

# POLIEUGENOL SEBAGAI SENYAWA PEMBAWA UNTUK TRANSPOR FENOL MENGGUNAKAN METODE POLYMER INCLUSION MEMBRANE (PIM)

Agung Abadi Kirwandono<sup>1</sup>, Dwi Siswanta<sup>2</sup>, Eri Kartika Sari<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Fakultas Kesehatan Masyarakat, Prima University, Medan, Indonesia

<sup>2</sup>Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, Yogyakarta, Indonesia, 55281

<sup>3</sup>Akademi Analisis Farmasi Al-Islam Yogyakarta

<sup>1</sup>Email : [neu\\_shild@yahoo.com](mailto:neu_shild@yahoo.com)

## ABSTRACT

### *Polieugenol as Carrier Substances for Transport of Phenol Using the Method of Polymer Inclusions Membrane (PIM)*

*Separation of phenol from waste liquid with liquid membrane technology method of PIM (Polymer Inclusions Membrane) had been done. Study was also on synthesized polieugenol as compound carrier (carrier) then printed along with DBE and PVC as PIM membrane for the transport of phenol using the PIM method. The resulting of Polieugenol were characterized by H-NMR, FT-IR, TG-DTA and SEM. While the evaluation of membrane polieugenol has been done by analyzing the use of Universal Testing Machine for tensile strength and the number of missing components during the process of transport loss component (ML). Lastly, to know the physical differences of the membrane of PIM, the membrane before and after transport were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM) and Fourier Transform Infra-Red (FTIR). The research results obtained the figured polieugenol brownish yellow color with a weight of 4,7005 g (50,74% yield) of the synthesis which had been done. Based on the results of the characterization of polieugenol with H-NMR, FT-IR, TG-DTA and SEM, obtained the information that there had been the polymerization reaction of eugenol formed polieugenol. Test of phenol with membrane transport of polieugenol indicated that membrane transport capable PIM phenol with average number of 46%. Results of the characterization of a PIM membrane with SEM, Universal Testing Machine and FTIR, indicating the occurrence of PIM membrane morphology changes once used for transport of phenol due to missing of species of membrane during transport process.*

*Keywords : Synthesis, Characterization, Membrane Polieugenol, Phenol, Polymer Inclusions Membrane (PIM).*

## ABSTRAK

Pemisahan fenol dari limbah cair dengan teknologi membran cair metode PIM (*Polymer Inclusion Membrane*) telah dilakukan. Pada penelitian ini disintesis polieugenol sebagai senyawa pembawa (*carrier*) kemudian dicetak bersama dengan DBE dan PVC sebagai membran PIM untuk transpor fenol menggunakan metode PIM. Polieugenol yang dihasilkan dikarakterisasi dengan H-NMR, FT-IR, TG-DTA dan SEM. Sementara evaluasi terhadap membran polieugenol dilakukan dengan menganalisis menggunakan *Universal Testing Machine* untuk mengetahui kuat tarik (*tensile strength*) dan jumlah komponen yang hilang *ML loss* selama proses transpor. Terakhir, untuk mengetahui perbedaan fisik membran PIM, maka membran sebelum dan sesudah transpor dikarakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Dari penelitian ini diperoleh hasil berupa serbuk polieugenol berwarna kuning kecoklatan dengan berat 4,7005 g (rendemen 50,74%) dari sintesis yang telah dilakukan. Berdasarkan hasil karakterisasi polieugenol dengan H-NMR, FT-IR, TG-DTA dan SEM, diperoleh informasi bahwa telah terjadi reaksi polimerisasi eugenol membentuk polieugenol. Uji transpor fenol dengan membran polieugenol menunjukkan bahwa membran PIM mampu mentranspor fenol dengan jumlah rata-rata 46%. Hasil karakterisasi terhadap membran PIM dengan SEM, *Universal Testing Machine* dan FTIR, menunjukkan terjadinya perubahan morfologi membran PIM setelah digunakan untuk mentranspor fenol karena adanya spesies membran yang hilang selama proses transpor.

*Keywords : Sintesis, Karakterisasi, Membran Polieugenol, Fenol, Polymer Inclusion Membrane (PIM)*

## PENDAHULUAN

Perkembangan teknologi industri yang ditujukan untuk kesejahteraan manusia ternyata tidak selalu memberikan dampak yang positif, khususnya bagi lingkungan hidup. Hal ini disebabkan karena sebagian besar bahan – bahan yang digunakan dalam proses industri termasuk dalam bahan beracun berbahaya. Sisa bahan baku yang tidak digunakan pada akhirnya menghasilkan limbah beracun berbahaya yang kemudian dibuang ke lingkungan perairan sekitar. Salah satu limbah beracun berbahaya yang dihasilkan dari suatu industri adalah fenol, karena beracun dan bersifat korosif terhadap kulit serta karsinogenik, oleh karena itu fenol digolongkan sebagai bahan beracun dan berbahaya (B3). US EPA mengategorikan fenol dalam daftar prioritas senyawa toksik pencemar daerah perairan (Mortahebet *et al.* 2008).

Limbah senyawa fenol dihasilkan dari limbah cair industri mikroelektronik, industri minyak dan gas, tekstil, kertas, otomotif, pabrik bahan kimia, kayu lapis, farmasi, cat, tekstil, keramik, plastik, dan sebagainya. Senyawa fenol dapat menimbulkan efek kronik bagi organisme dan menyebabkan kematian pada ikan pada konsentrasi yang sangat rendah, yakni 5 – 25 mg/L. (Alva dan Peyton, 2003). Fenol dapat mengalami bioakumulasi dan biomagnifikasi oleh organisme perairan (akuatik), fenol dapat masuk ke dalam tubuh melalui air minum dan makanan yang berasal dari organisme akuatik.

Disamping kerugian yang ditimbulkan, fenol merupakan senyawa yang memiliki banyak kegunaan, misalnya sebagai bahan perekat kayu lapis, bahan anestetika oral dan obat-obatan, sehingga pemulihan fenol dari air limbah merupakan hal yang menarik. Proses penanggulangan dan penanganan limbah industri dalam bentuk senyawa organik fenol menjadi bagian yang sangat penting untuk melindungi dan melestarikan lingkungan, karena limbah yang timbul dapat mengakibatkan pencemaran apabila dibuang begitu saja sebelum mengalami pengolahan.

Fenol dapat dihilangkan dengan beberapa teknik, di antaranya adalah adsorpsi. Meval (2004) telah memisahkan fenol dari air limbah menggunakan batubara muda (*lignitic coals*) dengan rendemen 43% - 60%. Moraitopoulos (2009) juga telah memisahkan fenol menggunakan karbon aktif, tetapi teknik tersebut umumnya tidak ekonomis karena membutuhkan bahan serta energi yang besar (Sun *et al.* 2007).

Cara lain memisahkan fenol adalah dengan membran cair. Teknologi membran telah berkembang dengan pesat dalam beberapa dekade terakhir ini karena memiliki berbagai keunggulan baik secara teknik maupun secara ekonomi, sehingga sering kali digunakan dalam proses – proses pemisahan maupun pemurnian baik untuk skala industri maupun penelitian di laboratorium. Keunggulan tersebut dikarenakan dalam pemisahan dengan membran tidak membutuhkan zat kimia tambahan dan juga kebutuhan energinya sangat minimum, sederhana, praktis dan mudah dilakukan.

Drapala *et al.* (2001) menggunakan membran cair untuk ekstraksi peptida, Titus *et al.* (2005) untuk Ekstraksi 17 $\beta$ -estradiol dari ginjal, susu, dan urin. Membran cair yang dipakai dalam penelitian Garcia *et al.* (1983), Cichy & Szymanowski (2002) dapat memisahkan senyawa fenol dengan metode SLM menggunakan campuran kerosin dan *cyonax* 923 sedangkan hasil eksperimen Kusumastuti (2007) menunjukkan bahwa lebih dari 90% fenol dapat dipulihkan dari air limbah dengan menggunakan membran cair emulsi.

Sistem transpor melalui membran cair organik dapat digunakan untuk memisahkan senyawa organik yang sulit dicapai dengan metode lain dan untuk pengayaan atau pengambilan ulang. Transpor fenol melalui membran cair memainkan peranan yang penting di dalam menirukan fungsi membran biologi dan teknologi pemisahan, karena metode ini mempunyai selektivitas dan efisiensi yang tinggi, mengurangi penggunaan jumlah pelarut dan pemisahan sejumlah ion dapat

dilakukan secara kontinyu dalam satu unit operasi. Ada beberapa jenis teknik LM yang telah dikembangkan yaitu membran cair ruah (*bulk liquid membrane*, BLM), membran cair berpendukung (*supported liquid membrane*, SLM) dan membran cair berisi (*contained liquid membrane*, CLM) (Nghiem *et al.*, 2006). Metode SLM masih diragukan tingkat kestabilannya terhadap kebocoran molekul *carrier* saat proses transpor. Beberapa peneliti telah menemukan bentuk modifikasi SLM yang dianggap mampu meningkatkan kestabilan SLM, yaitu dengan metode PIM (*Polymer Inclusion Membrane*). PIM terdiri dari polimer *support*, molekul *carrier* dan *plasticizer*.

Eugenol merupakan salah satu komponen kimia yang terdapat dalam minyak daun cengkeh. Eugenol dalam daun cengkeh ini dapat digunakan sebagai bahan awal sintesis suatu senyawa karena mengandung tiga gugus fungsional yaitu gugus alil, eter, dan fenol (Anwar, 1994), oleh karena itu eugenol dapat dipolimerisasi menjadi polieugenol. Membran PIM dibuat menggunakan larutan yang mengandung molekul *carrier* atau ekstrak, *plasticizer* dan polimer dasar seperti selulosatriasetat (CTA) atau polivinilklorida (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).

Metode PIM memiliki kelebihan dibanding SLM dalam hal kestabilan dan dapat mengimbangi SLM dengan membuat membran yang tipis sehingga koefisien difusi menjadi rendah. Berbeda dengan SLM, kehilangan molekul *carrier* saat proses ekstraksi pada PIM dapat diabaikan (Tayeb *et al.*, 2005). Keunggulan dari metode PIM adalah mudah dalam sistem operasinya, dapat meminimalkan penggunaan bahan kimia, komposisi membran yang fleksibel dan selektif sebanding dengan pemisahan yang efisien (Nghiem *et al.*, 2006).

Berdasarkan uraian tersebut, maka dalam penelitian ini akan disintesis polieugenol sebagai senyawa pembawa

(*carrier*) kemudian dicetak bersama dengan DBE dan PVC sebagai membran PIM untuk transpor fenol menggunakan metode PIM. Evaluasi terhadap membran polieugenol dilakukan analisis kuat tarik membran (*tensile strength*) menggunakan *Universal Testing Machine* dan jumlah komponen yang hilang *ML loss* selama proses transpor. Terakhir, untuk mengetahui perbedaan fisik membran PIM, maka membran sebelum dan sesudah transpor dikarakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR).

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Bahan – bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah bahan kimia kualitas *pure analysis* produksi *Merck* yaitu fenol, kloroform, dibenzileter (DBE), polivinilklorida (PVC), tetrahidrofuran (THF), NaOH, HCl, 4-aminoantipirin,  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $NH_4OH$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $KH_2PO_4$ , metanol, akuades (Laboratorium Kimia Analitik UGM) dan pH indikator.

### Alat

Alat – alat yang digunakan pada penelitian ini adalah satu rangkaian alat transpor fenol berupa *chamber* dan pengaduk magnet, corong pisah, alat penunjang berupa alat – alat gelas dan plastik, pH meter (HM-30R), neraca analitik (Mettler Toledo AB54-S), spektrofotometer UV-Vis (772 Spectrophotometer), spektrofotometer infra merah (Thermo Nicolet Avatar 360), H-NMR, *Universal Testing Machine* (Zwick/Z0,5) dan *Analytical Scanning Electron Microscope* (Hitachi SU8000) dan Spektrometer infra merah (FTIR, Shimadzu Prestige-21).

### Prosedur

#### Sintesis Polieugenol

Prosedur sintesis mengikuti prosedur yang telah dilakukan oleh

Kiswandono, dkk., (2012). Memasukkan 5,8 g eugenol ke dalam labu leher tiga kapasitas 125 mL, kemudian ditambahkan 0,25 mL  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  sebagai katalis. Penambahan katalis ini dilakukan setiap 1,5 jam sekali sampai 4 kali penambahan sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Adanya reaksi ditandai dengan perubahan warna larutan menjadi merah. Pada penambahan katalis terakhir, reaksi polimerisasi dilanjutkan hingga satu malam dan dihentikan dengan menambahkan 1 mL metanol. Gel yang terbentuk dilarutkan dalam eter kemudian dipindahkan dalam corong pisah kemudian dicuci berkali-kali dengan aquades hingga pH netral. Lapisan organik dipindahkan ke dalam labu erlenmeyer kapasitas 50 mL dan ditambah  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidrat kemudian didekantasi. Pelarutnya diuapkan dengan labu penguap putar pada suhu  $40^\circ\text{C}$  dan residu disimpan dalam desikator. Padatan atau polimer yang terbentuk ditimbang dan polimer dikarakterisasi dengan FT-IR, SEM dan  $^1\text{H}$  NMR.

#### Pencetakan membran

Sebanyak 0,0270 g polieugenol, 0,0864 g PVC dan 0,1566 g DBE dilarutkan dengan 10 mL pelarut tetrahidrofuran (THF) dan diaduk dalam cetakan membran. Setelah semua bahan tercampur secara homogen, membran didiamkan selama 48 jam hingga kering. Kekuatan membran diuji menggunakan *tensile strenght* dan karakterisasi membran dilakukan dengan analisis permukaan membran menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR).

#### Transpor phenol

Membran polieugenol dipasang pada *chamber* antara fasa sumber dan pelucut, sisi fasa pelucut diisi 50 mL NaOH 0,25 M dan sisi fasa sumber diisi 50 mL larutan fenol 60 ppm dengan pH 5,5. *Chamber* ditutup lalu pada asing – masing fasa diaduk selama 48 jam pada suhu kamar. Setelah selesai diaduk, konsentrasi fenol yang terdapat pada fasa sumber dan

fasa pelucut dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 460 nm. Metode tes fotometrik ini berbasis pada reaksi warna dari stem distillable penolik dengan 4-aminoantipirin pada pH  $10 \pm 0,2$  pada lingkungan  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ . Warna antipirin yang terbentuk diekstraksi menggunakan kloroform lalu absorbansinya diukur pada panjang gelombang 460 nm.

#### Evaluasi Membran Polieugenol

Membran polieugenol sebelum dan sesudah transpor di timbang setelah dikeringkan selama 48 jam untuk mengetahui komponen penyusun membran yang hilang (*ML loss*). Perbedaan fisik membran polieugenol (kekuatan dan morfologi permukaan membran) diketahui dengan cara analisis menggunakan *Universal Testing Machine* (Zwick/Z0,5) kemudian dikarakterisasi menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Sintesis Polieugenol

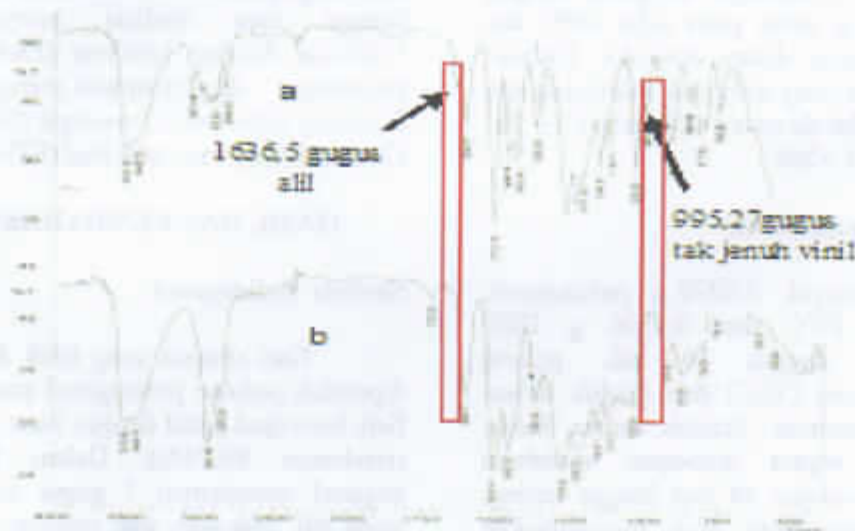
Dari sintesis yang telah dilakukan diperoleh padatan polieugenol yang secara fisik berwujud padat dengan berat 4,7005 g (rendemen 80,74%). Dalam hal ini, eugenol mempunyai 3 gugus fungsional yaitu alil, hidroksi, dan metoksi. Melalui gugus alil, eugenol dipolimerisasi menjadi polieugenol. Reaksi polimerisasi eugenol menjadi polieugenol merupakan suatu proses polimerisasi kationik. Monomer eugenol yang mengandung ikatan rangkap C=C dapat mengalami polimerisasi radikal. Reaksi polimerisasi eugenol membutuhkan katalis yaitu  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Senyawa  $\text{BF}_3$  merupakan asam lewis kuat, yaitu senyawa penerima pasangan elektron, sedangkan  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$  adalah basa lewis, yaitu senyawa pemberi pasangan elektron. Adanya gugus-gugus pelepas elektron pada eugenol dan katalis yang digunakan menyebabkan terjadinya polimerisasi kationik sehingga akan menghasilkan polieugenol.

### Karakterisasi Polieugenol

Untuk mengetahui telah terbentuknya polieugenol, diperlukan karakterisasi. Pada penelitian ini telah dilakukan karakterisasi sampel dengan FTIR. Adapun spektra inframerah dari eugenol dan polieugenol dapat dilihat pada Gambar 1. Spektra eugenol (Gambar 1a) memiliki gugus-gugus karakteristik yakni senyawa aromatis yang ditunjukkan oleh pita serapan C-H tekukan (*bending*) ke luar bidang  $817,82\text{ cm}^{-1}$  (biasanya pada rentang pita  $900 - 800\text{ cm}^{-1}$ ) yaitu suatu senyawa aromatis tersubstitusi 1, 2, 4. Gugus tak jenuh vinil ( $-C = CH_2$ ) pada  $995,27$  dan  $910,40\text{ cm}^{-1}$ , regangan (*stretching*) C-H dari gugus alkil metil ( $-CH_3$ ) pada  $1365,60\text{ cm}^{-1}$ , gugus metilen ( $-CH_2$ ) pada  $1435,04$

$\text{cm}^{-1}$ , gugus alil merupakan rentangan  $C = C_{sp^2}$  pada  $1636,5\text{ cm}^{-1}$  yang diperkuat dengan  $C=C_{sp^2}$  keluar bidang pada  $900-650\text{ cm}^{-1}$  dan uhran  $-OH$  pada serapan  $3448,72\text{ cm}^{-1}$ .

Jika dibandingkan dengan spektra polieugenol (Gambar 1b) terlihat bahwa, serapan gugus alil ( $1636,5\text{ cm}^{-1}$ ) dan serapan gugus vinil ( $995,27\text{ cm}^{-1}$ ) tidak terlihat lagi, selain itu didukung pula dengan 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 polieugenol. Analisis spektra IR secara lengkap dapat dilihat pada Tabel 1.



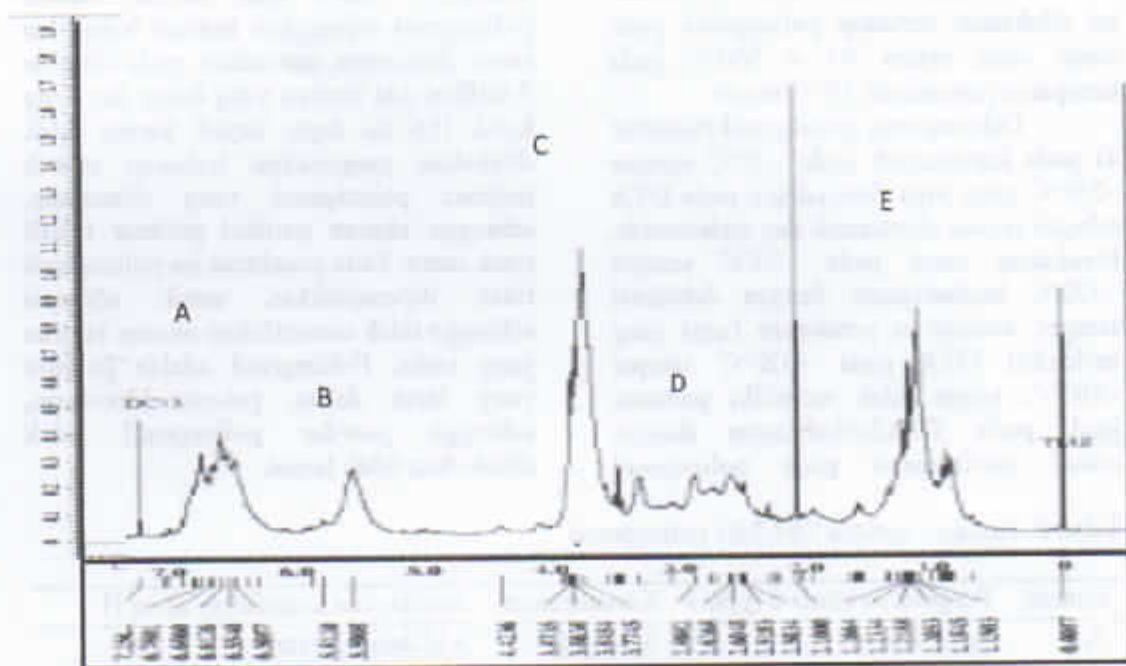
Gambar 1. Spektra IR dari eugenol (a) dan polieugenol (b)

Tabel 1. Analisis spektra IR eugenol dan polieugenol

Serapan pada eugenol ( $\text{cm}^{-1}$ )	Serapan pada polieugenol ( $\text{cm}^{-1}$ )	Gugus karakteristik
1033,85	1033,85	C – O – C
1636,5	tidak ada	C = C, vibrasi ulur
995,27	tidak ada	$-CH = CH_2$
3000-2800	3000-2800	Gugus alkil
1365,60	1365,60	$-CH_3$
1458,18	1458,18	$-C = C -$ aromatis
512,19	1512,19	$-C = C -$ aromatis
1604,77	1604,77	$-C = C -$ aromatis

Guna mendukung data terbentuknya polieugenol dari eugenol dilakukan analisis sampel dengan <sup>1</sup>H-NMR. Spektra <sup>1</sup>H-NMR terlihat pada Gambar 2. Gambar 2 memberikan informasi bahwa terjadi serapan pada beberapa daerah, yaitu pergeseran kimia pada 6,3 – 7,0 yaitu proton 3H dari benzena, pergeseran kimia pada 2,5 – 3,3 adalah proton 2H dari -CH<sub>2</sub>, serta munculnya puncak multiplet pada pergeseran 0,6 – 1,4 yang merupakan karakteristik dari gugus metil -CH<sub>3</sub>, ini merupakan tulang punggung polimer.

Sebagai pembandingan disajikan spektra <sup>1</sup>H-NMR eugenol yang tersaji dalam Gambar 3. Spektra <sup>1</sup>H-NMR eugenol ini merupakan hasil penelitian Kartikawati (2007). Gambar 2 menunjukkan adanya pergeseran kimia untuk 2H dari -CH=CH<sub>2</sub>, pada 5,0 – 5,3 ppm, tetapi pergeseran kimia ini tidak ditemui pada Gambar 2, sehingga dengan demikian disimpulkan telah terjadi reaksi polimerisasi eugenol menjadi polieugenol (Setyowati, 1998).



Gambar 2. Spektra <sup>1</sup>H-NMR polieugenol



Gambar 3. Spektra <sup>1</sup>H-NMR eugenol (Kartikawati, 2007)

Sementara, analisis  $^1\text{H-NMR}$  selengkapnya dapat dilihat pada Tabel 2. Untuk lebih mempertegas terbentuknya polimer, yakni polieugenol maka dilakukan analisis menggunakan *Thermogravimetric Analysis* (TGA). Termogravimetri adalah teknik untuk mengukur perubahan berat dari suatu senyawa sebagai fungsi dari temperatur. Hasilnya berupa rekaman diagram yang kontinu dan menunjukkan reaksi dekomposisi bertahap yang skematik. Pengurangan massa (dekomposisi) polimer disebabkan adanya proses termokimia.

Termogravimetri pada penelitian ini dilakukan terhadap polieugenol pada range suhu antara 30 – 900°C pada kecepatan pemanasan 10 °C/menit.

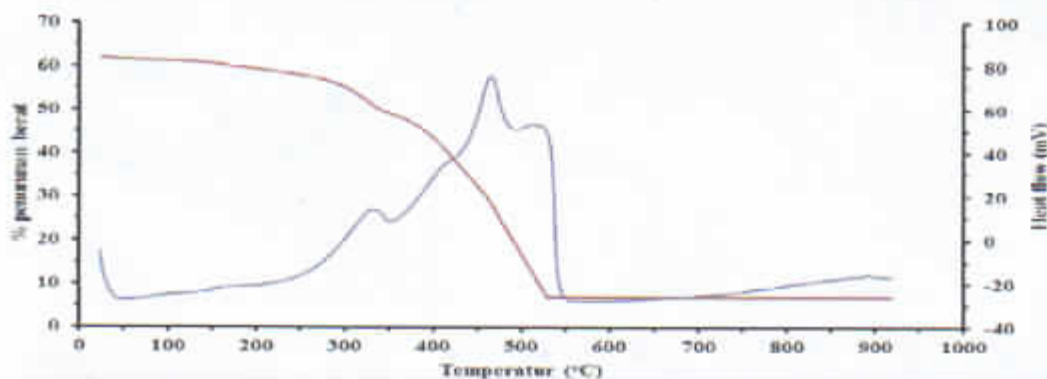
Dekomposisi polieugenol (Gambar 4) pada kurvaterjadi pada ~33°C sampai ~550°C yang juga ditunjukkan pada DTA sebagai proses eksotermik dan endotermik. Perubahan berat pada ~33°C sampai ~320°C berhubungan dengan dehidrasi sampel, sedangkan perubahan berat yang terdeteksi DTA pada ~320°C sampai ~395°C, tetapi tidak memiliki padanan jejak pada TGA, berhubungan dengan reaksi rekristalisasi pada polieugenol

terdehidrasi. Proses ke dua ini bersifat endotermik, kemudian diikuti dengan eksotermik pada interpaltemperatur ~395°C sampai ~545°C menunjukkan bahwa struktur yang diadopsi antara ~395°C sampai ~545°C bersifat metastabil. Proses eksotermik DTA ini menandakan penurunan entalpi sampel dan mengindikasikan perubahan ke struktur yang lebih stabil.

Karakterisasi lain yang telah dilakukan pada penelitian ini yaitu analisis sampel menggunakan SEM. Hasil analisis SEM dapat terlihat pada Gambar 5. Pada umumnya secara fisik terlihat serbuk polieugenol merupakan butiran halus dan sama ukurannya, sementara pada Gambar 5 terlihat ada butiran yang besar dan yang kecil. Hal ini dapat terjadi karena tidak dilakukan pengayakan terhadap serbuk polimer polieugenol yang dihasilkan, sehingga ukuran partikel polimer relatif tidak sama. Pada penelitian ini polieugenol tidak diperuntukkan untuk adsorpsi sehingga tidak memerlukan ukuran butiran yang sama. Polieugenol adalah polimer yang larut dalam pelarut kloroform, sehingga powder polieugenol tidak dihaluskan lebih lanjut.

Tabel 2. Analisis spektra  $^1\text{H-NMR}$  polieugenol

Puncak	Pergeseran kimia $\delta$ (ppm)	Kenampakan	Jumlah dan kedudukan atom H
A	6,3 – 7,0	Multiplet	3 H dari benzena
B	5,0 – 5,5	Multiplet	1 H dari –OH
C	3,5 – 4,0	Singlet	3 H dari –OCH <sub>3</sub>
D	2,5 – 3,3	Multiplet	2 H dari –CH <sub>2</sub>
E	0,6 – 1,4	Multiplet	3 H dari –CH <sub>3</sub>



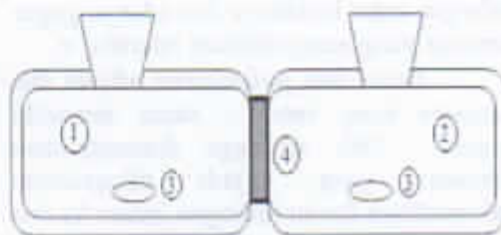
Gambar 4. Termogram TG/DTA polieugenol



Gambar 5. Hasil SEM polieugenol 150 x

### Pembuatan Membran PIM dan Uji Transpor fenol

PIM dibuat dengan komposisi polieugenol, polivinilklorida (PVC), dan dibenzileter (DBE). Polieugenol berfungsi sebagai membran *carrier* yang membawa fenol dalam sistem secara aktif. Polivinilklorida (PVC) berfungsi sebagai polimer pendukung yang mengimmobilisasi *carrier* polieugenol dan dibenzileter (DBE) berfungsi sebagai *plasticizer* yang membuat PIM menjadi lebih elastis dan tidak rapuh. Transpor fenol melalui membran terjadi melalui mekanisme transpor akibat gradien konsentrasi fenol pada fasa sumber dan fasa pelucut. Transpor balik fenol ke fasa membran dicegah dengan menambahkan *stripping agent*, NaOH ke dalam fasa pelucut. *Stripping agent* bekerja mengkonversi fenol menjadi senyawa turunannya, yaitu natrium fenolat dan menjebak senyawa tersebut dalam fasa pelucut sehingga tidak kembali ke fasa membran (Mortaheb *et al.* 2008). Untuk mengetahui pengaruh waktu transpor dalam proses transpor fenol, dilakukan transpor dengan pemakaian satu, dua dan tiga kali. Chamber (Gambar 6) yang telah berisi fasa sumber yaitu 50 mL larutan fenol dengan konsentrasi 60 ppm dan fasa pelucut yaitu 50 mL larutan NaOH dengan konsentrasi 0,25 M, selanjutnya diaduk pada suhu kamar menggunakan *stirrer* selama 48 jam. Setelah pengadukan selesai, dilakukan pemisahan antara fasasumber dan fasa pelucut.



Keterangan:  
1. Larutan fasa sumber  
2. Larutan fasa pelucut  
3. Magnetic stirrer  
4. PIM

Gambar 6. Skema alat transpor fenol dengan metode PIM

Untuk memastikan membran polieugenol dapat mentranspor fenol, dilakukan pengulangan hingga lima kali. Hasil perhitungan tersaji pada Gambar 7. Dapat diketahui dari Gambar 7 bahwa polieugenol sebagai senyawa pembawa mampu mentranspor fenol antara 41% sampai 49%. Bahkan pada pengulangan kelima, terlihat bahwa, konsentrasi fenol pada fasa sumber tinggal 16%, ini artinya bahwa 84% fenol pada fasa sumber sudah memasuki fasa membran tetapi belum mencapai fasa pelucut. Fenol yang mencapai fasa pelucut hanya 41% saja, artinya bahwa sisi aktif pada polieugenol belum mampu untuk dapat mentranspor fenol secara keseluruhan, sehingga fenol hanya tertahan pada fasa membran. Demikian juga yang terjadi pada pengulangan ketiga, terlihat bahwa fenol pada fasa penerima tinggal 26%, artinya bahwa fenol yang sudah tertransport mencapai 74%. Gambar 7 juga memperlihatkan bahwa terdapat selisih antara konsentrasi fenol pada fasa pelucut dan fasa sumber, selisih tersebut (rata – rata 23%) terdapat atau tertahan pada fasa membran. Hal ini mengindikasikan bahwa polieugenol sebagai senyawa pembawa hanya mampu mentranspor fenol rata-rata 46%. Kemampuan polieugenol tidak terlepas dari sisi aktif yang dimilikinya, artinya bahwa sisi aktif polieugenol belum mampu untuk mentranspor fenol secara maksimal. Interaksi antara fenol dan polieugenol telah diprediksi sebagai interaksi yang terjadi karena adanya ikatan

hidrogen antar keduanya dan adanya gugus benzena yang menyebabkan interaksi  $\pi$ .

Fenol dan polieugenol adalah dua senyawa yang sama – sama memiliki gugus  $-OH$ , sehingga dimungkinkan interaksi yang terjadi dikarenakan terbentuknya ikatan hidrogen antara ke dua gugus  $-OH$  tersebut, sehingga semua molekul fenol dan polieugenol bersama-sama membentuk sejumlah besar ikatan hidrogen. Meskipun ikatan hidrogen tunggal sendiri adalah lemah (Fesenden dan Fesenden, 1990), tetapi kombinasi elektron dari kedua molekul menyebabkan terjadinya ikatan hidrogen yang cukup kuat, sehingga dalam spektra inframerah dapat memberikan kekhasan pada fenol-polieugenol dibandingkan inframerah fenol maupun polieugenolnya sendiri. Polieugenol dan fenol juga sama-sama mempunyai cincin benzena, sehingga dimungkinkan keduanya membentuk interaksi dengan interaksi  $\pi$ . Suatu polimer yang mempunyai kemampuan untuk membentuk interaksi  $\pi$  dengan senyawa lain akan membentuk suatu interaksi yang lebih stabil. Polieugenol dapat membentuk interaksi  $\pi$  karena mempunyai dua atau lebih cincin benzena, sehingga dimungkinkan fenol dan polieugenol juga dapat berinteraksi karena adanya ikatan  $\pi$  (Kiswandono, 2010).

### Evaluasi transpor fenol

Selama proses transpor fenol dari fasa sumber ke fasa pelucut yang melewati membran polieugenol memungkinkan akan hilangnya beberapa komponen penyusun membran (*leaching*) sehingga akan mengurangi kemampuan transpor jika membran tersebut digunakan kembali. Besar atau kecil komponen penyusun membran yang hilang akan tergantung pada beberapa faktor, diantaranya adalah kecepatan stirer, jumlah plastisicer yang digunakan dan waktu transpor (Kiswandono, 2013).

Komponen membran yang hilang (ML *loss*) pada penelitian ini berkisar antara 11% sampai 21% yang hilang saat proses transpor ditunjukkan pada Gambar 8 menunjukkan bahwa saat pengulangan

yang ketiga, terjadi ML *loss* yang tinggi hingga mencapai 21%.

Hal ini dikarenakan bahwa, fenol yang sudah mencapai fasa membran sudah mencapai 74% walaupun akhirnya fenol yang mencapai fasa pelucut hanya 41%. Berbeda dengan pengulangan yang kelima, dimana fenol yang sudah mencapai fasa membran 84% tetapi ML *loss*nya hanya 16%. Faktor yang berperan pada saat pengulangan kedua dan ketiga kemungkinan adalah faktor *stirrer*. Penggunaan *stirrer* dengan kecepatan yang tinggi dapat mengakibatkan gangguan pada permukaan membran yang berupa gesekan antara larutan dan permukaan membran sehingga mengakibatkan ML *loss* yang tinggi. Gambar tersebut juga menunjukkan bahwa *membrane loss* pada polieugenol termasuk tinggi, yakni mencapai (rata-rata) 17% sehingga diperlukan suatu modifikasi, baik senyawa pembawanya maupun desain alatnya sehingga dihasilkan ML *loss* yang rendah.

Pada penelitian ini dihasilkan lembaran PIM dengan diameter efektif 2,5 cm. Hasil karakterisasi permukaan PIM dengan menggunakan *scanning electron microscope* ditunjukkan pada Gambar 9, yakni permukaan membran sebelum dan sesudah transpor. Hasil SEM menunjukkan bahwa, membran PIM memiliki rongga pori, ini terlihat pada membran setelah transpor. Sebelum transpor, polimer polieugenol menutup pori membran, sehingga terlihat permukaan membran rata. Adanya pori membran ini membantu proses transpor senyawa fenol, sehingga transpor fenol dapat dilakukan.

Permukaan membran setelah digunakan untuk transpor fenol terlihat memiliki rongga. Rongga – rongga ini terbentuk karena adanya spesies membran yang hilang. Selama proses, membran digunakan untuk transpor fenol dari fasa sumber ke fasa pelucut, kemungkinan terdapat spesies membran yang ikut terbawa menuju ke fasa pelucut.

Kuat tarik membran sebelum dan setelah transpor selanjutnya diuji menggunakan alat *Universal Testing Machine* (UTM). Uji tarik dilakukan untuk memberikan informasi kekuatan suatu

bahan. Pada uji tarik, benda uji diberi beban gaya tarik secara vertikal yang bertambah secara kontinu, bersamaan dengan itu dilakukan pengamatan terhadap perpanjangan yang dialami benda uji.

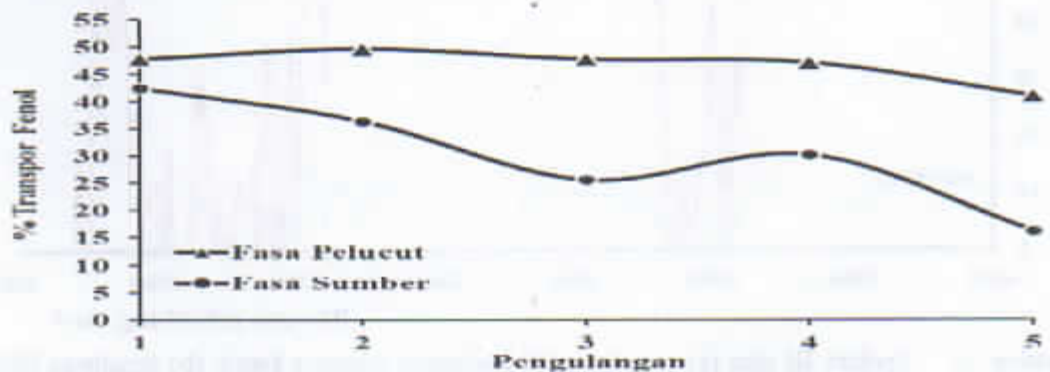
Hasil kuat tarik menunjukkan bahwa kuat tarik membran setelah transpor lebih kecil daripada sebelum transpor. Kuat tarik membran setelah transpor fenol adalah 6,85 MPa lebih kecil daripada kuat tarik membran sebelum transpor fenol yang besarnya 7,82 MPa. Selama proses, membran digunakan untuk transpor fenol dari fasa sumber ke fasa pelucut, kemungkinan terdapat spesies membran yang ikut *leaching* menuju fasa pelucut.

Salah satu kemungkinan *leaching* berasal dari DBE sebagai spesies yang membuat membran menjadi elastis dan tidak rapuh. Berkurangnya jumlah DBE pada membran setelah proses transpor fenol menyebabkan kekuatan membran berkurang dan kuat tarik menjadi lemah. Nghiem *et al.* (2006) mengatakan bahwa beberapa studi FTIR menyatakan tidak ada tanda pembentukan ikatan kovalen antara *carrier*, *plasticizer* dan *skeleton* membrane dasar, sepertinya antar mereka terikat satu dengan lainnya dengan membentuk ikatan *secondary* seperti ikatan hidrofobik, *van*

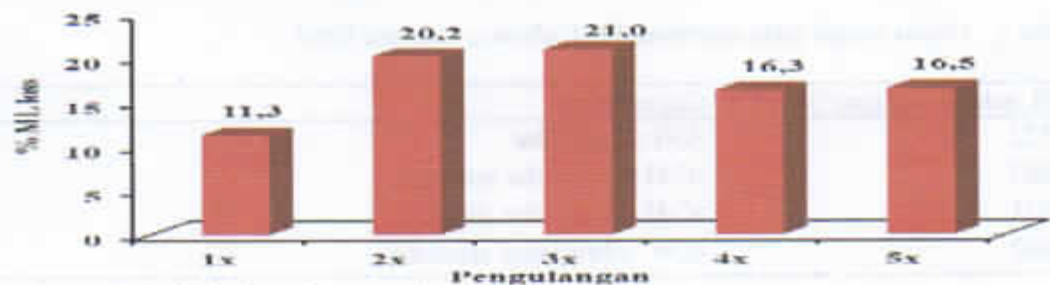
*der Waals* atau hidrogen. Hal ini dibuktikan dengan spektra FTIR yang ditunjukkan pada Gambar 11. Interaksi suatu senyawa dengan senyawa lainnya secara kualitatif dapat diketahui dengan spektra inframerah, karena spektra inframerah merupakan kekhasan sebuah molekul secara menyeluruh. Gugus – gugus atom tertentu memberikan penambahan serapan pada kerapatan tertentu (Silverstein *et al.*, 1984). Interaksi fenol dengan membran *carrier* di dalam PIM dapat dilihat dengan karakterisasi FTIR yang ditunjukkan dengan spektra pada Gambar 10.

Serapan absorbansi OH pada puncak 3448,72  $\text{cm}^{-1}$  yang semakin tajam menunjukkan penambahan gugus -OH oleh fenol dan absorbansi pada bilangan gelombang 740,67  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan adanya gugus C-H aromatis monosubstituen milik fenol. Gugus fungsi pada membran sebelum dan setelah proses transpor fenol dikarakterisasi menggunakan FTIR. Hasil karakterisasi ditunjukkan pada Gambar 10.

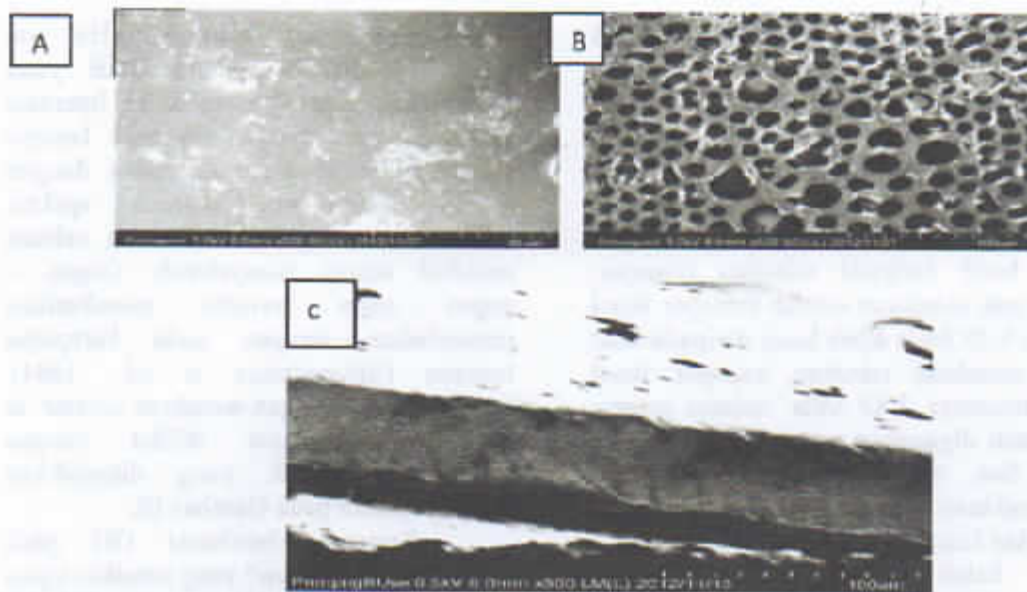
Adapun identifikasi gugus fungsi pada membran sebelum digunakan untuk transpor fenol menunjukkan beberapa puncak seperti pada Tabel 3.



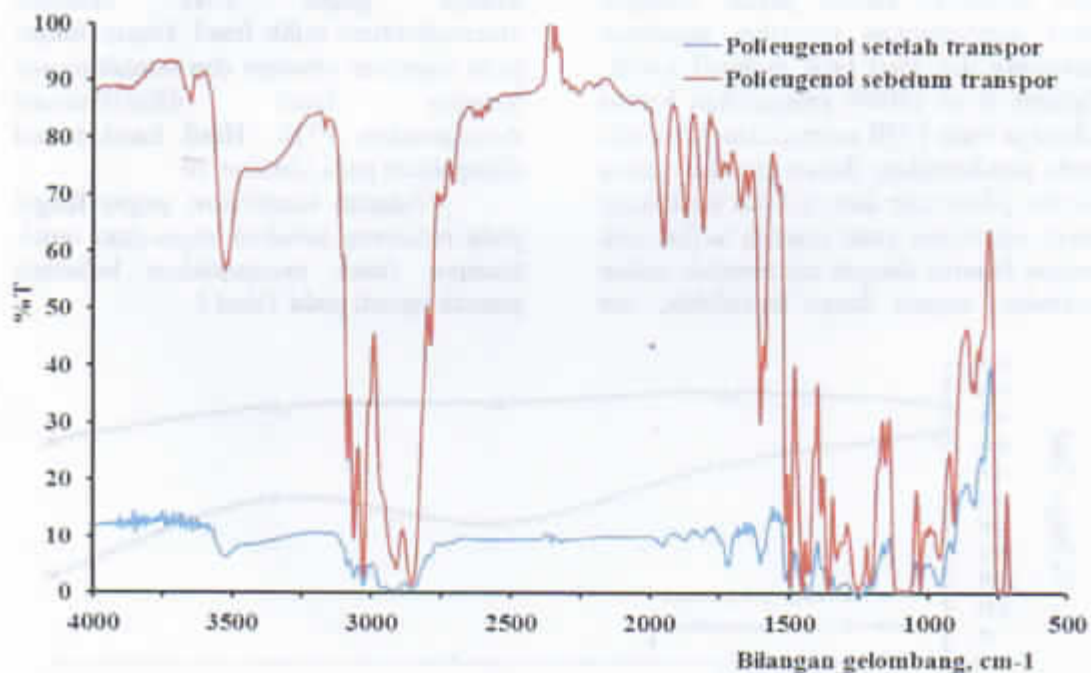
Gambar 7. Kemampuan polieugenol dalam transpor fenol



Gambar 8. Pemakaian berulang membran PIM



Gambar 9. Hasil karakterisasi membran PIM 500x (A) sebelum transpor, (B) setelah transpor dan (C) penampang membran



Gambar 10. Spektra IR dari (a) membran PIM sebelum transpor fenol, (b) membran PIM setelah transpor fenol

Tabel 3. Gugus fungsi pada membran PIM sebelum transpor fenol

Bil. gelombang (cm <sup>-1</sup> )	Gugus fungsi
3522	-OH vibrasi ulur
3062	-C-H vibrasi ulur aromatik
2911	-C-H vibrasi ulur alkana
1602	-C=C vibrasi ulur aromatik

Sebelum membran digunakan untuk transpor fenol, terdapat puncak dalam spektra IR yang mengindikasikan adanya  $-OH$  stretching,  $-CH$  aromatik stretching,  $-C-H$  alkana stretching dan  $-C=C$  aromatik stretching. Serapan yang muncul merupakan serapan milik kopoli (eugenol-DVB) sebagai molekul carrier 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 bilangan gelombang  $400-1500\text{ cm}^{-1}$  relatif tidak mengalami pergeseran maupun perbedaan intensitas. Pada bilangan gelombang  $3522\text{ cm}^{-1}$  yang merupakan bilangan gelombang  $-OH$  stretching terlihat mengalami pelebaran puncak. Hal ini karena selama proses transpor, membran berada diantara dua fasa dan digunakan untuk melewati fenol dari fasa sumber ke fasa pelucut sehingga ada air yang masuk kedalam pori-pori membran. Membran PIM merupakan membran yang tidak dapat kering secara maksimal sehingga saat karakterisasi dengan FTIR, membran PIM masih mengandung air.

#### KESIMPULAN

Dari penelitian ini diperoleh hasil sintesis berupa serbuk polieugenol berwarna kuning kecoklatan dengan berat  $4,7005\text{ g}$  (rendemen  $80,74\%$ ). Berdasarkan hasil karakterisasi polieugenol dengan H-NMR, FT-IR, TG-DTA dan SEM, diperoleh informasi bahwa telah terjadi reaksi polimerisasi eugenol membentuk polieugenol. Uji transpor fenol dengan membran polieugenol menunjukkan bahwa membran PIM mampu mentranspor fenol dengan jumlah rata-rata  $46\%$ . Hasil karakterisasi terhadap membran PIM dengan SEM, Universal Testing Machine dan FTIR, menunjukkan terjadinya perubahan morfologi membran PIM setelah digunakan untuk mentranspor fenol karena adanya spesies membran yang hilang selama proses transpor.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis ucapkan kepada program penelitian dosen muda dari DIKTI yang telah membiayai penelitian ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Alva, V. A. dan Peyton, B.M, 2003, *Phenol and Catechol Biodegradation by the Haloalkaliphile Halomonas campisalis* : Influence of pH and Salinity.
- Anwar, C., 1994, *The Conversion of Eugenol into More Valuable Substances*, Disertasi, F. MIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Cichy, W., and Szymanowski, J., 2002, *Recovery of Phenol from Aqueous Streams in Hollow Fiber Modules*, *Environ. Sci. Technol.*, 36(9), 2088 – 2093.
- Drapala A, Dzygiel P, Jonson JA, Wieczorek P. 2001. *Supported liquid membrane extraction of peptides*. *J Act Biochi Pol* 48: 1113-1116.
- Fessenden dan Fessenden, 1990, *Kimia Organik jilid 1 edisi 3*, Alih bahasa A. H., Pudjaatmaka, Penerbit Erlangga, Jakarta.
- Kartikawati, N. G., 2007, *Pemisahan Logam Berat Dengan Polieugenol Sebagai Carrier Menggunakan Teknik BLM (Bulk Liquid Membrane)*, Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA UNDIP.
- Kusumastuti, A., 2007, *Pemulihan fenol dari air limbah dengan membran cair emulsi*, Tesis Magister Teknik Kimia, Master Theses from JBPTITBPP. <http://tf.lib.itb.ac.id/gdl.php?mod=browse&op=read&id=jbptitbpp->

- gdldhikusuma-25021]. download, selasa, 20 jan 2009 jam 15.25.
- Kiswandon, A. A., 2010, *Studi Transpor Fenol dengan Menggunakan Membran Cair polieugenol*, Tesis, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Kiswandon, A. A., Siswanta, D., Aprilita, N. H., Santosa, S. J., 2012, *Transport of phenol through inclusion polymer membrane (pim) using copoly(eugenol-dvb) as membrane carriers*. *J. Chem.*, 12 (2), 105 – 112.
- Kiswandon, A. A., Siswanta, D., Aprilita, N. H., Santosa, S. J., 2013, *Extending the Life Time of Polymer Inclusion Membrane Containing Copoly (Eugenol-DVB) as Carrier for Phenol Transport*, *Indo. J. Chem.*, 12(2), 105-112.
- Garea, A., Urtiaga, A. M., Ortiz, M. I., Alonso, A. L., and Irabien, J. A., 1983, *Phenol Recovery with SLM Using Cyanex 923*, *Chem. Eng. Comm.*, 120, 85–97.
- Moraitopoulos, I., Ioannou, Z., and Simitzis, J., 2009, *Adsorption of Phenol, 3-Nitrophenol and Dyes from Aqueous Solutions Onto an Activated Carbon Column Under Semi-batch and Continuous Operation*, *World Academy of Science, Eng. Techno.*, 58, 218-221.
- Mortaheb, HR., Amini, MH., Sadoghian, F., Mokhtarani, B., Daneshyar, H., 2008, *Study on a new surfactant for removal of phenol from waste water by emulsion liquid membrane*, *Journal of Hazardous Materials*. 160 : 582 – 588.
- Molva, M., 2004, *Removal of Phenol from Industrial Wastewaters Using Lignite Coals*, Thesis, Izmir Institute of Technology Izmir, Turkey.
- Nghiem, L. D., Mornane, P., Potter, I. D., Perera, J. M., Cattrall, R. W., and Kolev, S. D., 2006, *Extraction and Transport of Metal Ions and Small Organic Compounds Using Polymer Inclusion Membranes (PIMs) : Review*, *J. Membr. Sci.*, 281, 7 – 41.
- Setyowati, L., 1998, *Pengaruh Penambahan Divinil Benzena-(DVB) pada Kopolimerisasi Kationik Eugenol-DVB dan Sifat Pertukaran Kation Kopoligaramnya*, Tesis, Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Silverstein, Bassler, and Morrill, 1984, *Penyidikan Spektrometri Senyawa Organik*, edisi 4, Alih bahasa Hartomo, A. J., dan Purba, A. V., Penerbit Erlangga, Jakarta.
- Sun, H., Hankins, N. P., Azzopardi, BJ., 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.
- Tayeb, R., Fontas, C., Dhahbi, M., Tingry, S., Seta, P., *Cd (II) transpor across supported liquid membranes (SLM) and polymeric plasticized membranes (PPM) mediated by Lasalocid A*, *Sep. Purif. Technol.* 42(2) (2005) 189–193
- Titus, AMM, Nindi, MM., 2006, *Supported liquid membrane extraction of 17 $\beta$ -estradiol and its metabolism in a variety of biological matrices*, *Afric J Biotech* 5 : 1827 – 1835