

**LAPORAN
PENELITIAN UNGGULAN UNIVERSITAS LAMPUNG**



**TEKNOLOGI PEMISAHAN FENOL DAN PEMODELAN MATEMATIKA
BERBASIS METODE *POLYMER INCLUSION MEMBRANE* SEBAGAI
UPAYA PENANGGULANGAN LIMBAH INDUSTRI**

Dr. Agung Abadi Kiswando, M.Sc.	NIDN 0005077009	Ketua
R. Supriyanto, M.Si.	NIDN 0011115808	Anggota
Dr. Aang Nuryaman, M.Si.	NIDN 0016037403	Anggota

**KATAGORI
PENELITIAN DASAR**

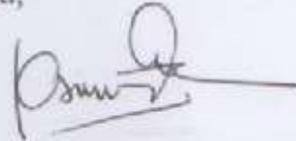
**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MIPA
UNIVERSITAS LAMPUNG
Oktober 2017**

HALAMAN PENGESAHAN

Judul : TEKNOLOGI PEMISAHAN FENOL DAN PEMODELAN
MATEMATIKA BERBASIS METODE POLYMER INCLUSION
MEMBRANE SEBAGAI UPAYA PENANGGULANGAN LIMBAH
INDUSTRI

Penelitian : Kelompok sebagai Ketua
Tim Peneliti : R. Supriyanto, M.Si., dan Dr. Aang Nuryaman, M.Si
Oleh : Dr. Agung Abadi Kiswandono, M.Sc.
NIP : 197007052005011003
Jurusan / Fakultas : Kimia / FMIPA
Dimuat dalam :
Kategori : Laporan Penelitian

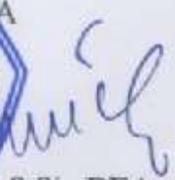
Bandar Lampung, 27-10-2017
Peneliti,



Dr. Agung Abadi Kiswandono, M.Sc.
NIP. 197007052005011003

Menyetujui:



Dekan
Fakultas Kimia

Prof. Wasito, S.Si., DEA., Ph.D.
NIP. 197102121995121001

Ketua
Jurusan Kimia



Dr. Sulipto Dwi Yuwono, M.T.
NIP. 197407052000031001



Ketua LPPM
Universitas Lampung

Dr. Wasito, M.S., Ph.D.
NIP. 196302161987031003

DAFTAR ISI

	Halaman
Lembar Sampul	i
Lembar Pengesahan	ii
Daftar Isi	iii
Ringkasan	v
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Tujuan Jangka Panjang dan Tujuan Khusus Penelitian	2
1.4 Urgensi Penelitian dan Kontribusi Terhadap Ilmu Pengetahuan	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 <i>State of the Art</i> dalam Bidang yang diteliti	5
2.2 Metode <i>Polymer Inclusion Membrane</i>	6
BAB 3 METODE PENELITIAN	10
3.1 Alat dan Bahan	10
3.2 Prosedur penelitian	10
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	15
4.1 Sintesis dan sifat fisiko-kimia co-EEGDMA	15
4.2 Analisis FTIR co-EEGDMA	16
4.3 Analisis H-NMR Co-EEGDMA 6%	19
4.4 Transpor Fenol menggunakan Polimer Hasil Sintesis	20
4.5 Uji Kemampuan senyawa pembawa untuk transpor fenol	25
4.7 Karakterisasi membran PIM	28
BAB 5 KESIMPULAN	29
BAB 6 RINGKASAN LAPORAN BIAYAN PENELITIAN	29
DAFTAR PUSTAKA	30
LAMPIRAN	32

RINGKASAN

Perkembangan sektor industri yang cukup pesat dapat menimbulkan masalah lingkungan yang cukup serius, karena limbah industri, termasuk polutan senyawa organik misalnya fenol akan masuk ke lingkungan. Fenol bersifat korosif dan karsinogenik, oleh karena itu fenol digolongkan sebagai bahan beracun dan berbahaya, sehingga proses pemisahan dan *recovery* fenol dari air limbah merupakan hal yang sangat penting untuk melindungi dan melestarikan lingkungan. Monomer diena sering digunakan dalam kopolimerisasi untuk memperoleh struktur tertaut silang (*cross linked*) dalam hasil akhir. Taut silang ini dapat terjadi tergantung pada reaktifitas reaktif dari ikatan rangkap diena. Tujuan jangka panjang dari penelitian adalah diperoleh suatu desain dan teknologi pemisahan fenol berbasis Metode *Polymer Inclusion Membrane* Sebagai Upaya Penanggulangan Limbah Fenol. Target khusus pada penelitian ini adalah sintesis polimer berbasis senyawa alam eugenol yang telah di tautsilang dengan etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) dengan beberapa perbandingan, selanjutnya diaplikasikan untuk transpor fenol menggunakan metode PIM. Kemudian dilanjutkan dengan optimasi pemisahan fenol dan pembuatan model matematika pemisahan fenol. Polimer hasil sintesis tertautsilang akan dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer inframerah (IR), *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Thermogravimetric Analysis* (TGA).

Hasil karakterisasi terhadap co-EEGDMA menunjukkan bahwa polimerisasi eugenol dengan agen penyambung silang EGDMA telah berhasil disintesis. Kemudian, senyawa turunan polieugenol tersebut juga terbukti dapat mentranspor fenol sebesar 70,5% selama 64 jam pada pH fasa sumber antara 4,5 – 5,5 dengan konsentrasi fasa penerima antara 0,25 M – 0,5 M. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa membran yang mengandung senyawa baru tersebut mampu digunakan untuk transpor fenol secara berulang.

Kata kunci: EGDMA, Fenol, PIM, SEM, TGA

BAB 1. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan sektor industri yang cukup pesat dapat menimbulkan masalah lingkungan yang cukup serius, karena limbah industri, termasuk polutan senyawa organik fenol akan masuk ke lingkungan. Fenol bersifat korosif dan karsinogenik, oleh karena itu fenol digolongkan sebagai bahan beracun dan berbahaya, sehingga proses pemisahan dan *recovery* fenol dari air limbah merupakan hal yang sangat penting untuk melindungi dan melestarikan lingkungan.

Fenol pada daerah perairan dapat dihilangkan atau *recovery* dengan beberapa teknik, di antaranya adalah adsorpsi (Molva, 2004), katalitik *ozonation* (Mozdehvari *et al.*, 2009), dan fotokatalisis menggunakan TiO₂ (Desrosiers *et al.*, 2006). Pemisahan fenol dengan menggunakan teknik tersebut di atas umumnya tidak ekonomis karena membutuhkan bahan serta energi yang besar (Sun *et al.*, 2007). Metode lain untuk memisahkan dan *recovery* fenol adalah dengan membran cair.

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 (Sun *et al.*, 2007), sehingga banyak peneliti seperti Abdul-Halim *et al.* (2013), St John *et al.* (2013) dan Vázquez *et al.* (2014) telah mengembangkan metode ini. Pembuatan membrane dilakukan 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. Membran ini disebut dengan membran polimer terinklusi (*Polymer Inclusion Membrane*, PIM) (Fontas *et al.*, 2007 dan Kiswandono *et al.*, 2013).

Polieugenol dan turunannya dapat diperoleh dari sintesis eugenol dengan dua cara, yakni dengan dan tanpa taut silang (*crosslink*). Polieugenol yang terbentuk ini memenuhi syarat sebagai membran karena memiliki berat molekul yang tinggi, memiliki sisi aktif –OH dan cincin benzena, sehingga mampu berfungsi sebagai media transpor yang selektif. Polieugenol yang diperoleh tanpa taut silang akan memiliki berat molekul yang lebih rendah dibandingkan polieugenol yang dihasilkan melalui taut silang.

Taut silang dapat dilakukan dengan monomer diena. Semakin banyak *agent* penyambung silang akan menyebabkan berat molekul semakin besar. Beberapa parameter yang akan mempengaruhi efisiensi transpor adalah pH fasa sumber, konsentrasi fasa pelucut, waktu transpor dan konsentrasi membran (Park, 2006, Mortaheb, 2008). Parameter-parameter tersebut merupakan basis dalam pembuatan model matematika sehingga teknologi pemisahan ini bisa di aplikasikan dalam skala industri. Pemodelan matematika merupakan salah satu cara untuk memahami fenomena dan idealisasi *real* secara matematis (Giodino *et al.*, 2014). Berdasarkan uraian tersebut, maka dalam penelitian ini akan dilakukan transpor fenol menggunakan senyawa hasil sintesis eugenol tertaut silang etilen glikol dimetakrilat dan pembuatan pemodelan matematika pemisahan fenol dengan metode *Polymer Inclusion Membrane* dan polivinil klorida (PVC) sebagai polimer pendukung.

1.2 Rumusan Masalah

Senyawa pembawa eugenol tertautsilang EGDMA merupakan fenomena yang menarik karena dalam kondisi reaksi yang relatif mudah, terjadi perubahan struktur yang kompleks. Senyawa EGDMA adalah senyawa yang memiliki ikatan rangkap dua yang reaktif. Hasil polimerisasi ini dapat digunakan sebagai senyawa pembawa untuk pemisahan fenol karena kemiripan sisi aktif yang dimiliki selain itu. Uji stabilitas membran juga akan dipelajari pada penelitian ini. Rumusan masalah pada penelitian ini adalah:

- 1) Pengaruh kemampuan jenis senyawa pembawa hasil polimerisasi yang dikombinasikan dengan polimer pendukung polivinil klorida (PVC) terhadap kemampuan pemisahan fenol.
 - a. Bagaimana pengaruh berat dan jenis senyawa pembawa terhadap kemampuan pemisahan fenol?
 - b. Bagaimana pengaruh konsentrasi larutan penerima, pori-pori polimer pendukung dan waktu kontak terhadap pemisahan fenol?
- 2) Bagaimanakah pemodelan transpor senyawa fenol dengan metode PIM
 - a. Bagaimana pengaruh ketebalan, kecepatan pengadukan dan waktu transpor terhadap pemodelan matematika pemisahan fenol ?
 - b. Bagaimana kinetika transpor mempengaruhi pemodelan pemisahan fenol ?

1.3 Tujuan Jangka Panjang dan Tujuan Khusus Penelitian

Tujuan jangka panjang dari penelitian adalah diperoleh suatu desain dan teknologi pemisahan fenol berbasis Metode *Polymer Inclusion Membrane* Sebagai Upaya Penanggulangan Limbah Fenol. Secara spesifik tujuan khusus pada penelitian ini adalah:

1. Sintesis eugenol tertautsilang etilen glikol dimetakrilat (EGDMA) dengan beberapa perbandingan berat.
2. Melakukan pemisahan fenol dengan metode PIM menggunakan PVC sebagai polimer pendukung.
3. Optimasi transpor fenol, yaitu pengaruh pH fasa sumber, waktu transpor, konsentrasi fasa pelucut, dan konsentrasi membran.
4. Pembuatan pemodelan matematika dalam pemisahan fenol menggunakan metode PIM.

1.4 Urgensi Penelitian dan Kontribusi Terhadap Ilmu Pengetahuan

Aplikasi polieugenol sebagai membran memerlukan suatu kondisi yang optimum, mempunyai interaksi dengan senyawa target yang besar dan bersifat selektif. Untuk menghasilkan turunan polieugenol dengan sifat tersebut di atas, dapat dilakukan dengan metode taut silang (*crosslink*) menggunakan senyawa-senyawa diena.

Pada umumnya polieugenol dapat dihasilkan melalui sintesis langsung menggunakan katalis boron trifluorodietil eter, tetapi hasil sintesis ini memiliki kemampuan interaksi dengan senyawa target masih kurang karena polimer hasil sintesis ini memiliki berat molekul yang rendah (kecil). Sebagai alternatif lain dapat dilakukan dengan cara taut silang melalui ikatan rangkap dua yang terdapat etilen glikol dimetakrilat dan senyawa eugenol sendiri. Ikatan rangkap dua ini reaktif sehingga proses sintesis dapat dengan mudah dilakukan hanya pada suhu kamar saja menggunakan katalis asam lunak, seperti boron trifluoro dietil eter.

Penelitian taut silang eugenol pada ikatan rangkap dua dengan senyawa diena adalah sangat menarik dan merupakan hal baru khususnya untuk transpor fenol ditambah lagi dengan suatu pemodelan matematikanya. Penelusuran literatur yang telah dilakukan, pemurnian fenol menggunakan senyawa eugenol-EGDMA belum pernah diteliti. Dengan mengetahui proses taut silang dan mekanisme

interaksinya terhadap fenol ini, maka akan diperoleh model pengembangan turunan polieugenol dan dapat dibuat suatu pemodelan matematika pemisahan fenol menggunakan metode PIM. Selanjutnya model matematika yang diperoleh digunakan untuk memperkirakan data yang diinginkan sebagai verifikasi dengan kondisi *real* (dunia nyata). Meskipun model matematika memiliki keterbatasan, tetapi sebuah model dapat memberikan hasil dan kesimpulan yang berharga.

Urgensi penelitian lainnya berhubungan dengan kebutuhan material untuk membran pemisahan fenol yang mempunyai kualitas pemisahan dan ketahanan yang baik serta umur membran yang lama. Selain itu, bahwa dari aspek kontribusi ilmiah, penelitian ini akan memberikan terobosan baru pada bidang pemisahan fenol dan teknologi membran melalui pengembangan penelitian dalam bidang material membran. Inovasi pada bidang membran ini sangat diperlukan sebagai penyangga kekuatan teknologi aplikasi baik di bidang kimia, teknik kimia dan lingkungan. Selain desain pemisahan fenol, publikasi ilmiah, seminar dan paten juga merupakan target luaran yang ingin dicapai pada penelitian ini.

BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *State of the Art* dalam Bidang yang diteliti

Fenol banyak digunakan dalam perusahaan herbisida, kresol, anilina dan alkilfenol, dalam farmasi obat, seperti salep, antiseptik, *lotion*, obat kumur, obat batuk, analgesik gosok serta beberapa industri yang lainnya. Pemakaian fenol yang amat luas ini mempunyai potensi untuk terbuang ke lingkungan air sebagai polutan organik. 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).

Tabel 1. Beberapa jenis senyawa pembawa yang digunakan untuk pemisahan atau transpor fenol

Jenis senyawa pembawa (ekstraktan)	Metode	Referensi
<i>Vegetable oil</i> (minyak sayur)	SLM	Venkateswaran dan Palanivelu (2006)
Tributil posfat	SLM	Huidong <i>et al.</i> (2009)
Tributil posfat dan minyak wijen	SLM	Kazemi <i>et al.</i> (2014)
Polyeugenol	PIM	Kiswandono <i>et al.</i> (2010)
Copoly(eugenol-DVB) atau co-EDVB	PIM	Kiswandono <i>et al.</i> (2012)
	PIM	Kiswandono <i>et al.</i> (2013)
	PIM	Kiswandono <i>et al.</i> (2014)

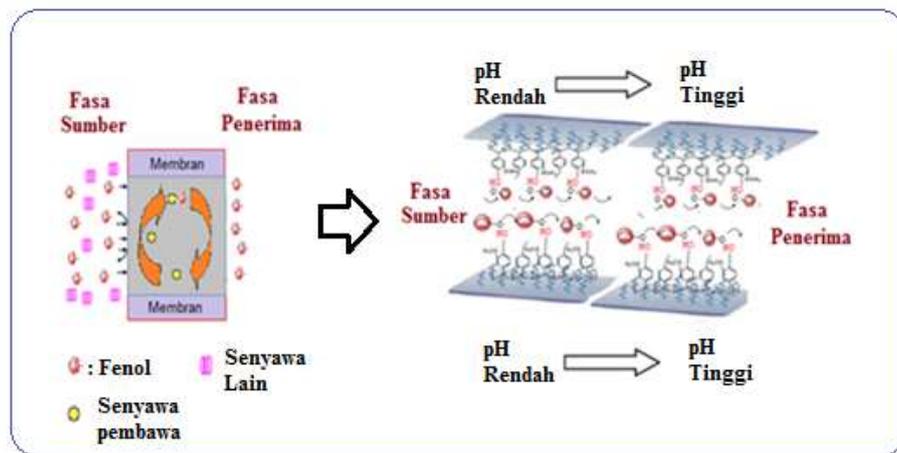
Co-EDVB: copoly (eugenol-divinil benzene)

Salah satu metode yang ramah lingkungan untuk *recovery* atau mengambil fenol kembali dari lingkungan adalah menggunakan teknologi membran. Membran ini berfungsi sebagai perantara pemisahan fasa umpan yang berisi senyawa kimia yang akan dipisahkan dan fasa penerima. Keunggulan metode ini bila dibandingkan dengan ekstraksi cair-cair adalah adanya penggunaan bahan organik yang sedikit dan ekstraktan yang spesifik, sehingga limbah yang dihasilkan juga sangat sedikit dan akan menghindari kontaminasi lingkungan. Berbasis membran cair, beberapa

solusi telah dilakukan untuk mengatasi limbah fenol ini. Beberapa peneliti telah melaporkan penelitian tentang pemisahan fenol dengan beberapa senyawa pembawa seperti terlihat pada Tabel 1.

2.2 Metode *Polymer Inclusion Membrane*

Pada metode PIM, senyawa pembawa, *plasticizer*, dan polimer pendukung (PVC) terintegrasi dengan baik dalam film tipis. Pembuatan membran pada metode PIM menggunakan larutan yang mengandung senyawa pembawa atau ekstrak, *plasticizer* dan polimer pendukung seperti PVC membentuk lapisan yang tipis, stabil dan fleksibel. Hasilnya adalah membran *self-supporting* yang dapat digunakan untuk memisahkan larutan yang diinginkan (Nghiem *et al.*, 2006). 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).

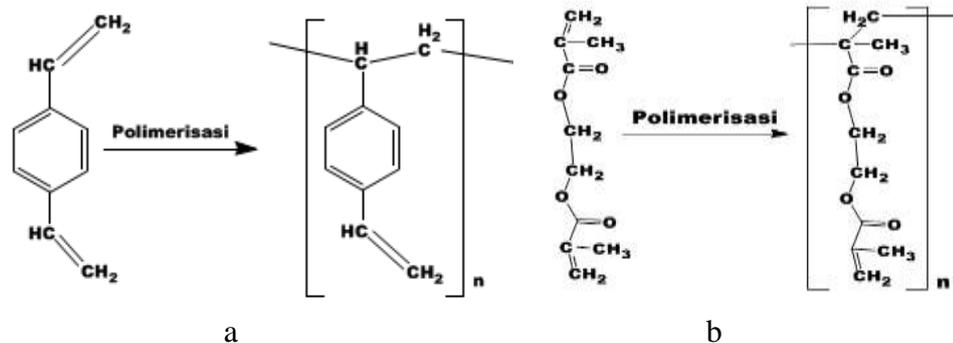


Gambar 1. Prediksi transpor fenol melalui membran cair

Suatu transpor melalui membran merupakan proses difusi antara fasa sumber, fasa membran dan fasa penerima. Mekanisme transpor menurut Ferraz *et al.* (2007) berlangsung dalam 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 (Gambar 1).

Tahun 2008, sintesis polieugenol dari senyawa eugenol merupakan awal riset penelitian besar ini dan dipublikasikan tahun 2010. Polieugenol yang dihasilkan merupakan senyawa pembawa dalam pemisahan fenol (Kiswandono *et al.*, 2010). Selanjutnya, tahun 2012, Kiswandono *et al.*, mengembangkan senyawa turunan polieugenol, yaitu eugenol tertaut silang divinil benzena (co-EDVB) 2%, 6% dan 12% yang juga diaplikasikan untuk pemisahan fenol menggunakan metode *Polymer Inclusion Membrane* (PIM). Kesimpulannya adalah, bahwa senyawa pembawa dan *plasticizer* berperan dalam proses pemisahan fenol, yaitu kemampuan sisi aktif senyawa pembawa yang mampu membentuk ikatan hidrogen dengan fenol. Sisi kelemahan pada penelitian ini adalah adanya komponen membran yang hilang atau *Membrane Liquid Loss* (ML Loss) sehingga mengakibatkan umur membran yang singkat, yaitu tujuh hari. Hal ini disebabkan karena polimer co-EDVB dan *plasticizer* yang digunakan kurang stabil sehingga saat proses pemisahan kedua komponen ini ikut larut (*leaching*) akibatnya mempercepat kebocoran membran.



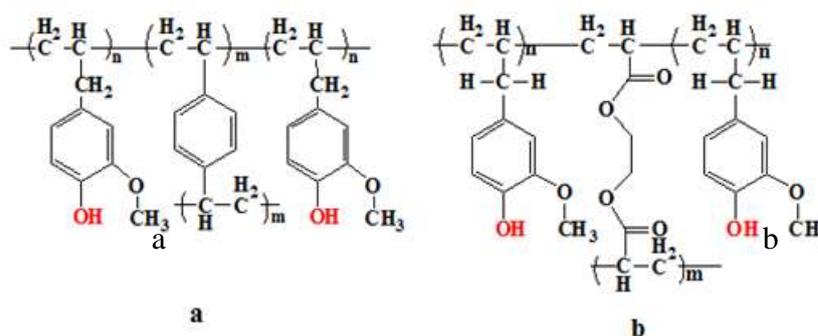
Gambar 2. Reaksi Polimerisasi (a) DVB (b) EGDMA

Kopolimerisasi yang melibatkan senyawa diena dilakukan dengan tujuan untuk memperoleh struktur tertaut silang (*crosslink*) dalam hasil akhir. Taut silang dapat terjadi di awal atau di akhir kopolimerisasi, tergantung pada reaktifitas reaktif dari ikatan rangkap diena. Tingkat taut silang tergantung pada jumlah diena relatif terhadap monomer yang lain serta jenis diena yang digunakan. Hasil penelitian Setyowati (1998) menyebutkan bahwa DVB bersifat lebih reaktif dari pada

eugenol, hal ini menunjukkan bahwa DVB ikut terlibat dalam proses polimerisasi. Polimerisasi senyawa diena akan terjadi pada bagian gugus alil. Polimerisasi DVB dapat digambarkan seperti pada Gambar 2, reaksi yang sama terjadi pula dengan etilen glikol dimetakrilat (EGDMA).

Setyowati (1998) mendapatkan hasil kopolimerisasi eugenol-DVB dengan berat molekul yang bermacam-macam, sehingga disimpulkan bahwa dengan bertambahnya jumlah DVB dalam sistem, maka terjadi kenaikan berat molekul polimer mulai dari kopolimer di atas 8%. Kiswandono *et al.* (2010) telah melakukan studi transpor fenol menggunakan membran cair polieugenol dengan % transpor sebesar 71,6% pada pH fasa sumber 6,5, dengan waktu transpor selama 72 jam, konsentrasi NaOH 1,0 M dan konsentrasi membran cair polieugenol $1,5 \times 10^{-3}$ M.

Kopolimer EGDMA merupakan hasil polimerisasi antara eugenol dengan agen tautsilang EGDMA. Prediksi Struktur co-DVB seperti terlihat pada Gambar 3, prediksi yang sama untuk co-EEGDMA juga seperti pada Gambar 3. Sisi aktif dari turunan polieugenol ini memiliki kemiripan 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 .



Gambar 3. Prediksi struktur a. Eugenol-DVB dan b. Eugenol-EGDMA

Tabel 2. Roadmap Penelitian berbasis *Polymer Inclusion Membrane* (PIM)

Tahun	Judul Penelitian	Luaran
2008 s.d 2011	Sintesis Polieugenol dan Studi Transpor Fenol Menggunakan Membran Cair Polieugenol dengan Pelarut Kloroform dan Metode <i>Bulk Liquid Membran</i> (BLM)	Prosiding Nasional UNS ; <i>Sains Natural</i> , Volume 1 No. 2 ; Seminar Nasional Hasil Penelitian MIPA, UGM
2011 s.d 2014	Optimasi dan Evaluasi Transpor Fenol Menggunakan Divinilbenzena (DVB) Tersambung Silang Eugenol sebagai Membran <i>Carrier</i> dengan Metode <i>Polymer Inclusion Membrane</i> (PIM)	<i>Indo. J. Chem.</i> , 2012 Vol 12(2), 105-112. dan <i>Indo. J. Chem.</i> , 2013 Vol.13(3), 254-261
2014 s.d 2016	Kemampuan Polieugenol, eugenol Tertautsilang DVB untuk Transpor Fenol berbasis Metode <i>Polymer Inclusion Membrane</i> (PIM)	Seminar nasional pendidikan sains, UNS; <i>Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan</i> Vol. 11, no. 2, hlm. 99-106, Desember 2016
2016 s.d 2018	Kemampuan eugenol Tertautsilang DAF, EGDMA, dan Polieugenol-BADGE untuk Transpor Fenol berbasis Metode <i>Polymer Inclusion Membrane</i> (PIM)	On going
2018 s.d 2020	Material/senyawa pembawa berbasis polieugenol tertautsilang untuk pemurnian fenol	On Going; Desain proses pengolahan limbah fenol; Buku ajar dan Paten

Penelitian ini berawal dari aspek *track record* penelitian yang telah dilakukan oleh peneliti. Sejak tahun 2008 peneliti mengembangkan pemanfaatan biomaterial dari bahan alam yakni eugenol yang telah dipolimerisasi menjadi polieugenol. Saat melakukan studi magister dan doktoral, peneliti mulai mengembangkan eugenol menjadi polieugenol dan senyawa turunannya sebagai senyawa pembawa untuk pemisahan fenol. Penelitian yang akan dilakukan merupakan penelitian berkesinambungan yang terangkum dalam *roadmap* (Tabel 2) dengan tujuan akhir didapatkan desain pengolahan limbah yang mengandung polutan fenol.

BAB 3. METODE PENELITIAN

3.1 Alat dan bahan

3.1.1 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, *stirrer* 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, TG-TGA (Perkin Elmer), dan *Universal Testing Machine*, UTM (Zwick/Z0,5).

4.1.2 Bahan-bahan yang digunakan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah eugenol (PT Indesso Aroma, Purwokerto), akuades dan akuabides, bahan kimia semua kualitas *pure analysis* produksi *Merck* yaitu dietil eter ($C_2H_5OC_2H_5$), boron triflourida dietil eter [$BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$], fenol (C_6H_5OH), kloroform ($CHCl_3$), natrium hidroksida (NaOH), asam klorida (HCl), metanol (CH_3OH), 4-aminoantipirin, $K_4Fe(CN)_6$, NH_4OH , Na_2SO_4 anhidrat, K_2HPO_4 , KH_2PO_4 , pH indikator, tetrahidrofuran (THF), dibenzil eter (DBE), etilenglikol dimetakrilat (EGDMA), polivinilklorida (PVC), buffer posfat, dan kertas saring.

4.2. Prosedur Penelitian

4.2.1 Sintesis Eugenol-EGDMA (co-EEGDMA)

Eugenol 5,8 g dimasukkan ke dalam labu leher 250 mL dan ditambahkan EGDMA pada masing-masing labu leher tiga dengan variasi berat 2, 6, dan 12% (persen berat terhadap eugenol), kemudian ditambahkan 1,0 mL $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ 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 Na_2SO_4 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. Analisis

H-NMR dan TG-DTA dilakukan ketika sudah diketahui polimer tersebut mempunyai transpor optimum. Serbuk halus polimer hasil sintesis disimpan dalam desikator.

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 yang telah dilengkapi dengan *magnetic stirrer*. Perbandingan co-EEGDMA 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. Tetrahidrofur (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.

Tabel 3. Komposisi komponen pembentuk membran PIM

Tipe membran	Senyawa pembawa (g)	PVC (g)	DBE (g)	Total (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

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-EEGDMA 6% 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-EEGDMA 6% 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 T₂₇, T₅₄ dan T₁₀₈ (berat total senyawa penyusun membran yaitu 0,27, 0,54 dan 1,08 g) yang sudah dicetak dan mengandung senyawa pembawa co-EEGDMA 6% 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 dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-vis pada panjang gelombang maksimum.

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-EEGDMA 6% 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).

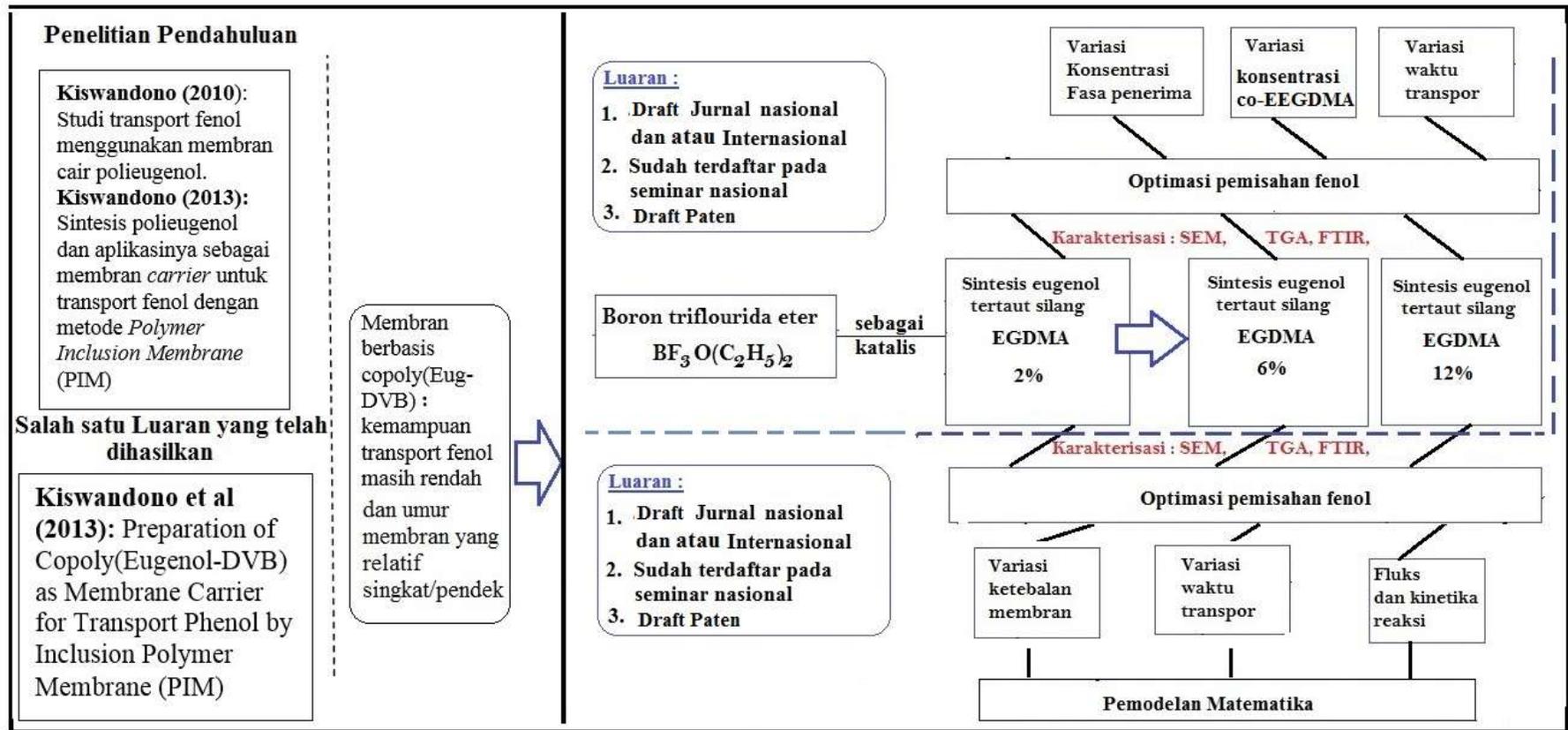
4.2.9 Transpor fenol pada kondisi optimum dengan masing-masing senyawa pembawa

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 co-EEGDMA 2, 6 dan 12%. 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 NH_4OH 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.



Gambar 4. Fishbone (peta jalan) penelitian pemisahan fenol berbasis *Polymer Inclusion Membrane* (PIM)

BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Modifikasi sintesis senyawa pembawa dalam rangka meningkatkan sisi aktif sangat diperlukan sehingga dengan demikian dapat meningkatkan kapabilitas senyawa pembawa. Penggunaan agen taut silang adalah alternatif untuk meningkatkan sisi aktif tersebut. Peningkatan sisi aktif pada penelitian ini dilakukan dengan cara kopolimerisasi menggunakan agen taut silang senyawa diena, yaitu EGDMA. EGDMA adalah agen taut silang yang dapat digunakan untuk memperpanjang rantai polimer dan menambah sisi aktif, sehingga diharapkan dapat memberikan hasil yang optimal.

4.1 Sintesis dan sifat fisiko-kimia co-EEGDMA

Senyawa pembawa co-EEGDMA dihasilkan dari polimerisasi 5,8 g eugenol dengan jumlah agen penaut silang 2, 6 dan 12% EGDMA (etilen glikol dimetakrilat) dari berat eugenol yang digunakan. Polimerisasi ini menggunakan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 1,0 mL. EGDMA 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 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, selanjutnya pada tahap propagasi ion karbokation berikatan dengan eugenol membentuk co-EEGDMA. Pembentukan kopolimer ini terjadi secara terus-menerus dan diakhiri dengan penambahan metanol pada tahap terminasi yang menghentikan pertumbuhan rantai polimer.

Hasil sintesis dari ketiganya tersebut berupa serbuk dengan warna yang hampir sama, yaitu coklat. Polimer hasil sintesis tersebut kemudian ditentukan rendemen, titik leleh dan kelarutannya pada kloroform (Tabel 4). 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 1 memperlihatkan bahwa, sintesis co-EEGDMA 6% memiliki rendemen yang tinggi dibandingkan co-EEGDMA yang lain. Tetapi, titik leleh tertinggi terdapat pada penambahan EGDMA 2%. Polieugenol hasil polimerisasi eugenol menjadi polieugenol yang dilakukan

oleh Kiswandono (2014) menghasilkan rendemen yang lebih kecil dan titik leleh yang lebih rendah.

Hal ini mengindikasikan bahwa proses polimerisasi dengan peanut silang EGDMA memberikan perpanjangan rantai dan kenaikan berat molekul. Puncaknya adalah pemakaian peanut silang EGDMA 2%. Agen peanut silang ini memberikan hasil yang optimal sehingga menumbuhkan perpanjangan rantai polimer dan jumlah sisi aktif –OH yang tinggi dibandingkan penambahan EGDMA 6% dan 12%. 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.

Tabel 4. Rendemen dan sifat fisiko-kimia serbuk co-EEGDMA

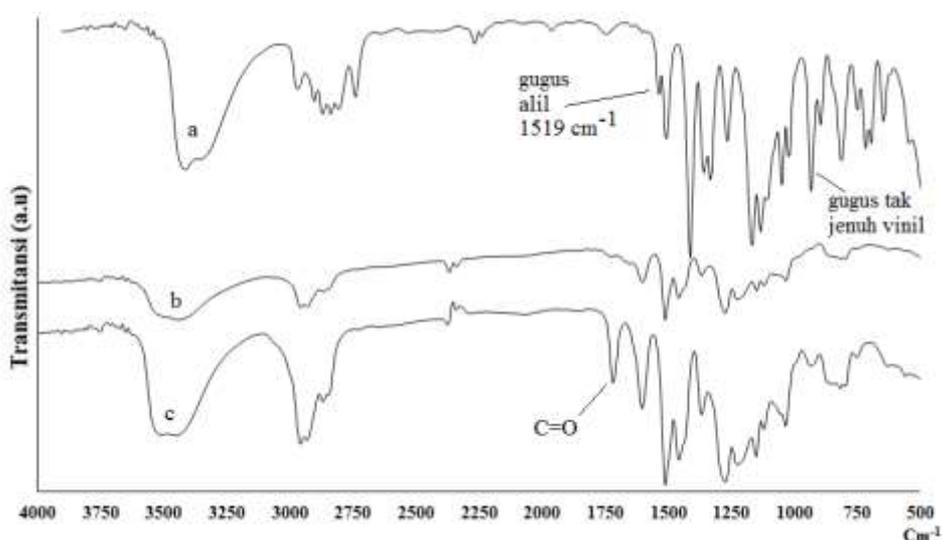
Agen taut silang		Rendemen (%)	Warna	Titik leleh (°C)	Kelarutan dalam kloroform
%	mol				
0*	0,0000	88,93	Coklat-orange	80,3 – 82,7	Larut
2	0,0006	94,97	Coklat	88,9 – 93,2	Larut
6	0,0018	95,03	Coklat	87,5 – 89,3	Larut
12	0,0035	96,86	Coklat	84,4 – 87,3	Larut

*) *Kiswandono, 2010*

4.2 Analisis FTIR co-EEGDMA

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. Hasil polimerisasi untuk co-EEGDMA 6% terlihat pada Gambar 5. Hasil spektra IR pada Gambar 5 tersebut menunjukkan perbandingan eugenol (Kiswandono et al., 2012), polieugenol (Kiswandono, 2014) dan Co-EEGDMA 6%, terlihat bahwa eugenol memiliki gugus yang khas yaitu senyawa aromatis tersubstitusi 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 $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ disebabkan karena sampelnya adalah berupa polimer (Pretsch *et al.*, 2000). Pita-pita pada daerah $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ 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 ($-\text{CH}_3$) yang ditunjukkan oleh pita serapan pada $1365,60\text{ cm}^{-1}$, dan adanya gugus metilen ($-\text{CH}_2$) ditunjukkan oleh serapan pada $1435,04\text{ cm}^{-1}$.

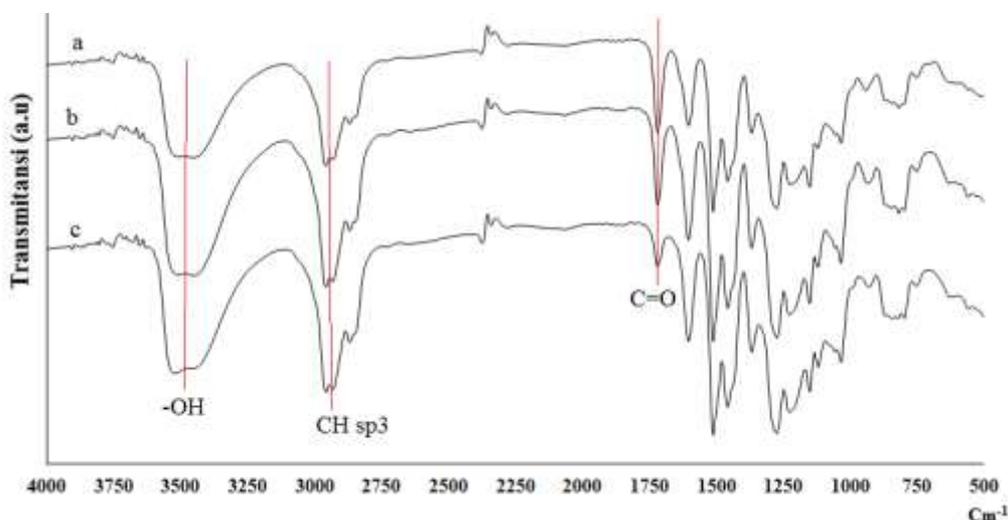


Gambar 5. Spektra IR dari (a) eugenol, (b) polieugenol dan (c) co-EEGDMA 6%

Perbedaan yang jelas dapat terlihat dengan membandingkan hasil IR eugenol dan co-EEGDMA yang terbentuk, yaitu hilangnya gugus alil $\text{C}=\text{C}$ ($1636,5\text{ cm}^{-1}$) dan vinil ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) ($995,27\text{ cm}^{-1}$). Bukti lain adalah hilangnya serapan-serapan pada daerah $1000 - 650\text{ cm}^{-1}$, hal ini menunjukkan telah terjadi reaksi adisi terhadap ikatan rangkap pada eugenol, artinya telah terjadi reaksi polimerisasi eugenol dan terbentuk co-EEGDMA. Timbulnya serapan $2931,8\text{ cm}^{-1}$ pada polimer hasil sintesis yang terbentuk menunjukkan adanya CH_3 . Adanya gugus $-\text{OH}$ ditunjukkan pada serapan $3510,42\text{ cm}^{-1}$ dan gugus $\text{C}=\text{C}$ aromatik pada benzena ditunjukkan pada serapan $1604,77\text{ cm}^{-1}$.

Spektra IR pada Gambar 5 juga memperlihatkan bahwa gugus $-\text{OH}$ pada spektra c, yakni co-EEGDMA 6% memiliki absorpsi yang kuat, hal ini mengindikasikan bahwa spektra senyawa c memiliki gugus $-\text{OH}$ yang lebih melimpah dibandingkan polieugenol (spektra b), hal ini terjadi dikarenakan efek gabungan dari absorpsi gugus $-\text{OH}$ akan menghasilkan suatu puncak yang bersifat medium atau kuat. Absorpsi yang kuat ini juga terjadi bukan hanya pada gugus $-\text{OH}$, melainkan hampir semua spektra pada co-EEGDMA

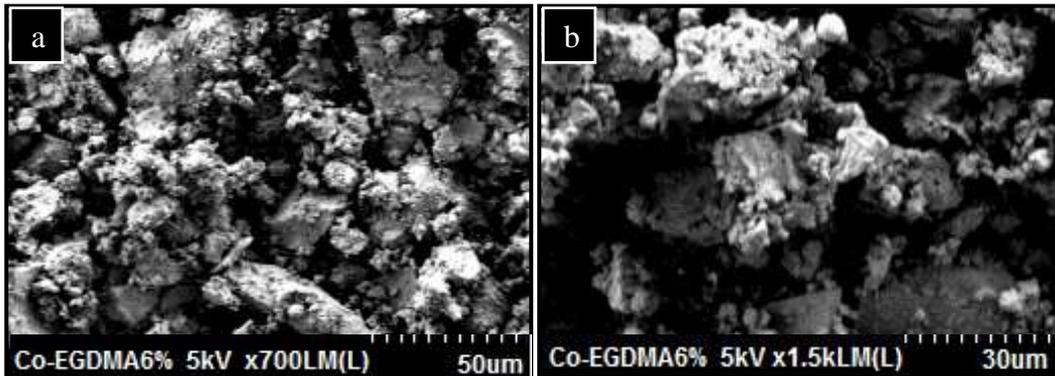
mempunyai absorpsi yang lebih kuat dibandingkan polieugenol, sehingga dapat disimpulkan bahwa kopolimerisasi telah berhasil.



Gambar 6. Spektra IR dari co-EEGDMA (a) 12% (b) 6% dan (c) 2%

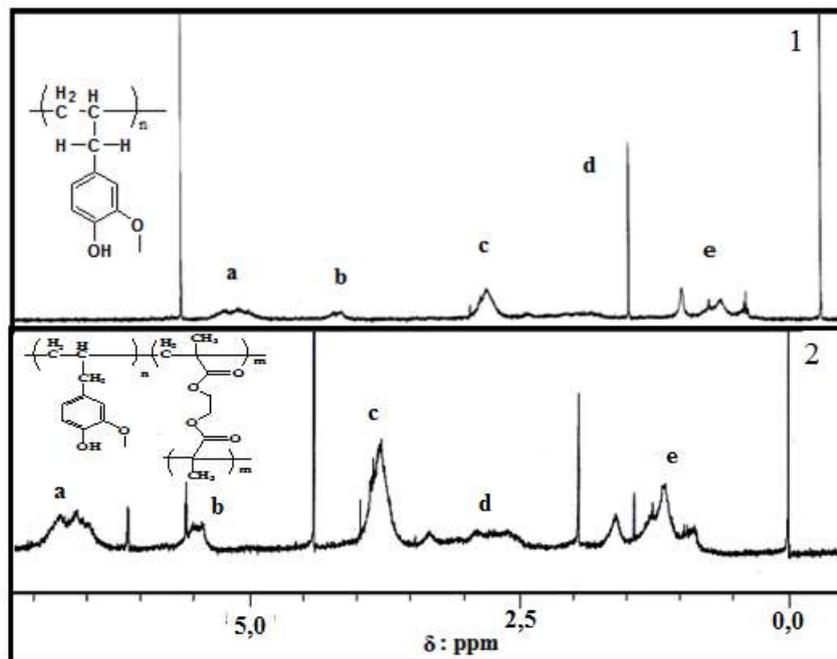
Gambar 6 merupakan spektra dari co-EEGDMA 12, 6, dan 2%. Spektra tersebut menunjukkan bahwa ketiga polimer tersebut mempunyai pola yang hampir sama, hal ini karena tidak ada gugus baru yang muncul atau hilang, sehingga gugus fungsi ketiganya tersebut dapat dikatakan sama, termasuk serapan pada 1750 cm⁻¹ yang merupakan serapan khas C=O pada co-EEGDMA, sedangkan pada polieugenol tidak memiliki serapan ini (Gambar 5b). Serapan spektra pada ketiga polimer tersebut mempunyai pola yang hampir sama, oleh karena itu perbedaan ketiganya dapat dilihat atau dibedakan berdasarkan luas area spektra dan rasio intensitas masing-masing serapan.

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). Morfologi serbuk co-EEGDMA 6% selanjutnya dianalisis menggunakan SEM seperti yang tersaji pada Gambar 7. Morfologi hasil SEM tersebut menunjukkan bahwa serbuk co-EEGDMA 6% memiliki pola morfologi yang hampir sama dan seragam, berbentuk bongkahan yang padat dan saling pisah satu dengan lainnya. Hasil SEM yang dilakukan oleh Kiswandono *et al.* (2014) terhadap senyawa turunan polieugenol lainnya, yaitu co-EDVB hasil polimerisasi antara eugenol dengan divinil benzene (DVB) juga menunjukkan hal yang sama, yakni pola morfologi yang hampir sama dan seragam.



Gambar 7. Morfologi hasil SEM dari serbuk co-EEGDMA 6% (a) 700x (b) 1500x

4.3 Analisis H-NMR Co-EEGDMA 6%



Gambar 8. Spektra $^1\text{H-NMR}$ (a) polieugenol (Kiswandono, 2014) dan (b) co-EEGDMA 6%

Analisis selanjutnya terhadap co-EEGDMA adalah analisis H-NMR menggunakan spektrometer H-NMR 400 MHz. Analisis spektra $^1\text{H-NMR}$ terhadap co-EEGDMA (Gambar 8) memberikan serapan pada beberapa daerah, yaitu pergeseran kimia pada 6,59 – 6,79 adalah proton 3H dari benzena, kemudian pergeseran 2H dari $-\text{CH}_2$ 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. Analisis 1H -NMR selengkapnya seperti terlihat pada Tabel 5. Berbeda pada spektra senyawa co-EDVB (Kiswando, 2014), yakni pada puncak d, pada spektra co-EEGDMA lebih jelas terlihat dibandingkan dengan spektra co-EDVB. Hal ini mengindikasikan bahwa rantai polimer kedua senyawa tersebut lebih terbuka. Spektra co-EEGDMA jika dibandingkan dengan spektra polieugenol (Gambar 5.7), Kiswando, 2014) terlihat bahwa ada peningkatan luas puncak-OH, dan puncak benzena serta puncak dari metoksi (puncak a, b dan c) secara signifikan.

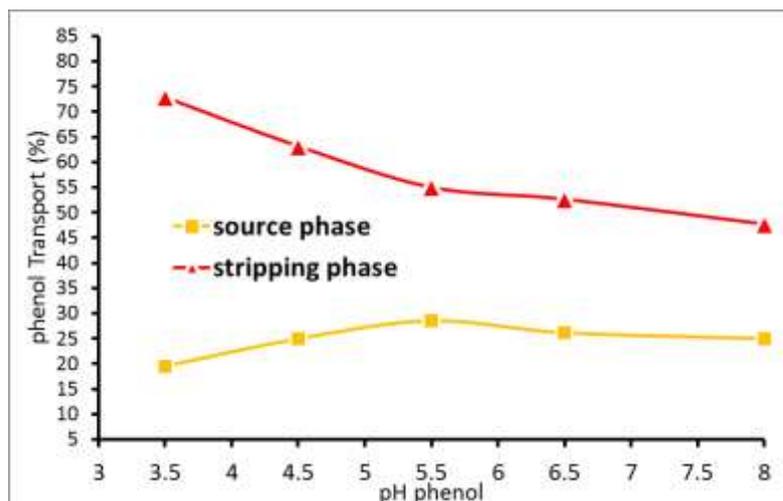
Tabel 5. Analisis spektra 1H -NMR co-EEGDMA 6%

Puncak	Pergeseran kimia δ (ppm)	Kenampakan	Jumlah dan kedudukan atom H
A	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 $-CH_3$

4.4 Transpor Fenol menggunakan Polimer Hasil Sintesis

Efek pH fasa sumber

Salah satu faktor yang dapat mendorong adanya difusi terhadap membran adalah perbedaan konsentrasi proton antara fasa sumber dan fasa penerima. Pada penelitian ini, pH fenol sebagai fasa sumber berpengaruh terhadap kemampuan transpor. Pada fasa sumber memiliki konsentrasi proton lebih besar dibandingkan pada fasa penerima. Gambar 9 menunjukkan adanya pengaruh variasi pH terhadap transpor fenol selama 24 jam. Pada gambar tersebut terlihat jelas bahwa pH fasa sumber secara signifikan berpengaruh terhadap efisiensi proses transport fenol. Efisiensi menurun dengan meningkatnya pH sumber di atas pH 5,5. Hasil penelitian menunjukkan, bahwa transport fenol optimum sebesar 28,6% pada pH fasa sumber 5,5 (Tabel 6). Hal ini disebabkan karena fenol pada pH 5,5 berada dalam bentuk molekular sehingga memungkinkan terjadinya ikatan hidrogen lebih banyak daripada fasa ion fenolat. Selain itu, pada keadaan pH asam, daya dorong yang diakibatkan perbedaan pH pada fasa sumber dan penerima sangat besar, sehingga proses transpor fenol semakin meningkat. Selain itu bahwa pada suasana asam merupakan keadaan yang tepat untuk menjaga agar fenol tetap dalam bentuk molekulnya. (7,19).



Gambar 9. Pengaruh variasi pH terhadap transpor fenol

Jika keasaman dinaikkan maka Cp akan naik, akan tetapi pada penelitian ini, ketika pH fenol dibawah 5,5 didapatkan %Cp menjadi lebih kecil dibandingkan %Cp pada pH 5,5. Hal ini disebabkan karena jumlah proton pada sumber yang terlalu pekat menyebabkan molekul fenol terhalangi oleh proton bebas yang lebih cenderung tertransport ke arah fasa penerima yang bersifat basa. Sebaliknya, pada pH yang lebih tinggi maka fenol akan cenderung menjadi ion fenolat dan lebih cenderung tersolvasi oleh air, sehingga interaksi antar -OH pada fenol dan co-EEGDMA akan berkurang.

Tabel 6. Pengaruh pH fasa sumber.

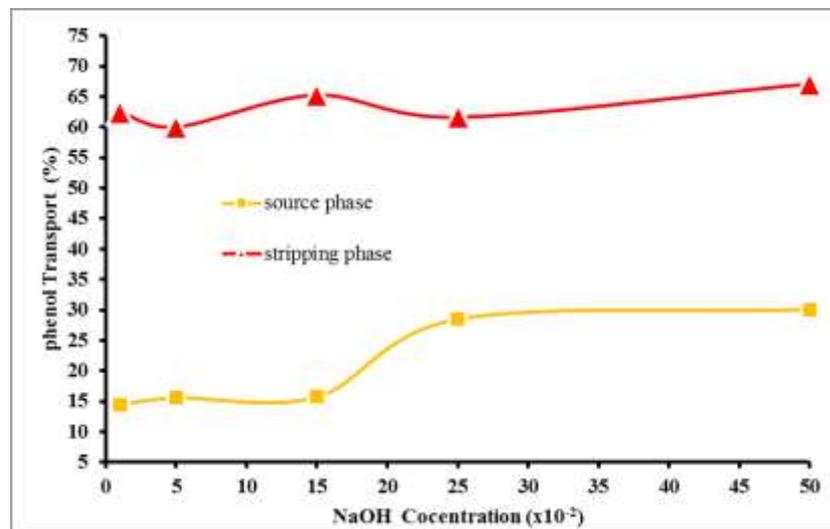
pH	%Cs	%Cp	%Cm
3,5	72,9	19,6	7,6
4,5	63,2	25,0	11,8
5,5	55,0	28,6	16,4
6,5	52,7	26,2	21,2
8	47,7	25,0	27,3

%Cp merupakan persentase konsentrasi fenol yang telah tertransport ke fasa penerima, %Cs merupakan persentase konsentrasi fenol yang masih tersisa pada fasa sumber dan %Cm merupakan persentase konsentrasi fenol yang ada pada fasa membran

Selanjutnya, pH sumber dijaga pada pH 5,5 untuk menjaga keberadaan fenol sebagai molekul yang sangat diperlukan dalam transport ini. Hal ini menarik untuk diperhatikan bahwa molekul fenol yang ada pada larutan fasa sumber yang larut dalam fasa organik membran. Correia dan Carvalho (2033) melaporkan recovery fenol dari efluen resin fenolik tumbuhan dengan membran cair emulsi (ELM) pada pH 4,6.

Efek Konsentrasi NaOH

Variabel penting yang harus diperhatikan adalah konsentrasi fasa penerima. Transpor fenol pada variasi konsentrasi fasa penerima ini dilakukan pada pH fenol pH 5,5 dengan waktu 24 jam. Konsentrasi NaOH mempengaruhi transpor fenol (Gambar 10), yaitu semakin meningkatnya konsentrasi NaOH, maka transpor fenol semakin besar. Transpor fenol pada konsentrasi NaOH 0,01 mencapai 14.5 % dan terus naik secara bertahap sampai mencapai kondisi optimum, pada konsentrasi NaOH 0,25 M, yaitu 28.5%. Selanjutnya, ketika konsentrasi NaOH meningkat sampai 0.5 M, persentase fenol yang tertransport ke fasa penerima meningkat menjadi 30.1% (Tabel 7). Kondisi optimum pada 0,5 M ini dikarenakan pada konsentrasi tersebut lebih pekat dan memiliki sifat basa yang kuat sehingga proses pelepasan ion fenolat pada antar muka fasa membran lebih cepat. Perilaku yg sama diamati oleh Venkateswaran dan Palanivelu [2] untuk transport fenol pada SLM menggunakan minyak sawit sebagai membran cair dan Wang dan Hu [35] meneliti transport fenol dengan garam trioktilamin sulfat pada system SLM. Oleh karena itu, konsentrasi NaOH 0,2 M sebagai agen stripping dapat mencegah transport balik fenol seluruhnya membentuk natrium fenolat.



Gambar 10. Pengaruh variasi konsentrasi fasa penerima terhadap transpor fenol

Tabel 7. Pengaruh konsentrasi NaOH fasa penerima

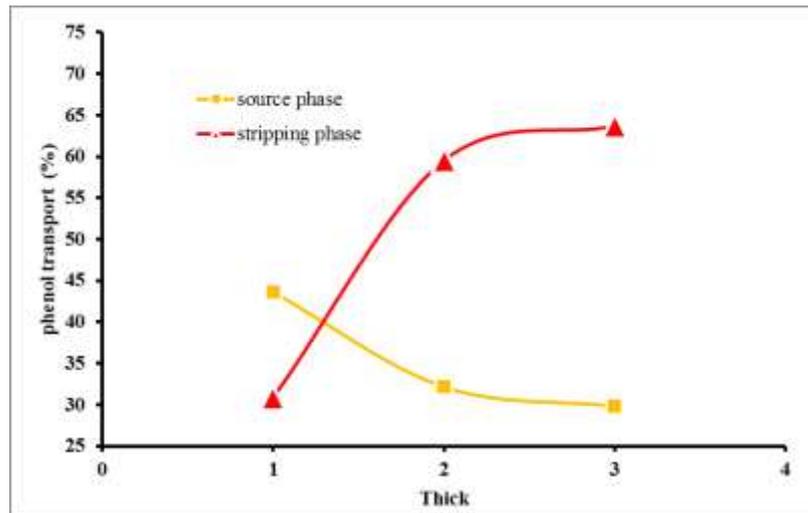
[NaOH] x 10 ⁻²	%Cs	%Cp	%Cm
1	62.4	14.5	23.1
5	60.0	15.6	24.4
15	65.3	15.7	19.0
25	61.6	28.5	9.9
50	67.1	30.1	2.8

%Cp merupakan persentase konsentrasi fenol yang telah tertransport ke fasa penerima, %Cs merupakan persentase konsentrasi fenol yang masih tersisa pada fasa sumber dan %Cm merupakan persentase konsentrasi fenol yang ada pada fasa membran

Efek ketebalan membran

Variasi berat komponen-komponen pembentuk membran menyebabkan ketebalan membran menjadi bervariasi, hal ini disebabkan karena pemakaian cetakan membran yang sama pada saat proses pencetakan PIM. Membran dengan berat komponen 0,27 g, 0,54 g dan 1,08 g memiliki ketebalan berturut-turut 0,25 mm, 0,35 mm dan 0,86 mm. Transport fenol pada variasi ketebalan membran ini dilakukan pada pH optimum fenol (pH 5,5) dan konsentrasi pelutur optimum (0,5 M). Hasil penelitian menunjukkan bahwa ketebalan membrane mempengaruhi persen transport. Pada Gambar 11 menunjukkan bahwa membran dengan ketebalan 0,86 mm (membran paling tebal) menghasilkan %Cp 29,8%, sedangkan membran 0,25 mm (Membran paling tipis) memiliki %Cp sebesar 43,6% (Tabel 8). Hal ini disebabkan karena sisi aktif yang dimiliki oleh membrane 0,86 mm maupun membrane 0,35 mm terlalu banyak, sehingga sisi aktif saling menutupi, akibatnya interaksi sisi aktif fenol dan membrane carrier menjadi tidak efektif.

Pada sisi lain, membran 0,25 mm memiliki *plastisizer* (DBE) yang lebih sedikit dibandingkan membran 0,35 mm maupun membran 0,86 mm. *Plastisizer* pada membran berfungsi untuk membentuk atau memadatkan membran, dan berperan dalam viskositas membrane, semakin sedikit *plastisizer* yang digunakan akan menurunkan viskositas dari membrane (5,10). Membran 0,35 mm maupun 0,86 mm memiliki transport yang lebih kecil dibandingkan membrane 0,25, hal ini terjadi dimungkinkan interaksi antara fenol dengan membrane *carrier* pada membrane 0,35 mm dan 0,85 mm terhalang oleh *plastisizer*.



Gambar 11. Pengaruh ketebalan membrane terhadap transpor fenol

Tabel 8. Pengaruh ketebalan membran

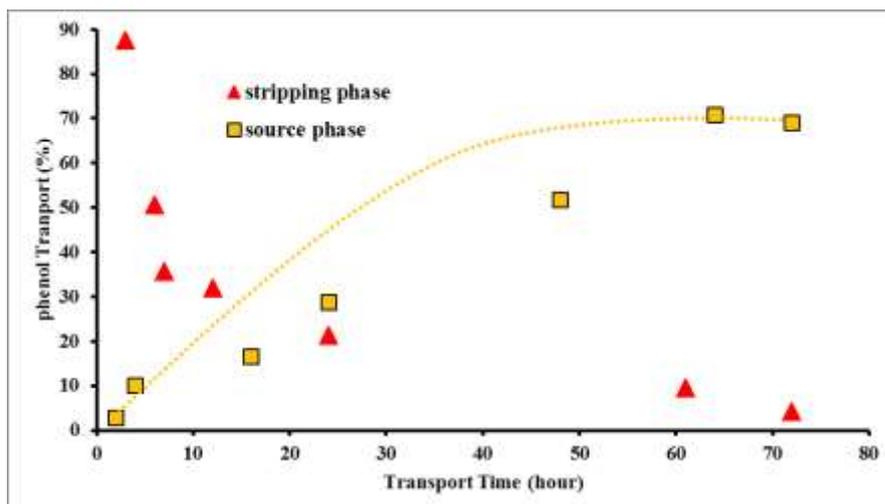
Ketebalan	%Cs	%Cp	%Cm
Tipis (0,27)	30.9	43.6	25.5
Normal (0,54)	59.5	32.2	8.3
Tebal (1,08)	63.7	29.8	6.5

%Cp merupakan persentase konsentrasi fenol yang telah tertranspor ke fasa penerima, %Cs merupakan persentase konsentrasi fenol yang masih tersisa pada fasa sumber dan %Cm merupakan persentase konsentrasi fenol yang ada pada fasa membran

Efek waktu transpor

Waktu transpor fenol merupakan variable yang penting karena variasi waktu transpor dapat memberikan informasi tentang transfer massa, kinetika reaksi, permeabilitas dan fluks suatu membran. Untuk mengetahui pengaruh waktu transport, pada penelitian ini dilakukan transpor dengan variasi waktu selama 6, 10, 24, 48 dan 72 jam. Transpor fenol pada variasi waktu ini dilakukan pada pH fenol optimum (pH 5,5), konsentrasi NaOH optimum (0,5 M) dan ketebalan membran 0,25 mm (berat membran 0,27 g).

Hasil penelitian (Gambar 12 dan Tabel 9) menunjukkan bahwa konsentrasi fenol akan bertambah seiring dengan bertambahnya waktu transpor. Hal ini disebabkan karena semakin lama waktu transpor, maka semakin lama pula waktu kontak antara fenol, membran dan NaOH, sehingga interaksi antara fenol dan membran semakin lama, interaksi ini seiring dengan semakin cepatnya pelepasan ion fenolat ke fasa penerima.



Gambar 12. Pengaruh waktu kontak terhadap transpor fenol

Tabel 9. Pengaruh waktu transpor

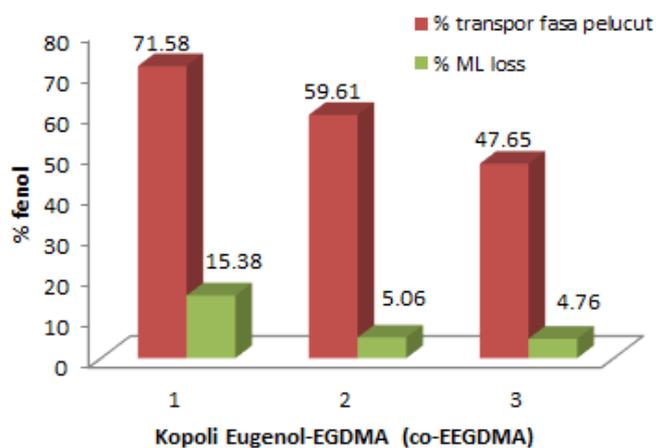
Waktu	FS	FP	FM
0		0	
2	87.5	2.9	9.5
4	50.7	10.2	39.1
16	35.6	16.6	47.8
24	32.0	28.9	39.1
48	21.4	51.8	26.8
64	9.6	70.8	19.6
72	4.3	69.1	26.6

%C_p merupakan persentase konsentrasi fenol yang telah tertransport ke fasa penerima, %C_s merupakan persentase konsentrasi fenol yang masih tersisa pada fasa sumber dan %C_m merupakan persentase konsentrasi fenol yang ada pada fasa membrane

4.4 Uji Kemampuan senyawa pembawa untuk transpor fenol

Kemampuan senyawa pembawa pada membran PIM dilakukan untuk mengetahui ketahanan membran dalam penggunaan secara berulang. Pengujian ketahanan membran PIM ini dilakukan dengan pemakaian berulang sekali, dua kali dan tiga kali. Hasilnya seperti yang terlihat pada Gambar 13 untuk persentase kemampuan transpor fenol. Pada Gambar 5.83 terlihat bahwa presentase fenol tertransport 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 13). Hilangnya komponen penyusun membran ini mengakibatkan berkurangnya sisi aktif pada membran sehingga interaksi $\pi -$

π dan ikatan hidrogen yang terbentuk antara fenol dan senyawa pembawa berkurang akhirnya transpor fenol untuk ulangan kedua maupun ketiga menurun.

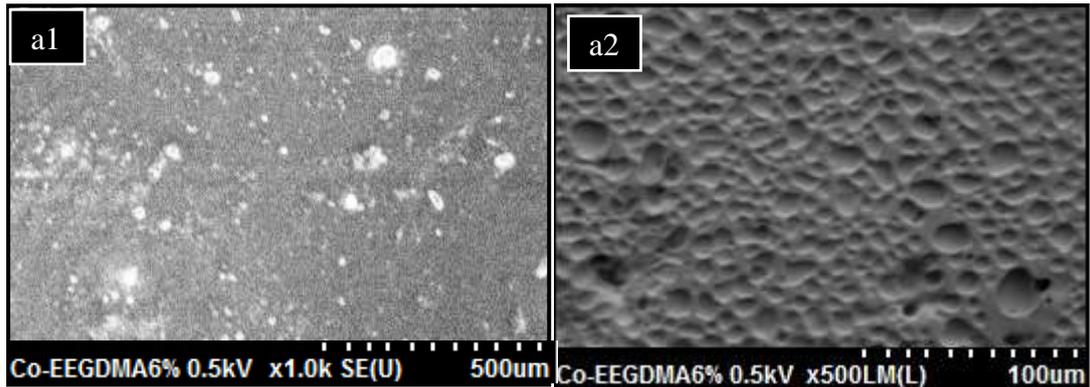


Gambar 13. Kemampuan transpor fenol dengan pemakaian membran PIM berulang

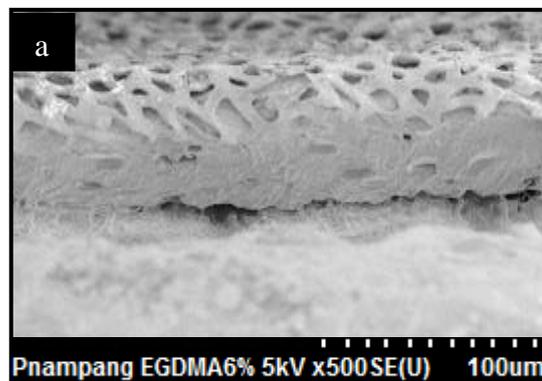
Gambar 13 juga memperlihatkan bahwa persentase membran yang hilang secara mandiri mengalami penurunan dengan bertambahnya jumlah pemakaian berulang membran. Persentase membran yang hilang diperoleh dengan membandingkan berat membran setelah pemakaian terhadap berat awal. Penurunan persentase membran 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.

Karakterisasi membran PIM

Karakterisasi membran dilakukan dengan menggunakan SEM. Membran PIM yang digunakan adalah co-EEGDMA 6% sebelum dan setelah transpor. Gambar 14 dan 15 merupakan foto SEM membrane co-EEGDMA 6%. Pada Gambar 15 memberikan informasi tentang penampang, sedangkan Gambar 14a1 merupakan hasil SEM bagian membran sebelum transpor dan Gambar 14a2 merupakan hasil SEM bagian membran setelah transport 24 jam. Dalam gambar tersebut dapat dilihat bahwa membran *carrier* menutupi hampir semua pori-pori membrane, membran terlihat lebih lembut dibandingkan membran setelah transpor (Gambar 14).



Gambar 14. Morfologi hasil SEM dari membran (a1) Co-EEGDMA 6% sebelum transpor (a2) setelah transpor 24 jam



Gambar 15. Morfologi hasil SEM dari penampang membran setelah transpor (a) Co-EEGDMA 6%

Proses transpor fenol diawali dengan difusi fenol pada fasa sumber melewati 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 membran-penerima, akhirnya fenol terdifusi kembali di fasa penerima sehingga tidak dapat dihindari akan terdapatnya komponen membran yang hilang. Ketahanan dan kekuatan membran dapat diidentikkan dengan kesanggupan membran tersebut untuk menahan kebocoran dan kesanggupan membran tersebut untuk dapat digunakan secara berulang, kemudian kekuatan 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

BAB 5. KESIMPULAN

Pada penelitian ini, sintesis kopoli(eugenol-EGDMA), co-EEGDMA telah berhasil dibuat. Co-EEGDMA dapat digunakan sebagai *membrane carrier* untuk transpor fenol dengan metode PIM. Keberhasilan sintesis didukung dengan hasil spektra IR, SEM, TG-DTA dan H-NMR. Co-EEGDMA 2% memiliki titik leleh yang lebih tinggi dibandingkan co-EEGDMA 6% dan 12%. Ketiga senyawa hasil sintesis tersebut mempunyai rendemen yang berlainan tetapi semuanya larut dalam kloroform. Berdasarkan hasil uji kemampuan, senyawa pembawa co-EEGDMA 6% mempunyai kemampuan untuk transpor fenol secara berulang, walaupun ada kehilangan beberapa komponen penyusun membrane pada saat proses transpor berlangsung. Kemampuan membran tranpor tertinggi pada co-EEGDMA 6% dengan kondisi penelitian pH fenol (fase sumber) 5,5, konsentrasi NaOH (fase stripping) 0,5 M, ketebalan membran PIM sebesar 0,25 mm dan waktu transportasi fenol 64 jam. Kondisi ini mampu mengangkut fenol sebanyak 70,8%.

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
- Alva, V.A., and 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.
- 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.
- Desrosiers, K., Ingraham, W., and Mate, V.A., 2006, TiO₂ Photocatalysis for Organics, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 4(1), 19-25.
- Feraz, H.C., Duarte, L.T., Alves, M.D., Habert, A.C., and Borges, C.P., 2007, Recent Achievements in Facilitated Transport Membrane For Separation Processes, *Braz. J. Chem. Eng.*, 24(1).
- 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.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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*, Vol. 12(2), 105-112.
- 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*, Vol. 13(3), 254-261
- 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*, Vol. 2(2), 57-68
- Molva, M., 2004, *Removal of Phenol from Industrial Wastewaters Using Lignitic Coals*, Thesis, Izmir Institute of Technology Izmir, Turkey.
- Mozhdehvari, H., Tabatabaei, S.M., and Tajkhalili, A., 2009, Catalytic Ozonation of Phenol Occurring in Power Plants Oily, *Waste Water 24th International Power System Conference*.
- Mortaheb, H.R., Amini, M.H., Sadeghian, F., Mokhtarani, B., and Daneshyar, H., 2008, Study on a New Surfactant for Removal of Phenol from Wastewater by Emulsion Liquid Membrane. *J. Hazard.Mater.*, 160, 582–588.
- 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.
- Park, Y., Skelland, A.H.P., Forney, L.J., and Kim, J.H., 2006, Removal of Phenol and Substituted Phenols by Newly Developed Emulsion Liquid Membrane Process, *Water Res.*, 40, 1763–1772.
- Setyowati, L., 1998, *Pengaruh Penambahan Divinil Benzena-(DVB) pada Kopolimerisasi Kationik Eugenol-DVB dan Sifat Pertukaran Kation Kopoligaramnya*, Tesis, Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- 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.
- Stanisavljević, M., and Nidic, L., 2004, Removal Of Phenol from Industrial Wastewaters by Horseradish (*Cochlearia armoracia* L) Peroxidase, *Working and Living Environmental Protection* 2(4), 345 – 349.
- Sun, H., Hankins, N.P., Azzopardi, B.J., Hilal, N., and 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
- Mozhdehvari, H., Tabatabaei, S.M., and Tajkhalili, A., 2009, Catalytic Ozonation of Phenol Occurring in Power Plants Oily, *Waste Water 24th International Power System Conference*.

- 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: Effect of Base Polymer and IL Concentration on 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.*, 131, 146 – 152.
- Zhu, G., Wang, P., Qi, P., dan Gao, C., 2014, Adsorption and Desorption Properties of Li⁺ on PVC-H_{1.6}Mn_{1.6}O₄ Lithium Ion-Sieve Membrane, *Chem. Eng. J.*, 235, 340 – 348