waktu	IFS1-C4	ln Ct/C) 1/Ct
 (jam)	(det)	[F5]–Ct	$(C_0 = 6)$)
0	0	60	0,0000	0,0167
6	21600	27,17	-0,7922	0,0368
10	36000	25,83	-0,8428	3 0,0387
24	86400	16,33	-1,3013	3 0,0612
48	172800	4,83	-2,5195	5 0,2070
72	259200	1,17	-3,9373	0,8547
1/C ₀	$[1/Ct - 1/C_0]$	$1/Ct^2$	$1/C_0^2$	$[1/Ct^2 - 1/C_0^2]$
 0,0167	0,0000	0,0003	0,0003	0,0000
0,0167	0,0201	0,0014	0,0003	0,0011
0,0167	0,0220	0,0015	0,0003	0,0012
0,0167	0,0446	0,0037	0,0003	0,0035
0,0167	0,1904	0,0429	0,0003	0,0426
0,0167	0,8380	0,7305	0,0003	0,7302

Kinetika orde 1

ln

Ct

A

t

$$\frac{Ct}{Co} = \frac{Ak}{V} t$$

$$= \text{ konsentrasi fenol setelah t} \qquad Co = \text{ konsentrasi awal fenol}$$

$$= \text{ luas permukaan membrane} \qquad V = \text{ volum fenol}$$

$$= \text{ waktu (jam)} \qquad k = \text{ konstanta laju reaksi}$$

$$\int_{0}^{0} \int_{0}^{0} \int_{$$

Diperoleh persamaan y = -1E-05x - 0.338

$$= -1 \times 10^{-5} \times -0,338$$

40 waktu(jam)

80

60

-
$$(4.9 \times 10^{-4} \text{ m}^2) \text{ k} = (-1 \times 10^{-5})/\text{s}$$

 $50 \times 10^{-2} \text{ L}$
- $(4.9 \times 10^{-4} \text{ m}^2) \text{ k} = (-1 \times 10^{-5})/\text{s}$
 $50 \times 10^{-2} \text{ L}$

-
$$(\underline{4.9 \times 10^{-4} m^2}) k = (-1 \times 10^{-5})/s$$

 $50 \times 10^{-2} dm^3$
- $(\underline{4.9 \times 10^{-4} m^2}) k = (-1 \times 10^{-5})/s$
 $5 \times 10^{-4} m^3$
 $k = (-1 \times 10^{-5} \times 5 \times 10^{-4})$ m/s
 -4.9×10^{-4}
 $k = 1.02 \times 10^{-5}$ m/s

H. Fluks

waktu	waktu	Fenollawal	ln Ct/Co	[Fen	ol]sumber =	Ct	Ps	Fluks
(iom)	(dotile)	licioijamai	III CUCO	mal	M _ mal/I		mla	TIUNS
(jam)	(detik)	C0= M	(dalam Molar)	III01	M = MOI/L	11101/1115	III/S	mol/m2 s
6	21600	0,000638	-0,792231	0,000014	0,000289	0,2887	2,48E-07	7,15E-08
10	36000	0,000638	-0,842808	0,000014	0,000274	0,2745	2,48E-07	6,80E-08
24	86400	0,000638	-1,301341	0,000009	0,000174	0,1735	2,48E-07	4,30E-08
48	172800	0,000638	-2,519498	0,000003	0,000051	0,0513	2,48E-07	1,27E-08
72	259200	0,000638	-3,937341	0,000001	0,000012	0,0124	2,48E-07	3,08E-09



Lampiran 26. Data evaluasi membran co-EDVB 12%

A. Pengaruh variasi DVB dalam membran co-EDVB terhadap ML loss

an EDVP		% ML : Persen		
CO-EDVB	Awal	Akhir	Selisih	membran loss
0	0,2363	0,1868	0,0495	20,95
2	0,2315	0,1958	0,0357	15,42
6	0,2337	0,2002	0,0335	14,33
12	0,2316	0,1998	0,0318	13,73

B. Pengaruh variasi plasticizer

Kurva standar

konsentrasi(ppm)	absorbansi
0	0
10	0,041
30	0,139
40	0,17
50	0,209
60	0,251
intercept	0,0024
Slope	0,0042

Persamaan garis : Y = 0,0042x + 0,024 ($R^2 = 0,9968$)

Berat Plasticizer (g)	A _{sumber}	A _{penerima}
0,1466	0,048	0,133
0,1500	0,104	0,148
0,1566	0,085	0,2
0,1600	0,048	0,194
0,1666	0,041	0,153

plastisicer	[Sumber]	[Penerima]	[Membran]
0,1466	10,90	31,19	17,91
0,1500	24,27	34,77	0,96
0,1566	19,73	47,18	-6,91
0,1600	10,90	45,75	3,35
0,1666	9,23	35,96	14,81
plasticizer	%C _s	%C _p	%C _m
0,1566	18,16	52	29,86
0,1566	40,44	58	1,61
0,1566	32,88	79	-11,52
0,1566	18,16	76	5,59
0,1566	15,38	60	24,68

Poret plasticioar		Berat membran PIM	[
berat plastister	Awal	Akhir	Selisih	% ML
0,1466	0,1923	0,1575	0,0348	18,10
0,1500	0,2141	0,1777	0,0364	17,00
0,1566	0,2324	0,1733	0,0591	25,43
0,1600	0,2158	0,173	0,0428	19,83
0,1666	0,2196	0,1784	0,0412	18,76

C. Pengaruh waktu dan kecepatan pengadukan

walter (inn)	bei	at membran PIN	4 (g)	MI . 250 man
waktu (jaili)	awal	akhir	selisih	ML:550 Ipili
0	0,1938	0,1938	0,0000	0,00
3	0,1938	0,1834	0,0104	5,37
7	0,1968	0,1842	0,0126	6,40
12	0,1946	0,1785	0,0161	8,27
24	0,1975	0,1802	0,0173	8,76

waktu (jam) 🗕	berat membran PIM (g)			MI . 700 mana
	awal	akhir	selisih	ML:700 Ipin
0	0,2177	0,2177	0	0,00
3	0,2177	0,1986	0,0191	8,77
7	0,2174	0,1922	0,0252	11,59
12	0,2232	0,1973	0,0259	11,60
24	0,2281	0,1996	0,0285	12,49

D. Pengaruh garam NaNO₃

Waktu (iom)-	Berat membran PIM			% ML : Persen
waktu (jaili)	Awal	Akhir	Selisih	membran loss
3	0,2259	0,2108	0,0151	6,68
7	0,2323	0,2146	0,0177	7,62
24	0,2276	0,2044	0,0232	10,19
48	0,228	0,2023	0,0257	11,27

NaNO₃ 1M pada fasa sumber

NaNO₃ 1M pada fasa penerima

Walth (inm)-	Ber	at membran F	% ML : Persen	
vv aktu (jaiii) –	Awal	Akhir	Selisih	membran loss
3	0,2104	0,1971	0,0133	6,32
7	0,2212	0,2056	0,0156	7,05
24	0,2154	0,1962	0,0192	8,91
48	0,2113	0,1912	0,0201	9,51

Tanpa NaNO₃

Walty (iom)_	Ber	at membran F	% ML : Persen	
waktu (jaili) –	Awal	Akhir	Selisih	membran loss
3	0,1938	0,1737	0,0201	10,37
7	0,1968	0,1744	0,0224	11,38
24	0,1946	0,1692	0,0254	13,05
48	0,1975	0,1545	0,043	21,77

E. Lifetime

Hari ke :	pH FS tanpa NaNO ₃	Hari ke :	pH FS 0,01 M NaNO ₃ pada FS	Hari ke :	pH FS 0,1 M NaNO ₃ pada FS
0	6	0	6	0	6
1	6,3	8	8,1	9	6,66
2	7,23	9	8,28	10	6,77
3	7,44	10	8,42	20	7,1
6	7,82	16	8,74	49	8,07
7	9,41	17	8,89	62	8,46
		20	9,3		

F. Pemakaian berulang

Kurva standar

Kurva standar	
konsentrasi (ppm)	absorbansi
0	0
10	0,033
20	0,054
30	0,067
60	0,131
70	0,155
80	0,169
Slope	0,0021
Intercept	0,0073

 $(\mathbf{R}^2 = 0,9946)$ Persamaan garis : Y = 0,0021x + 0,073

pemakaian berulang	A _{sumber}	A _{penerima}
1 x	0,018	0,101
2 x	0,022	0,068
3 x	0,034	0,045

pemakaian berulang	[Sumber]	[Penerima]	[Membran]	
1 x	5,17	45,35	9,48	
2 x	7,11	29,38	23,52	
3 x	12,92	18,24	28,84	

pemakaian berulang	%C _s	%C _p	%C _m
1 x	8,62	75,58	15,80
2 x	11,85	48,96	39,19
3 x	21,53	30,40	48,07

	Berat membran PIM		
Awal	Akhir	Selisih	% ML Loss
0,2013	0,1786	0,0227	11,28
0,2013	0,1716	0,0297	14,75
0,2013	0,1702	0,0311	15,45

	co-EDAF 6%				
Variasi		% fenol			
pH	FS	FP	FM		
3,5	74,7	25,8	-0,5		
4,5	57,1	35,9	7,0		
5,5	39,6	37,4	22,9		
6,5	48,4	29,2	22,4		
8	52,5	22,2	25,3		
[NaOH] x 10 ⁻²	FS	FP	FM		
1	51,5	31,7	16,9		
5	48,5	36,3	15,2		
15	49,4	38,5	12,1		
25	54,2	43,5	2,3		
50	60,4	31,9	7,7		
Ketebalan	FS	FP	FM		
Tipis (0,27)	45,7	48,2	6,0		
Normal (0,54)	51,6	44,9	3,5		
Tebal (1,08)	60,8	39,1	0,2		
MC	FS	FP	FM		
Polieugenol	25,6	47,8	26,7		
2%	18,3	59,4	22,2		
6%	10,8	67,2	21,9		
12%	26,7	50,0	23,3		
Waktu	FS	FP	FM		
0	100,0	0,0	0,0		
2	81,0	2,6	16,4		
4	76,8	8,2	15,0		
16	52,6	21,8	25,6		
24	35,4	42,6	21,9		
48	11,9	66,3	21,8		
64	10,7	58,2	31,1		

Lampiran 27. Data transpor fenol menggunakan membran co-EDAF, co-EEGDMA dan poli-BADGE

I. Membran co-EDAF 6%

J. Membran co-EEGDMA 6%

co-EEGDMA 6%				
Variasi		% fenol		
pH	FS	FP	FM	
3,5	72,9	19,6	7,6	
4,5	63,2	25,0	11,8	
5,5	55,0	28,6	16,4	
6,5	52,7	26,2	21,2	
8	47,7	25,0	27,3	
[NaOH] x 10 ⁻²	FS	FP	FM	
1	62,4	14,5	23,1	
5	60,0	15,6	24,4	
15	65,3	15,7	19,0	
25	61,6	28,5	9,9	
50	67,1	30,1	2,8	
Ketebalan	FS	FP	FM	
Tipis (0,27)	30,9	43,6	25,5	
Normal (0,54)	59,5	32,2	8,3	
Tebal (1,08)	63,7	29,8	6,5	
MC	FS	FP	FM	
Polieugenol	25,6	47,8	26,7	
2%	47,7	34,0	6,1	
6%	35,7	50,9	8,6	
12%	5,7	43,7	16,9	
Waktu	FS	FP	FM	
0	60	0	0	
2	87,5	2,9	9,5	
8	50,7	10,2	39,1	
16	35,6	16,6	47,8	
24	32,0	28,9	39,1	
48	21,4	51,8	26,8	
64	14,7	70,5	14,8	
72	12,5	69,1	18,4	

K. Membran Poli-BADGE 4:1

Poli-BADGE 4:1							
Variasi	% fenol						
pН	FS	FP	FM				
3,5	13,1	11,2	75,8				
4,5	21,0	40,3	38,7				
5,5	41,8	23,6	34,6				
6,5	48,7	9,3	42,0				
8	69,7	9,1	21,2				
[NaOH] x 10 ⁻²	FS	FP	FM				
1	50,8	22,0	27,2				
5	49,8	34,7	15,5				
15	48,3	40,1	11,7				
25	45,6	41,2	13,2				
50	33,8	65,3	0,9				
Ketebalan	FS	FP	FM				
Tipis (0,27)	14,5	48,9	36,6				
Normal (0,54)	30,0	69,0	1,0				
Tebal (1,08)	12,0	57,9	30,1				
MC	FS	FP	FM				
Polieugenol	25,6	47,8	26,7				
2:1	4,0	65,9	35,0				
4:1	8,5	75,6	15,9				
6 : 1	16,8	61,9	21,3				
Waktu	FS	FP	FM				
0	100,0	0,0	0,0				
3	68,9	0,1	31,0				
7	51,0	16,9	32,2				
12	41,5	28,1	30,5				
24	27,3	63,2	9,5				
61	16,4	76,4	7,2				
72	8,2	78,6	13,2				



Lampiran 28. Data kinetika menggunakan membran co-EDAF, co-EEGDMA dan poli-BADGE



Berdasarkan grafik orde 1 diatas, maka persamaan garis $y = -1,02x10^{-5} - 0,1826$, kemudian dari grafik ketiga orde yang telah dihitung, didapat orde pertama yang memiliki nilai R² mendekati 1, yaitu 0,9425. Sehingga orde reaksi dalam sistem membran PIM ini adalah orde pertama dengan harga k sebesar 2,6×10⁻⁷, seperti yang terlihat pada tabel dibawah ini :

	Volume sumber (Vs) $\frac{\text{Luas}}{(A)}$ (M) (\mathbf{m}^2)	Waktu optimum (t)	At (m ² s)	Konsentrasi awal (C_0)	
	5.00E-05	0.001963	(detik), s	452.16	<u> </u>	
		0,001705	230400	452,10		
Ko a	onsentrasi khir (Ct)	ln Ct/C ₀	P =(-Vs/A.t) (lnCt/Co)		k =(Vs.lnCt/Co)/A m/s	
(C _t (ppm)		m/s			
	5,750	-1,0E-05	0,23900		1,0386E-06	

Orde1
Fluks, J dihitung berdasarkan formula 3.6,

$$J = P_s \cdot Cs$$

J : fluks, mol/m²s, atau Kg/m²s P : koefisien permeabilitas,m/s Cs : konsentrai fenol pada waktu, t optimum

Berdasarkan data di atas, maka diperoleh harga P=0,239 m/s, dan $Cs=5,75\times 10^{-3}~Kg/m^3$ atau 0,0611 mol/m³ sehingga didapat

$$J = (0,239 \text{ m/s}) \times (5,75 \times 10^{-3} \text{ Kg/m}^3)$$
$$J = (0,239 \text{ m/s}) \times (0,0611 \text{ mol/m}^3)$$
$$J = 1.27 \times 10^{-3} \text{ Kg/m}^3 \times (0,0611 \text{ mol/m}^3)$$

$$J = 1,37 \times 10^{-3} \text{ Kg/m}^3 \text{ s}$$
 atau $1,46 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2 \text{ s}$

Koefisien partisi, Kp dihitung dengan formula 3.9 (dihitung saat t optimum)

$$Kp = \frac{Konsentrasi fenol pada fasa membran}{Konsentrasi fenol pada fasa sumber}$$
$$Kp = \frac{12}{5,75}$$
$$Kp = 2,087$$

Nilai koefisien difusi, D ditentukan dengan formula 3.8,

$$P = \left(\frac{D}{d}\right) K_p$$

dimana d adalah ketebalan pada membran, yaitu 0,108 mm (membran yang tipis)

$$D = \left(\frac{P}{Kp}\right) d$$

$$D = \left(\frac{0,239 \text{ m/s}}{2,087}\right) 0,000108 \text{ m}$$

$$D = 1,24 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$$

Selanjutnya perhitungan persentase *removal factor* (RF) dan *recovery factor* (RE) dengan formula 3.10 dan 3.11

$$RF(\%) = 100 x \left(\frac{\text{Co, s} - Ct}{\text{Co, s}}\right)$$

Ct : konsentrasi fenol pada fasa sumber saat t optimum (t : 64 jam)

$$RF(\%) = 100 x \left(\frac{60 - 5,75}{60}\right)$$

$$RF(\%) = 90,41$$

$$RE (\%) = 100 x \left(\frac{Ct}{Co, s}\right)$$

Ct : konsentrasi fenol pada fasa penerimar saat t optimum (t : 64 jam)

$$RE(\%) = 100 x \left(\frac{42,25}{60}\right)$$

$$RE(\%) = 70,4$$

B. Co-EDAF 6%



Orde1



Berdasarkan grafik orde 1 diatas, maka persamaan garis $y = -8.7 \times 10^{-6} - 0.0107$, kemudian dari grafik ketiga orde yang telah dihitung, didapat orde pertama yang memiliki nilai R² mendekati 1, yaitu 0,9561. Sehingga orde reaksi dalam sistem membran PIM ini adalah orde pertama dengan harga k sebesar 2.23×10^{-7} , seperti yang terlihat pada tabel dibawah ini :

	Volume sumber (V	Luas m s) (A	embran A)	Waktu optimum (t)	At $(\mathbf{m}^2\mathbf{s})$	Konsentrasi awal (C ₀)
-	(m ³)	(m	n ²)	(detik), s	(111 5)	C ₀ (ppm)
	5,00E-05	0,00	1963	172800	339,12	60
Kor ak	nsentrasi hir (Ct)	ln Ct/C ₀	P =(-'	Vs/A.t) (lnCt/(m/s	Co) k =	(Vs.lnCt/Co)/A m/s
	9,750	-8,8E-06	(),18517985	8	3,92821E-07

Fluks, J dihitung berdasarkan formula 3.6,

$$J = P_s \cdot Cs$$

J : fluks, mol/m²s, atau Kg/m²s P : koefisien permeabilitas,m/s Cs : konsentrai fenol pada waktu, t optimum,s

Berdasarkan data di atas, maka diperoleh harga P=0,1852 m/s, dan $Cs=9,75\times 10^{-3}$ Kg/m³ atau 0,1036 mol/m³ sehingga didapat

atau

$$J = (0,1852 \text{ m/s}) \times (9,75 \times 10^{-3} \text{ Kg/m}^3)$$
$$J = (0,1852 \text{ m/s}) \times (0,1036 \text{ mol/m}^3)$$
$$J = 1,81 \times 10^{-3} \text{ Kg/m}^3 \text{s atau } 1,92 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2 \text{s}$$

Koefisien partisi, Kp dihitung dengan formula 3.8 (dihitung saat t optimum)

$$Kp = \frac{Konsentrasi fenol pada fasa membran}{Konsentrasi fenol pada fasa sumber}$$
$$Kp = \frac{10,5}{9,75}$$
$$Kp = 1,08$$

Nilai koefisien difusi, D ditentukan dengan formula 3.9,

$$P = \left(\frac{D}{d}\right) K_p$$

dimana d adalah ketebalan pada membran, yaitu 0,090 mm (membran yang tipis)

$$D = \left(\frac{P}{Kp}\right) d$$
$$D = \left(\frac{0.1852 \text{ m/s}}{1.08}\right) 0.00009 \text{ m}$$
$$D = 1.54 \times 10^{-5} \text{ m}^{2}\text{/s}$$

Selanjutnya perhitungan persentase *removal factor* (RF) dan *recovery factor* (RE) dengan formula 3.10 dan 3.11

$$RF(\%) = 100 x \left(\frac{\text{Co, s} - Ct}{\text{Co, s}}\right)$$

$$RE(\%) = 100 x \left(\frac{Ct}{Co, s}\right)$$

Ct : konsentrasi fenol pada fasa penerima saat t optimum (t : 48 jam)

Ct : konsentrasi fenol pada fasa sumber saat t optimum (t : 48 jam)

$$RF(\%) = 100 x \left(\frac{60 - 9,75}{60}\right)$$

RF(%) = 83,75

$$RE(\%) = 100 x \left(\frac{39,75}{60}\right)$$

$$RE(\%) = 66,25$$

C. Poli-BADGE 4:1

Waktu	Waktu	[ES]_C4	ln Ct/C ₀	1/C+
(jam)	(det)	[F5]=Ct	$(C_0 = 60 \text{ ppn})$	n)
0	0	60	0	0,0167
3	10800	41,341	-0,3725	0,0242
7	25200	30,575	-0,6741	0,0327
12	43200	24,878	-0,8803	0,0402
24	86400	16,375	-1,2986	0,0611
61	219600	9,840	-1,8079	0,1016
72	259200	4,897	-2,5058	0,2042
1/C ₀	[1/Ct - 1/C ₀]	1/Ct ²	$1/C_0^2$	$[1/Ct^2 - 1/C_0^2]$
0,0167	0,0000	0,0003	0,0003	0,0000
0,0167	0,0075	0,0006	0,0003	0,0003
0,0167	0,0160	0,0011	0,0003	0,0008
0,0167	0,0235	0,0016	0,0003	0,0013
0,0167	0,0444	0,0037	0,0003	0,0035
0,0167	0,0850	0,0103	0,0003	0,0101
0,0167	0,1876	0,0417	0,0003	0,0414



Orde1



Berdasarkan grafik orde 1 diatas, maka persamaan garis $y = -7,91 \times 10^{-6} - 0,3484$, kemudian dari grafik ketiga orde yang telah dihitung, didapat orde pertama yang memiliki nilai R² mendekati 1, yaitu 0,9248. Sehingga orde reaksi dalam sistem membran PIM ini adalah orde pertama dengan harga k sebesar 2,6×10⁻⁷, seperti yang terlihat pada tabel dibawah ini :

Volume sumb (Vs)	er Luas membra (A)	n Waktu optimum (t)	At (m^2s)	Konsentrasi awal (C ₀)
(m ³)	(m ²)	(detik), s	(11 5)	C ₀ (ppm)
5,00E-05	0,00196	3 259200	508,68	60
Konsentrasi akhir (Ct)	ln Ct/C ₀	P =(-Vs/A.t) (lnCt/Co) m/s	k =(Vs.lnCt/Co)/A m/s
C _t (ppm)				
4,897	-7,9E-06	0,255367388	8,	06594E-07

Fluks, J dihitung berdasarkan formula 3.6,

$$J = P.Cs$$

J : fluks, mol/m²s, atau Kg/m²s P : koefisien permeabilitas,m/s Cs : konsentrai fenol pada waktu, t optimum,s

Berdasarkan data di atas, maka diperoleh harga P=0,2554 m/s, dan $Cs=4,90\times 10^{-3}~Kg/m^3$ atau 0,0520 mol/m³ sehingga didapat

atau

$$J = (0,2554 \text{ m/s}) \times (4,90 \times 10^{-3} \text{ Kg/m}^3)$$
$$J = (0,2554 \text{ m/s}) \times (0,0520 \text{ mol/m}^3)$$
$$J = 1,25 \times 10^{-3} \text{ Kg/m}^3 \text{s atau } 1,33 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2 \text{s}$$

Koefisien partisi, Kp dihitung dengan formula 3.9 (dihitung saat t optimum)

$$Kp = \frac{Konsentrasi fenol pada fasa membran}{Konsentrasi fenol pada fasa sumber}$$
$$Kp = \frac{8,07}{4,77}$$
$$Kp = 1,69$$

Nilai koefisien difusi, D ditentukan dengan formula 3.8,

$$P = \left(\frac{D}{d}\right) K_p$$

dimana d adalah ketebalan pada membran, yaitu 0,305 mm (membran yang normal)

$$D = \left(\frac{P}{Kp}\right) d$$
$$D = \left(\frac{0.2554 \text{ m/s}}{1.69}\right) 0.000305 \text{ m}$$
$$D = 4.61 \times 10^{-5} \text{ m}^{2}/\text{s}$$

Selanjutnya perhitungan persentase *removal factor* (RF) dan *recovery factor* (RE) dengan formula 3.10 dan 3.11

$$RF(\%) = 100 x \left(\frac{\text{Co, s} - Ct}{\text{Co, s}}\right)$$

Ct : konsentrasi fenol pada fasa sumber saat t optimum (t : 72 jam)

$$RE (\%) = 100 x \left(\frac{Ct}{Co, s}\right)$$

Ct : konsentrasi fenol pada fasa sumber saat t optimum (t : 72 jam)

$$RF(\%) = 100 x \left(\frac{60 - 4,77}{60}\right)$$

$$RF(\%) = 92,05$$

$$RE(\%) = 100 x \left(\frac{47,16}{60}\right)$$

$$RE(\%) = 78,6$$

Lampiran 29. Data evaluasi ML *loss* membran co-EDAF 6%, co-EEGDMA 6% dan poli-BADGE 4:1

Danhandingan	ML loss	ML loss (%)		ML loss (%)
Perdandingan	Co-EEGDMA	Co-EDAF	Perbandingan	Poli-BADGE
0	18,4	18,4	0	18,4
2%	-	17,1	2:1	5,7
6%	17,5	17,9	4:1	4,7
12%	21,4	-	6:1	6,1

G. Pengaruh variasi agen penyambung silang dalam membran PIM

H. Pengaruh variasi plasticizer terhadap nilai transpor dan ML loss

No	Jumlah plasticizer -	Transpor fenol (%)			
		Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1	
1	0,1466	52	33,7	31,1	
2	0,1500	58	53	69,9	
3	0,1566	79,8	64,5	52,8	
4	0,1600	76,3	42,8	45,1	
5	0,1666	60	21,6	46,5	
No	Jumlah plasticizer		ML loss (%)		
NU		Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1	
1	0,1466	11,4	12	6,6	
2	0,1500	12,8	12,4	8,1	
3	0,1566	14,4	14	8,6	
4	0,1600	15,8	13,2	9,4	
5	0,1666	12,6	10,9	10,1	

I. Pengaruh waktu dan kecepatan pengadukan 350 rpm terhadap ML loss

Walty (Iom)		ML Loss, RPM 350	
waktu (Jaili)	Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1
0	0,0	0,0	0,0
3	9,5	11,9	2,9
7	10,5	14,7	3,6
14	11,2	15,4	3,9
24	12,3	16,1	5,1
48	12,6	17,5	5,8

Waltty (Iom)		ML Loss, RPM 700	
waktu (Jaili)	Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1
0	0,0	0,0	0,0
3	10,81	12,78	3,87
7	10,92	15,02	4,12
14	11,95	15,66	4,86
24	13,81	16,35	5,08
48	14,25	17,72	7,29

J. Pengaruh waktu dan kecepatan pengadukan 700 rpm terhadap ML loss

K. Efek pemakaian garam NaNO₃ fasa sumber terhadap transport fenol

No	Konsentrasi	Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1
1	0	72,3	67,4	74,1
2	0,001	71,9	41,3	76,6
3	0,01	62,1	56,5	59,9
4	0,1	25,3	51	55,7
5	1	-	36	49,1

L. Efek pemakaian garam NaNO₃ fasa sumber terhadap ML loss

No	Konsentrasi	Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1
1	0	16,8	20,2	5,3
2	0,001	15,8	16,1	4,9
3	0,01	15,2	15,6	4,5
4	0,1	13,3	12	3,6
5	1	-	8	1,9

M. Efek pemakaian garam NaNO₃ fasa penerima terhadap transpor fenol

No	Konsentrasi	Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1
1	0	72,3	67,5	74,1
2	0,001	71	34,2	76,6
3	0,01	67,6	68,8	59,9
4	0,1	48,4	48,3	55,7
5	1		21,9	49,1

No	Konsentrasi	Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1
1	0	16,8	21,0	5,3
2	0,001	15,8	16,6	5,3
3	0,01	14,4	15,6	4,6
4	0,1	13,9	14,7	4,6
5	1	-	13,5	4,4

N. Efek pemakaian garam NaNO3 fasa penerima terhadap ML loss

O. Lifetime membran

Tanpa pemakaian NaNO ₃							
Hari	Co-EDAF 6%, pH	Hari	Co-EEGDMA 6%, pH	Hari	Poli-BADGE 4:1, pH		
0	5,5	1	6,2	0	4,5		
6	6,8	2	6,4	3	6,8		
9	7	3	6,6	8	7,34		
11	8,7	9	7,4	13	7,93		
12	8,8	10	7,6	15	7,88		
13	8,9	15	8,2	16	8,01		
15	9,1	17	8,4	24	8,07		
	19 9,19 33 8,5						

Pemakaian NaNO3 0,01M						
Hari	Co-EDAF 6%, pH	Hari	Co-EEGDMA 6%, pH	Hari	Poli-BADGE 4:1, pH	
0	5,5	0	5,5	0	4,5	
6	5,5	8	6,5	3	6,4	
9	5,5	9	6,7	7	7,2	
11	5,5	12	6,8	11	7,2	
15	8,3	15	7,6	22	7,7	
18	8,5	17	7,8	26	7,7	
39	8,8	25	8,0	31	7,9	
46	8,9	35	8,7	38	7,7	
54	9,1	40	8,9	40	8,0	
		46	9	47	8,2	
		47	9,2	61	8,5	

P. Pemakaian berulang

% Transpor fenol, co-EEGDMA 6%					
Ulangan FS FP FM					
1x	10,96	71,58	17,46		
2x	12,95	59,61	27,43		
3x	25,32	47,65	27,03		

Membran PIM co-EEGDMA 6%

komponen membran yang hilang, co-EEGDMA 6%					
Illangan	В	erat membran PIM		% ML Loss	
e milguit –	Awal	Akhir	Selisih		
1x	0,2087	0,1766	0,0321	15,4	
2x	0,1740	0,1652	0,0088	5,1	
3x	0.1618	0.1541	0.0077	4.8	

Membran PIM co-EDAF 6%

0,1761

0,1686

2x

3x

	% Transpor fe	nol, co-EDAF 6%		
Ulangan	FS	FP	FM	
1x	22,58	72,79	4,63	
2x	32,23	57,98	9,78	
3x	39,31	52,83	7,85	
	komponen m	embran yang hilang	CO-EDAE 6%	
	Komponen m	embran yang mang,	CO-LDAI ⁺ 070	
I Ilangan —	B	Berat membran PIM		% MI Loss
Olaligan	Awal	Akhir	Selisih	70 IVIL LOSS
1x	0,2107	0,1761	0,0346	16,4

0,1686

0,1621

0,0075

0,0065

4,3

3,9

		ol, poli-BADGE 4:1	% Transpor fend	
	FM	FP	FS	Ulangan
	4,66	75,42	19,92	1x
	15,72	57,91	26,37	2x
	2,89	54,61	42,50	3x
	bli-BADGE 4:1	nbran yang hilang, pe erat membran PIM	komponen men B	T T
% ML LOS	Selisih	Akhir	Awal	Ulangan
3,68	0,0174	0,4555	0,4729	1x
2,83	0,0129	0,4426	0,4555	2x
272	0.0121	0.4305	0 4426	3v

Membran PIM co-poli-BADGE 4:1

Lampiran 29. Data evaluasi ML *loss* membran co-EDAF 6%, co-EEGDMA 6% dan poli-BADGE 4:1

Danhandingan	ML loss (%)		Darbandingan	ML loss (%)
Perdandingan	Co-EEGDMA	Co-EDAF	- Perdandingan	Poli-BADGE
0	18,4	18,4	0	18,4
2%	-	17,1	2:1	5,7
6%	17,5	17,9	4:1	4,7
12%	21,4	-	6:1	6,1

A. Pengaruh variasi agen penyambung silang dalam membran PIM

B. Pengaruh variasi plasticizer terhadap nilai transpor dan ML loss

No	Jumlah plasticizor	r	Franspor fenol (%)		
INO	Juiman <i>piasticizer</i> -	Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1	
1	0,1466	52	33,7	31,1	
2	0,1500	58	53	69,9	
3	0,1566	79,8	64,5	52,8	
4	0,1600	76,3	42,8	45,1	
5	0,1666	60	21,6	46,5	
No	Jumlah plasticizar	ML loss (%)			
110	Junnan plasticizer	Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1	
1	0,1466	11,4	12	6,6	
2	0,1500	12,8	12,4	8,1	
3	0,1566	14,4	14	8,6	
4	0,1600	15,8	13,2	9,4	
5	0,1666	12,6	10,9	10,1	

C. Pengaruh waktu dan kecepatan pengadukan 350 rpm terhadap ML loss

Walty (Iom)	ML Loss, RPM 350				
waktu (Jaili)	Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1		
0	0,0	0,0	0,0		
3	9,5	11,9	2,9		
7	10,5	14,7	3,6		
14	11,2	15,4	3,9		
24	12,3	16,1	5,1		
48	12,6	17,5	5,8		

Walty (Iom)	ML Loss, RPM 700				
vv aktu (Jaili)	Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1		
0	0,0	0,0	0,0		
3	10,81	12,78	3,87		
7	10,92	15,02	4,12		
14	11,95	15,66	4,86		
24	13,81	16,35	5,08		
48	14,25	17,72	7,29		

D. Pengaruh waktu dan kecepatan pengadukan 700 rpm terhadap ML loss

E. Efek pemakaian garam NaNO₃ fasa sumber terhadap transport fenol

No	Konsentrasi	Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1
1	0	72,3	67,4	74,1
2	0,001	71,9	41,3	76,6
3	0,01	62,1	56,5	59,9
4	0,1	25,3	51	55,7
5	1		36	49,1

F. Efek pemakaian garam NaNO₃ fasa sumber terhadap ML loss

No	Konsentrasi	Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1
1	0	16,8	20,2	5,3
2	0,001	15,8	16,1	4,9
3	0,01	15,2	15,6	4,5
4	0,1	13,3	12	3,6
5	1	-	8	1,9

G. Efek pemakaian garam NaNO₃ fasa penerima terhadap transpor fenol

No	Konsentrasi	Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1
1	0	72,3	67,5	74,1
2	0,001	71	34,2	76,6
3	0,01	67,6	68,8	59,9
4	0,1	48,4	48,3	55,7
5	1		21,9	49,1

No	Konsentrasi	Co-EEGDMA 6%	Co-EDAF 6%	Poly-BADGE 4:1
1	0	16,8	21,0	5,3
2	0,001	15,8	16,6	5,3
3	0,01	14,4	15,6	4,6
4	0,1	13,9	14,7	4,6
5	1	-	13,5	4,4

H. Efek pemakaian garam NaNO3 fasa penerima terhadap ML loss

I. Lifetime membran

Tanpa pemakaian NaNO ₃							
Hari	Co-EDAF 6%, pH	Hari	Co-EEGDMA 6%, pH	Hari	Poli-BADGE 4:1, pH		
0	5,5	1	6,2	0	4,5		
6	6,8	2	6,4	3	6,8		
9	7	3	6,6	8	7,34		
11	8,7	9	7,4	13	7,93		
12	8,8	10	7,6	15	7,88		
13	8,9	15	8,2	16	8,01		
15	9,1	17	8,4	24	8,07		
		19	9,19	33	8,5		

Pemakaian NaNO3 0,01M							
Hari	Co-EDAF 6%, pH	Hari	Co-EEGDMA 6%, pH	Hari	Poli-BADGE 4:1, pH		
0	5,5	0	5,5	0	4,5		
6	5,5	8	6,5	3	6,4		
9	5,5	9	6,7	7	7,2		
11	5,5	12	6,8	11	7,2		
15	8,3	15	7,6	22	7,7		
18	8,5	17	7,8	26	7,7		
39	8,8	25	8,0	31	7,9		
46	8,9	35	8,7	38	7,7		
54	9,1	40	8,9	40	8,0		
		46	9	47	8,2		
		47	9,2	61	8,5		

J. Pemakaian berulang

% Transpor fenol, co-EEGDMA 6%						
Ulangan FS FP FM						
1x	10,96	71,58	17,46			
2x	12,95	59,61	27,43			
3x	25,32	47,65	27,03			

Membran PIM co-EEGDMA 6%

komponen membran yang hilang, co-EEGDMA 6%						
Illangan	В	erat membran PIM		% ML Loss		
e milguit –	Awal	Akhir	Selisih			
1x	0,2087	0,1766	0,0321	15,4		
2x	0,1740	0,1652	0,0088	5,1		
3x	0.1618	0.1541	0.0077	4.8		

Membran PIM co-EDAF 6%

0,1761

0,1686

2x

3x

	% Transpor fe	nol, co-EDAF 6%		
Ulangan	FS	FP	FM	
1x	22,58	72,79	4,63	
2x	32,23	57,98	9,78	
3x	39,31	52,83	7,85	
	komponen m	embran yang hilang,	, co-EDAF 6%	
I llongon -	0/ MI Loog			
Ulangan –	Awal	Akhir	Selisih	% IVIL LOSS
1x	0,2107	0,1761	0,0346	16,4

0,1686

0,1621

0,0075

0,0065

4,3

3,9

	% Transpor fenol, poli-BADGE 4:1					
Ulangan	FS	FP	FM			
1x	19,92	75,42	4,66			
2x	26,37	57,91	15,72			
3x	42,50	54,61	2,89			
	komponen mer	nbran yang hilang, p	poli-BADGE 4:1			
Illoncon	В	erat membran PIM	-			
Ulangan	Awal	Akhir	Selisih	% ML Loss		
1x	0,4729	0,4555	0,0174	3,68		
2x	0,4555	0,4426	0,0129	2,83		
3x	0.4426	0.4305	0.0121	2.73		

Membran PIM co-poli-BADGE 4:1

Lampiran 30. Data hasil penimbangan berat membran co-EDVB 12%

Deviasi rata-rata (d.r) : Rata-rata sebaran data terhadap mean

 $d.r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} |xi - \dot{x}|$

Rumus rata-rata dengan data interval

$$\overline{\mathbf{X}} = \frac{\mathbf{f}_{1}\overline{\mathbf{X}}_{1} + \mathbf{f}_{2}\overline{\mathbf{X}}_{2} + \dots + \mathbf{f}_{n}\overline{\mathbf{X}}_{n}}{\mathbf{f}_{1} + \mathbf{f}_{2} + \dots + \mathbf{f}_{n}}$$
$$= \frac{\sum_{i=1}^{n} \mathbf{f}_{i}\overline{\mathbf{X}}_{i}}{\sum_{i=1}^{n} \mathbf{f}_{i}\overline{\mathbf{X}}_{i}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \mathbf{f}_{i}\overline{\mathbf{X}}_{i}}{n}$$

Standar deviasi



Rumus rata-rata data tunggal

$$\overline{\mathbf{X}} = \frac{\mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_2 + \dots + \mathbf{X}_n}{n}$$
$$= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \mathbf{X}_i$$

Hasil penimbangan membran co-EDVB 12% (gram)

0,2363	0,1938	0,2302	0,2302	0,1903
0,2315	0,1938	0,2382	0,2231	0,1786
0,2337	0,1968	0,2231	0,2169	0,1716
0,2316	0,1946	0,2236	0,2229	0,2261
0,1923	0,1975	0,2277	0,2276	0,1946
0,2141	0,2226	0,2169	0,2154	0,216
0,2324	0,2177	0,2104	0,2178	0,1968
0,2158	0,2177	0,2154	0,2323	0,228
0,2196	0,2174	0,2113	0,2104	0,1946
0,2323	0,2232	0,1938	0,2323	0,2276
0,2104	0,2276	0,1975	0,2226	0,1938
0,2154	0,228	0,1702	0,1975	0,2281
0,2113				

0,2029	0,1706	0,1946	0,2129
0,2089	0,1806	0,2107	0,211
0,2037	0,1863	0,212	0,2107
0,1951	0,1848	0,2217	0,2135
0,211	0,1838	0,2223	0,2127
0,1971	0,1967	0,2151	0,2117
0,2105	0,2097	0,214	0,1761
0,2196	0,1962	0,21	0,1686
0,2169	0,2082	0,2102	0,2323
0,2142	0,2102	0,2112	0,2104
0,2282	0,2323	0,1938	0,1946
0,2243	0,2259	0,1968	0,1903
0,2258	0,2276	0,1946	0,1975
0,1938	0,228	0,1975	0,2113
0,216	0,2104	0,2302	0,2276
0,1968	0,2212	0,2231	0,2154
0,2226	0,2154	0,2169	

Lampiran 31. Data hasil penimbangan berat membran co-EDAF 6%

Hasil penimbangan membran co-EDAF 6% (gram)

0,2087	0,2033	0,174	0,2253
0,174	0,2033	0,1618	0,2229
0,1618	0,2001	0,2099	0,2226
0,1987	0,1981	0,2144	0,2205
0,2097	0,198	0,219	0,2188
0,2195	0,1963	0,2021	0,2174
0,2141	0,2091	0,2035	0,2232
0,222	0,2091	0,2087	0,2281
0,2166	0,2069	0,2008	0,2261
0,2248	0,2215	0,222	

Lampiran 32. Data hasil penimbangan berat membran co-EEGDMA 6%

Hasil penimbangan membran co-EEGDMA 6% (gram)

0,4715	0,4843	0,473	0,4729
0,4813	0,4758	0,4701	0,4555
0,4943	0,5001	0,4778	0,4426
0,5192	0,486	0,4745	0,4971
0,5205	0,4808	0,4921	0,4958
0,4843	0,47	0,478	0,4946
0,485	0,4849	0,4701	0,478
0,4811	0,4961	0,4778	0,4799
0,4836	0,4709	0,4745	0,4856
0,4835	0,4969	0,4921	0,4804
0,4921			

Lampiran 33. Data hasil penimbangan berat membran poli-BADGE 4:1

Hasil penimbangan membran poli-BADGE 4:16 (gram)

0,2087	0,2033	0,1740	0,2253	0,1923	0,1975	0,1716
0,1740	0,2033	0,1618	0,2229	0,2141	0,2226	0,1903
0,1618	0,2001	0,2099	0,2226	0,2324	0,2177	0,2029
0,1987	0,1981	0,2144	0,2205	0,2158	0,2177	0,2089
0,2097	0,1980	0,2190	0,2188	0,2196	0,2174	0,2037
0,2195	0,1963	0,2021	0,2174	0,2323	0,2232	0,1951
0,2141	0,2091	0,2035	0,2232	0,2104	0,2276	0,2110
0,2220	0,2091	0,2087	0,2281	0,2154	0,2280	0,1971
0,2166	0,2069	0,2008	0,2261	0,2113	0,2281	0,2105
0,2248	0,2215	0,2220		0,1786	0,2261	0,2196
0,2363	0,1938	0,2302	0,2302	0,2277	0,2276	0,1946
0,2315	0,1938	0,2382	0,2231	0,2169	0,2154	0,2226
0,2337	0,1968	0,2231	0,2169	0,2104	0,2178	0,1706
0,2316	0,1946	0,2236	0,2229	0,2154	0,2323	0,1806
0,2169	0,2082	0,2102	0,2323	0,2113	0,2104	0,1863
0,2142	0,2102	0,2112	0,2104	0,1938	0,2323	0,1848
0,2282	0,2323	0,1938	0,1946	0,1975	0,2226	0,1838
0,2243	0,2259	0,1968	0,1903	0,1702	0,1975	0,1967
0,2258	0,2276	0,1946	0,1975	0,1938	0,2276	0,2097
0,1938	0,2280	0,1975	0,2113	0,2160	0,2280	0,1962
0,2160	0,2104	0,2302	0,2276	0,1968	0,1946	0,1946
0,1968	0,2212	0,2231	0,2154	0,2154	0,2169	0,2107
0,2100	0,1686	0,2140	0,1761	0,2151	0,2117	0,2129
0,2223	0,2127	0,2217	0,2135	0,2120	0,2107	0,2110

Lampiran 34. Data hasil penimbangan seluruh membran (co-EDVB, co-EDAF dan co-EEGDMA)

Nilai terkecil	=	0,1618
Nilai terbesar	=	0,2363
Selisih	=	0,0745
Jumlah sampel, n	=	167
Jumlah kelas	=	8
(aturan sturgess)	=	k = 1+3,22(log n)
Lebar kelas	=	0,0093
Rata-rata, X (data int	=	0,2106
Rata-rata, Ż (data tur	=	0,2103
Ukuran dispersi data	=	0,0130
Variansi, S ²	=	0,0003
Standar deviasi, S	=	0,0163

Leba	rint	erval	fi	Xi	xi ²	fi.xi ²	fi.xi	(fi.xi) ²	xi–Ż	xi–X	fi. xi–X
0,1618	-	0,1711	5	0,1665	0,0277	0,1385	0,8323	0,6927	-0,0442	0,0442	0,2208
0,1711	-	0,1804	5	0,1758	0,0309	0,1545	0,8788	0,7724	-0,0349	0,0349	0,1743
0,1804	-	0,1897	4	0,1851	0,0343	0,1370	0,7403	0,5481	-0,0255	0,0255	0,1022
0,1897	-	0,1991	32	0,1944	0,0378	1,2092	6,2206	38,6959	-0,0162	0,0162	0,5193
0,1991	-	0,2084	10	0,2037	0,0415	0,4150	2,0371	4,1496	-0,0069	0,0069	0,0691
0,2084	-	0,2177	50	0,2130	0,0454	2,2688	10,6509	113,4425	0,0024	0,0024	0,1199
0,2177	-	0,2270	34	0,2223	0,0494	1,6807	7,5593	57,1424	0,0117	0,0117	0,3982
0,2270	-	0,2363	27	0,2316	0,0537	1,4488	6,2544	39,1173	0,0210	0,0210	0,5676
Ju	ımla	h	167			7,4525	35,1737	254,5608	-0,0926	0,1628	2,1713

Rangkuman standar deviasi, s dari pengukuran setiap membran PIM. Tabel tersebut memperlihatkan urutan nilai s terkecil, yaitu : Poli-BADGE 4:1 < co-EDAF 6% < co-EEGDMA 6% < co-EDVB 12%. Artinya bahwa pembuatan membran poli-BADGE mempunyai ketelitian (presisi) yang tinggi dibandingkan pembuatan ketiga membran yang lain.

Polimer	M _{terkecil}	M _{terbesar}	Ż	S
Co-EDVB 12%	0,1702	0,2363	0,2153	0,0159
Co-EDAF 6%	0,1686	0,2323	0,2078	0,0146
Co-EEGDMA 6%	0,1618	0,2281	0,2090	0,0153
Poli-BADGE 4:1	0,4426	0,5205	0,4842	0,0137

	Perbandingan k	etebalan membi	an	
	co-EDVB	co-EDAF	co-EEGDMA	Poli-BADGE
Perbandingan	12%	6%	6%	4:1
BM	130,19	246,26	198,22	340,41
Mol	0,0053	0,0014	0,0018	1
Ratio terhadap co-EDAF 6%	4	1	1	714
Berat membran				
Tipis, mm	0,250	0,090	0,108	0,260
Normal, mm	0,350	0,190	0,198	0,305
Tebal, mm	0,860	0,350	0,402	0,759
		Ratio terhada	p co-EDAF 6%	
Tipis, mm	3	1	1	3
Normal, mm	2	1	1	2
Tebal, mm	2	1	1	2

Lampiran 35. Data hasil pengukuran ketebalan membran

Ratio didapatkan dari ratio mol, yaitu jumlah mol masing-masing senyawa pembawa dibagi dengan jumlah mol co-EDAF 6%. Demikian pula dengan ketebalan, yakni didapatkan dari hasil bagi ketebalan masing-masing membran terhadap ketebalan membran co-EADF 6%.

	co-E	DAF 12%			co-El	DAF 6%	
	Peak	Intensitas	Luas area		Peak	Intensitas	Luas area
1	339,47	12,43	14,51	1	339,47	10,08	22,44
2	455,2	19,29	74,88	2	455,2	29,76	50,33
3	748,38	22,59	24,09	3	748,38	34,24	20,85
4	794,67	21,04	24,84	4	794,67	30,88	18,63
5	918,12	23,03	33,55	5	925,83	33,67	21,51
6	1033,85	16,64	27,74	6	1033,85	24,27	46,98
7	1118,71	15,04	29,86	7	1118,71	23	23,21
8	1226,73	12,04	59,61	8	1226,73	17,67	48,22
9	1273,02	7,53	77,92	9	1273,02	12,41	61,78
10	1365,6	18,77	36,28	10	1365,6	26,55	28,83
11	1458,18	13,31	52,52	11	1458,18	19,2	42,43
12	1512,19	8,25	60,13	12	1512,19	11,94	45,72
13	1604,77	19,81	60,02	13	1604,77	26,98	51,59
14	1720,5	20,22	62,2	14	1720,5	32,68	47,01
15	1851,66	31,71	19,12	15	1851,66	39,39	15,51
16	2067,69	31,37	49,99	16	2067,69	38,6	47,41
17	2337,72	28,67	63,08	17	2337,72	34,72	58,8
18	2646,34	29,08	122,11	18	2646,34	36,24	116,88
19	2731,2	28,77	37,33	19	2731,2	35,8	27,32
20	2870,08	20,36	78,36	20	2846,93	28,06	51,45
21	2931,8	15,81	45,92	21	2931,8	21,85	37,73
22	3448,72	15,43	239,18	22	3448,72	21,7	195,63
23	3749,62	27,34	21,22	23	3510,45	21,77	77,24

Lampiran 36. Perbandingan intensitas dan luas spektra IR serbuk co-EDAF

co-EDAF 2%					Eugl	DAF 12%	
	Peak	Intensitas	Luas			Normali- sasi	Normali- sasi luas
1	347 19	10 34	45 42	-	Peak	Intensitas	peak
2	A55 2	10,54 28 72	52 02			terhadap	terhadap
2	7/8 38	20,72	31.15			С-О-С	С-О-С
З Л	794 67	29.5	10 1/	1	339,47	0,75	0,52
	995 27	32 3	18.22	2	455,2	1,16	2,70
5	1033.85	52,5 22,5	10,22	3	748,38	1,36	0,87
07	1118 71	22,02	-10,70	4	794,67	1,26	0,90
/ Q	1110,71	16.04	23,04 50.77	5	918,12	1,38	1,21
0	1220,73	10,04	50,77 62.26	6	1033,85	1,00	1,00
9	1275,02	11,05	20.00	7	1118,71	0,90	1,08
10	1305,0	25,75	29,09	8	1226,73	0,72	2,15
11	1458,18	18,01	43,61	9	1273,02	0,45	2,81
12	1512,19	10,59	50,84	10	1365,6	1,13	1,31
13	1604,77	26,21	56,93	11	1458,18	0,80	1,89
14	1720,5	37,35	36,93	12	1512,19	0,50	2,17
15	1851,66	41,81	14,5	13	1604,77	1,19	2,16
16	2067,69	40,75	59,32	14	1720,5	1,22	2,24
17	2337,72	37,32	52,37	15	1851,66	1,91	0,69
18	2646,34	37,79	111,57	16	2067,69	1,89	1,80
19	2731,2	37,19	29,55	17	2337,72	1,72	2,27
20	2846,93	27,67	50,49	18	2646,34	1,75	4,40
21	2931,8	21,08	33,33	19	2731,2	1,73	1,35
22	3448,72	21,19	194,54	20	2870,08	1,22	2,82
23	3510,45	21,22	77,12	21	2931,8	0,95	1,66
				22	3448,72	0,93	8,62
				23	3749,62	1,64	0,76

	EugI	DAF 6%			EugI	DAF 2%	
		Normali-	Normali-			Normali-	Normali-
		sasi	sasi luas			sasi	sasi luas
	Peak	Intensitas	peak		Peak	Intensitas	peak
		terhadap	terhadap			terhadap	terhadap
		С-О-С	С-О-С			С-О-С	С-О-С
1	339,47	0,42	0,48	1	347,19	0,45	0,93
2	455,2	1,23	1,07	2	455,2	1,26	1,07
3	748,38	1,41	0,44	3	748,38	1,46	0,64
4	794,67	1,27	0,40	4	794,67	1,29	0,39
5	925,83	1,39	0,46	5	995,27	1,42	0,37
6	1033,85	1,00	1,00	6	1033,85	1,00	1,00
7	1118,71	0,95	0,49	7	1118,71	0,97	0,48
8	1226,73	0,73	1,03	8	1226,73	0,70	1,04
9	1273,02	0,51	1,32	9	1273,02	0,51	1,30
10	1365,6	1,09	0,61	10	1365,6	1,13	0,60
11	1458,18	0,79	0,90	11	1458,18	0,79	0,89
12	1512,19	0,49	0,97	12	1512,19	0,46	1,04
13	1604,77	1,11	1,10	13	1604,77	1,15	1,17
14	1720,5	1,35	1,00	14	1720,5	1,64	0,76
15	1851,66	1,62	0,33	15	1851,66	1,83	0,30
16	2067,69	1,59	1,01	16	2067,69	1,79	1,22
17	2337,72	1,43	1,25	17	2337,72	1,64	1,07
18	2646,34	1,49	2,49	18	2646,34	1,66	2,29
19	2731,2	1,48	0,58	19	2731,2	1,63	0,61
20	2846,93	1,16	1,10	20	2846,93	1,21	1,04
21	2931,8	0,90	0,80	21	2931,8	0,92	0,68
22	3448,72	0,89	4,16	22	3448,72	0,93	3,99
23	3510,45	0,90	1,64	23	3510,45	0,93	1,58

A. Pers	en transm	itan					
Bil. Gel Poli-BADGE	Intensitas, % T	Bil. Gel Poli-BADGE	Intensitas, % T	Bil. Gel Poli-BADGE	Intensitas, % T	Bil. Gel Polieugenol	Intensitas, % T
2:1		4:1		6:1		2:1	
3448,72	22,44	3448,72	18,7	3448,72	24,84	3448,72	24,44
2931,8	13,08	2931,8	4,55	2931,8	11,207	2931,8	27,23
2870,08	15,48	2870,08	6,6	2870,08	15,39	2846,93	30,29
2059	30,1	2059	31,5	2052	37,4		
1774	30,9	1874	32,4	1867	38,4		
1604,77	32,5	1604,77	20,9	1604,77	32,8	1604,77	32,36
1512,19	8,41	1512,19	2,32	1512,19	5,803	1512,19	24,34
1458,18	12,78	1458,18	3,98	1458,18	10,901	1458,18	28,95
Tidak ada		Tidak ada		Tidak ada		1365,6	33,8
1242 16	9.52	1234.44	29	1226.73	8 514	1273,02	25,79
1242,10),52	1234,44	2,9	1220,75	0,514	1226,73	28,67
1033,85	24,4	1033,85	15,1	1033,85	31,5	1033,85	32,61
						918,12	39,83
Tidak ada		Tidak ada		Tidak ada		887	39,8
						794	37,3
717	24,3	825,53	24	825	24		
B. Trar	ismitan						
Bil. Gel		Bil. Gel		Bil. Gel		Bil. Gel	

Lampiran 37. Perbandingan intensitas dan luas spektra IR serbuk poli-BADGE

Bil. Gel		Bil. Gel		Bil. Gel		Bil. Gel	
Poli-BADGE	Intensitas, T	Poli-BADGE	Intensitas, T	Poli-BADGE	Intensitas, T	Polieugenol	Intensitas, T
2:1		4:1		6:1		2:1	
3448,72	0,2244	3448,72	0,187	3448,72	0,2484	3448,72	0,2444
2931,8	0,1308	2931,8	0,0455	2931,8	0,11207	2931,8	0,2723
2870,08	0,1548	2870,08	0,066	2870,08	0,1539	2846,93	0,3029
2059	0,301	2059	0,315	2052	0,374		0
1774	0,309	1874	0,324	1867	0,384		0
1604,77	0,325	1604,77	0,209	1604,77	0,328	1604,77	0,3236
1512,19	0,0841	1512,19	0,0232	1512,19	0,05803	1512,19	0,2434
1458,18	0,1278	1458,18	0,0398	1458,18	0,10901	1458,18	0,2895
Tidak ada	0	Tidak ada	0	Tidak ada	0	1365,6	0,338
1242.16	0,0952	1234 44	0,029	1226 73	0,08514	1273,02	0,2579
1242,10	0	1234,44	0	1220,75	0	1226,73	0,2867
1033,85	0,244	1033,85	0,151	1033,85	0,315	1033,85	0,3261
	0		0		0	918,12	0,3983
Tidak ada	0	Tidak ada	0	Tidak ada	0	887	0,398
	0		0		0	794	0,373
717	0,243	825,53	24	825	0,24		0

C. Absorban

Bil. Gel		Bil. Gel		Bil. Gel		Bil. Gel	
Poli-BADGE	A=-log T	Poli-BADGE	A=-log T	Poli-BADGE	A=-log T	Polieugenol	A=-log T
2:1		4:1		6:1		2:1	
3448,72	0,6490	3448,72	0,7282	3448,72	0,6048	3448,72	0,6119
2931,8	0,8834	2931,8	1,3420	2931,8	0,9505	2931,8	0,5650
2870,08	0,8102	2870,08	1,1805	2870,08	0,8128	2846,93	0,5187
2059	0,5214	2059	0,5017	2052	0,4271		
1774	0,5100	1874	0,4895	1867	0,4157		
1604,77	0,4881	1604,77	0,6799	1604,77	0,4841	1604,77	0,4900
1512,19	1,0752	1512,19	1,6345	1512,19	1,2363	1512,19	0,6137
1458,18	0,8935	1458,18	1,4001	1458,18	0,9625	1458,18	0,5384
Tidak ada		Tidak ada		Tidak ada		1365,6	0,4711
1242.16	1,0214	1234.44	1,5376	122673	1,0699	1273,02	0,5885
12-12,10		1234,44		1220,75		1226,73	0,5426
1033,85	0,6126	1033,85	0,8210	1033,85	0,5017	1033,85	0,4866
						918,12	0,3998
Tidak ada		Tidak ada		Tidak ada		887	0,4001
						794	0,4283
717	0,6144	825,53	-1,3802	825	0,6198		

D. Ratio gugus fungsi terhadap C-O-C eter (1033,85 cm⁻¹)

Bilangan gelombang, cm ⁻¹	Polieugenol	Bilangan gelombang, cm ⁻¹	Poli-BADGE 2:1	Bilangan gelombang, cm ⁻¹	Poli-BADGE 4:1	Bilangan gelombang, cm ⁻¹	Poli-BADGE 6:1
3448,72	0,75	3448,72	0,92	3448,72	1,24	3448,72	0,79
Serapan	aromatik	2059	0,54	2059	0,30	2052	0,36
1,4-disub	titusi para	1774	0,63	1874	0,44	1867	0,49
1604,77	0,99	1604,77	1,33	1604,77	1,38	1604,77	1,04
1512,19	0,75	1512,19	0,34	1512,19	0,15	1512,19	0,18
1458,18	0,89	1458,18	0,52	1458,18	0,26	1458,18	0,35
1033,85	1,00	1033,85	1,00	1033,85	1,00	1033,85	1,00
918,12	1,22	717	1,00	825,53	1,59	825	0,76
794	1,14	Serapar	n aromatik 1,2,4	-trisubtitusi (t	erjadi pergesera	nn λ pada Poli-	-BADGE)

Lampiran 38. Beberapa Fhoto Penelitian.

A. Skema (atas) dan alat (bawah)transporfenol





B. Alat pencetak membran PIM





C. Material hasil sintesis (a) Polieugenol dan co-EDVB (b) 2%, (c) 6%, (d) 12%

D. Material hasil sintesis (a) Poli-BADGE (b) co-EEGDMA dan (c) co-EDAF





E. Warna Larutan setelah Runing 48 jam membran co-EDAF 6%

F. Warna Larutan setelah Runing 72 jam membran poli-BADGE 4:1





G. Perbandingan warna larutan setelah transpor

H. Pengukuran pH pada *lifetime*


I. Pengukuran ketebalan membran



J. Membran PIM sebelum pemakaian



K. Membran PIM setelah digunakan

Beberapa membran PIM setelah digunakan



L. Proses polimerisasi Polieugenol



Lampiran 39. Konversi mW menjadi kkal/jam

Sumber : www.corvertword.com/id/daya/miliwatt.html

Konversi mW ke Kkal/h			Konversi mW ke Kkal/h			
mW	Kkal/h	kal/s	mW	Kkal/h	kal/s	
5	0,0043	0,072	55	0,0473	0,788	
10	0,0086	0,143	60	0,0516	0,860	
15	0,0129	0,215	65	0,0559	0,932	
20	0,0172	0,287	70	0,0602	1,003	
25	0,0215	0,358	75	0,0645	1,075	
30	0,0258	0,430	80	0,0688	1,147	
35	0,0301	0,502	85	0,731	12,183	
40	0,0344	0,573	90	0,0774	1,290	
45	0,0387	0,645	95	0,0817	1,362	
50	0,043	0,717	100	0,086	1,433	

Heat flow (mW) atau kkal/h = $\frac{q}{t}$

Contoh : Analisis sampel menggunakan TG-DTA, jika diperoleh heat flow pada pucak 450 °C sebesar 120 mW, dengan laju alir 10 °C/menit, maka energi yang dibutuhkan adalah :

Puncak perubahan fasa 450 °C artinya bahwa dengan laju alir 10 °C/menit perubahan fasa tersebut memerlukan waktu 45 menit (t = 45 min = 0,75 jam). Kemudian 120 mw berdasarkan tabel konversi setara dengan 0,1032 kkal/jam, sehingga didapatkan :

$$0,1032 \text{ kkal/jam} = \frac{q}{0,75 \text{ jam}}$$

103,2 kal/jam =
$$\frac{q}{0,75 jam}$$

q = 77,4 kal

Lampiran 40. Data tegangan,	regangan dar	n pertamba	han panj	ang mem	ıbran
polieugenol, co	-EDVB 2, 6,	dan 12%			

A. MUIIII	Jan poneu	igenor seue	Juin dans	01		
Jumlah	a_0	\mathbf{B}_0	L _c	F _{max}	Kuat	Pertambahan
sampel					tarik	panjang
(n = 1)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	(Mpa)	(%)
X	0,06	5	20	3,4116	11,37	678,14
S	-	-	-	-	-	-
v	-	-	-	-	-	-

A. Membran polieugenol sebelum transpor

B. Membran polieugenol sesudah transpor

B. memic	run ponee	Sener sesa	aun nunop	01		
Jumlah	a_0	B_0	L _c	F _{max}	Kuat	Pertambahan
sampel					tarik	panjang
(n = 1)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	(Mpa)	(%)
ÿ	0,05	5	20	1,5119	6,05	601,10
S	-	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-

C. Membran co-EDVB 2% sebelum transpor

Jumlah	a_0	B_0	L _c	F _{max}	Kuat	Pertambahan
sampel					tarik	panjang
(n = 1)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	(Mpa)	(%)
Χ̈́	0,05	5	20	2,9937	11,97	297,93
S	-	-	-	-	-	-
v	-	-	-	-	-	-

D. Membran co-EDVB 2% sesudah transpor

Jumlah	a_0	B_0	L _c	F _{max}	Kuat	Pertambahan
sampel					tarik	panjang
(n = 1)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	(Mpa)	(%)
Χ̈́	0,07	5	20	2,6145	7,47	500,81
S	-	-	-	-	-	-
v	-	-	-	-	-	-

E. Membran co-EDVB 6% sebelum transpor

				1		
Jumlah	a_0	B_0	L _c	F _{max}	Kuat	Pertambahan
sampel					tarik	panjang
(n = 1)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	(Mpa)	(%)
ÿ	0,05	5	20	4,5319	12,95	379,89
S	-	-	-	-	-	-

v	-	-	-	-	-	-
F. Meml	oran co-EE	OVB 6% se	sudah tran	spor		
Jumlah	a_0	B_0	L _c	F _{max}	Kuat	Pertambahan
sampel					tarık	panjang
(n = 1)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	(Mpa)	(%)
Χ̈́	0,08	5	20	3,8716	9,67	735,14
S	-	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-

G. Membran co-EDVB 12% sebelum transpor

Jumlah	a_0	B_0	L _c	F _{max}	Kuat	Pertambahan
sampel					tarik	panjang
(n = 1)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	(Mpa)	(%)
ÿ	0,04	5	20	2,7616	13,81	332,38
S	-	-	-	-	-	-
v	-	-	-	-	-	-

H. Membran co-EDVB 12% sesudah transpor

Jumlah	a_0	B_0	L _c	F _{max}	Kuat	Pertambahan
sampel					tarik	panjang
(n = 1)	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	(Mpa)	(%)
Χ̈́	0,07	5	20	3,2328	10,77	708,58
S	-	-	-	-	-	-
V	-	-	-	-	-	-

Ketrangan :

- n : Jumlah sampel
- a₀ : Ketebalan membran
- b₀ : Lebar membran
- L_c : Panjang membran
- F_{max} : Besarnya gaya saat membran putus
- N : Newton
- MPa : Mega paskal

Lampiran 41. Perhitungan ukuran pori pada membran

A. Hasil SEM membran sesudah transport pada Gambar 5.19



Distrubusi Ukuran pori



No	ukura	fi		
1	1,044386	-	1,978772	1
2	1,978772	-	2,913158	3
3	2,913158	-	3,847545	3
4	3,847545	-	4,781931	6
5	4,781931	-	5,716317	7
6	5,716317	-	6,650703	5
7	6,650703	-	7,585089	2
8	7,585089	-	8,519475	2



No	ukurai	fi		
1	1,094677	-	2,079355	4
2	2,079355	-	3,064032	3
3	3,064032	-	4,048709	10
4	4,048709	-	5,033386	13
5	5,033386	-	6,018064	11
6	6,018064	-	7,002741	9
7	7,002741	-	7,987418	2
8	7,987418	-	8,972096	4





No	ukuran pori (nm)			fi
1	0,981498	-	1,852996	5
2	1,852996	-	2,724494	7
3	2,724494	-	3,595992	2
4	3,595992	-	4,467491	4
5	4,467491	-	5,338989	3
6	5,338989	-	6,210487	3
7	6,210487	-	7,081985	0
8	7,081985	-	7,953483	3





No	ukura	fi		
1	10,6013	-	20,07261	2
2	20,07261	-	29,54391	4
3	29,54391	-	39,01522	7
4	39,01522	-	48,48652	4
5	48,48652	-	57,95782	9
6	57,95782	-	67,42913	4
7	67,42913	-	76,90043	2
8	76,90043	-	86,37173	3