

**SINTESIS KOPOLI(ASAM EUGENIL OKSIASETAT-DVB)
TERIMPREGNASI 5'-KLOORO-2,4,2'-TRIHIDROKSIAZO BENZENA**



Disusun oleh:

**FITRI SUSILORINI
M0302021**

SKRIPSI

**Ditulis dan diajukan untuk memenuhi sebagian
persyaratan mendapatkan gelar Sarjana Sains Kimia**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS SEBELAS MARET
SURAKARTA**

2007

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini dibimbing oleh:

Pembimbing I

Pembimbing II

Desi Suci Handayani, M.Si
NIP. 132 240 167

Abu Masykur, M.Si
NIP. 132 162 020

Dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi pada:

Hari : Sabtu

Tanggal : 5 Mei 2007

Anggota Tim Penguji:

1. Triana Kusumaningsih, M.Si
NIP. 132 240 166

1.

2. Drs. Patiha, M.S
NIP. 130 935 385

2.

Disahkan oleh

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Sebelas Maret Surakarta

Dekan,

Ketua Jurusan Kimia,

Prof. Drs. Sutarno, M.Sc., Ph.D.
NIP. 131 649 948

Drs. Sentot Budi Rahardjo, Ph.D.
NIP. 131 570 162

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi saya yang berjudul “SINTESIS KOPOLI(ASAM EUGENIL OKSIASETAT-DVB) TERIMPREGNASI 5'-KLOORO-2,4,2'-TRIHIDROKSIAZO BENZENA ” adalah benar-benar hasil penelitian sendiri dan tidak terdapat karya yang pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan di suatu perguruan tinggi, dan sepanjang pengetahuan saya juga tidak terdapat kerja atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis diacu dalam naskah ini dan disebutkan dalam daftar pustaka.

Surakarta, April 2007

FITRI SUSILORINI

ABSTRAK

Fitri Susilorini, 2007. SINTESIS KOPOLI(ASAM EUGENIL OKSIASETAT-DVB) TERIMPREGNASI 5'-KLOORO-2,4,2'-TRIHIDROKSIAZO BENZENA. Skripsi. Jurusan Kimia. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam. Universitas Sebelas Maret.

Telah dilakukan sintesis Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) melalui reaksi kopolimerisasi kationik asam eugenil oksiasetat dan DVB dengan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Kopolimer tersebut diharapkan dapat dimanfaatkan sebagai bahan resin penukar kation. Peningkatan efektifitas resin dilakukan dengan impregnasi ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazobenzena.

Sintesis monomer asam eugenil oksiasetat dilakukan dengan reaksi eterifikasi Williamson antara eugenol, NaOH dan asam kloroasetat. Kopolimerisasi kationik asam eugenil oksiasetat dan DVB dengan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dilakukan pada temperatur 40-50°C, menggunakan media benzena dan dalam kondisi atmosfer gas nitrogen. Analisis struktur monomer asam eugenil oksiasetat ditentukan dengan spektrometer FTIR, ^1H NMR dan GC-MS, sedangkan analisis struktur Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dilakukan dengan dengan spektrometer FTIR. Penentuan berat molekul relatif (M_i) Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dilakukan dengan metode viskometri Ostwald. Kopolimer diimpregnasi dengan ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazobenzena. Karakterisasi kopolimer terimpregnasi dilakukan dengan FTIR. Uji kapasitas pertukaran kation kopolimer dilakukan terhadap kation Cu^{2+} . Analisis banyaknya kation yang tertukar dilakukan dengan AAS.

Sintesis monomer asam eugenil oksiasetat menghasilkan padatan kristal berwarna putih dan berbentuk jarum dengan rendemen 49,30%. Hasil Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) berupa gel berwarna coklat dengan rendemen 36,91%, dan berat molekul relatif sebesar 179843. Kapasitas pertukaran kation Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor sebesar 550,14 meq kation $\text{Cu}^{2+}/1$ g kopolimer.

Kata kunci: kopolimerisasi kationik, Kopoli(asam eugenil oksiasetat), impregnasi, penukar kation

ABSTRACT

Fitri Susilorini, 2007. SYNTHESIS COPOLY(EUGENYL OXYACETIC ACID-DVB) IMPREGNATED 5'-CHLORO-2,4,2'-TRIHIDROXYAZO BENZENE. Thesis. Departement of Chemistry. Mathematic and Science Faculty. Sebelas Maret University.

Synthesis of Copoly(eugenyl oxyacetic acid-DVB) had been done by cationic copolymerization reaction between eugenyl oxyacetat acid and DVB with catalyst $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. This copolymer was expected as cation exchanger resins material. Copoly (eugenyl oxyacetic acid-DVB) needed a modification to increase the effectivity as a cation exchanger. The increasing of resins effectivity was done by ionophore impregnation.

Synthesis of eugenyl oxyacetic acid was done with Williamson eterification reaction of eugenol, NaOH, and chloroacetic acid. Cationic copolymerization of eugenyl oxyacetic acid and DVB catalyzed by $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ was done at temperature 40-50⁰C, using benzene medium under nitrogen atmosphere. Analysis structure of eugenyl oxyacetic acid was determined with FTIR, ¹H NMR and GC-MS. While analysis of copoly(eugenyl oxyacetic acid-DVB) was done with FTIR, and viscometry method for determination of its relative molecular weight. Copolymer were impregnated with ionophore 5'-chloro-2,4,2'-trihydroxyazobenzene. Analysis of impregnated resins was done with FTIR. The test of cation exchange capacity of copolymer was done to cation Cu^{2+} . Analysis of cation exchange was done with AAS.

Synthesis of eugenyl oxyacetic acid yields 49.30% white needle-shape crystal. Synthesis of Copoly (eugenyl oxyacetic acid-DVB) yields 36.91% brown gel and the relative molecular weight was 179843. The cation exchange capacity of impregnated copolymer was 550.14 meq kation Cu^{2+} /1 g copolymer.

Key word : Cationic co-polymerization, Copoly(eugenyl oxyacetic acid-DVB), impregnation, cation exchange.

MOTTO

*Allah tidak akan memberikan cobaan kepada umat-Nya melebihi
batas kemampuannya.*

Sesungguhnya setelah kesulitan pasti ada kemudahan

PERSEMBAHAN

Karya terbaikku ini kupersembahkan untuk:

- *Ayah (alm) dan Ibu yang selalu memberikan bimbingan dan curahan kasihsayangnya dengan tulus. Hormatku slalu untuk beliau*
- *Aak, Mbak Nur, dan Si Kecil Nadiyahtha, yang selalu memberi inspirasi dan dukungannya*
- *Mbak Atik dan De Nita atas doa dan dukungannya. Kalian berdua yang membuatku lebih kuat melangkah*
- *Maz Pii yang slalu memberi dukungan dan semangat di saat apapun, thanks for everything*
- *Sangayu, teman seperjuanganku, akhirnya khasanah kita terpenuhi*
 - *Semua pihak yang telah membantu*

KATA PENGANTAR

Puji Syukur kehadiran Tuhan Yang Maha Esa yang telah melimpahkan rahmat, karunia, dan ijin-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi ini untuk memenuhi sebagian persyaratan guna mencapai gelar Sarjana Sains dari Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret.

Dalam penyusunan laporan ini, penulis tidak lepas dari bimbingan, pengarahan dan bantuan dari berbagai pihak, maka pada kesempatan ini penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada:

1. Bapak Prof. Drs. Sutarno, M.Sc., Ph.D. selaku Dekan Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta.
2. Bapak Drs. Sentot Budi Rahardjo, Ph.D. selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta.
3. Ibu Desi Suci Handayani, M.Si, selaku Pembimbing I.
4. Bapak Abu Masykur, M.Si, selaku Pembimbing II.
5. Bapak Dr. rer.nat. Fajar Rahman W., M.Si selaku Ketua Laboratorium Pusat MIPA Sub Laboratorium Kimia Universitas Sebelas Maret dan semua stafnya.
6. Staf Laboratorium Dasar Kimia FMIPA UNS
7. Bapak/Ibu Dosen pengajar dan semua staf jurusan kimia.
8. Semua pihak yang telah membantu.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan. Untuk itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang bersifat membangun demi hasil yang lebih baik lagi. Penulis juga berharap semoga laporan ini dapat bermanfaat dan memberi tambahan ilmu bagi pembaca. Amin

Surakarta, April 2007

Fitri Susilorini

DAFTAR ISI

| | Halaman |
|------------------------------------------------|---------|
| HALAMAN JUDUL | i |
| HALAMAN PENGESAHAN | ii |
| HALAMAN PERNYATAAN | iii |
| HALAMAN ABSTRAK | iv |
| HALAMAN ABSTRACT | v |
| HALAMAN MOTTO | vi |
| HALAMAN PERSEMBAHAN | vii |
| KATA PENGANTAR | viii |
| DAFTAR ISI..... | ix |
| DAFTAR TABEL..... | xii |
| DAFTAR GAMBAR | xiii |
| DAFTAR LAMPIRAN..... | xv |
| BAB I. PENDAHULUAN | 1 |
| A. Latar Belakang Masalah | 1 |
| B. Perumusan Masalah | 4 |
| 1. Identifikasi Masalah..... | 4 |
| 2. Batasan Masalah | 5 |
| 3. Rumusan Masalah..... | 5 |
| C. Tujuan Penelitian | 6 |
| D. Manfaat Penelitian | 6 |
| BAB II. TINJAUAN PUSTAKA | 7 |
| A. Landasan Teori | 7 |
| 1. Eugenol | 7 |
| 2. Reaksi Eterifikasi Williamson | 8 |
| 3. Polimer dan Kopolimer | 9 |
| 4. Polimerisasi dan Kopolimerisasi Ionik | 11 |
| 5. Pertukaran Ion dan Resin Penukar Ion..... | 16 |
| 6. Penentuan Berat Molekul..... | 19 |

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7. Impregnasi..... | 23 |
| 8. Logam Tembaga (Cu) | 24 |
| B. Kerangka Pemikiran..... | 25 |
| C. Hipotesis..... | 26 |
| BAB III. METODOLOGI PENELITIAN..... | 27 |
| A. Metode Penelitian | 27 |
| B. Tempat dan Waktu Penelitian..... | 27 |
| C. Alat dan Bahan Penelitian..... | 27 |
| 1. Alat..... | 27 |
| 2. Bahan | 28 |
| D. Prosedur Penelitian | 29 |
| 1. Cara Kerja | 29 |
| 2. Diagram Alir Percobaan..... | 31 |
| E. Teknik Analisa Data..... | 31 |
| F. Penafsiran dan Penyimpulan Hasil..... | 32 |
| BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN | 33 |
| A. Sintesis Asam Eugenil Oksiasetat..... | 33 |
| 1. Analisis Asam Eugenil Oksiasetat Menggunakan Spektrometer FTIR | 35 |
| 2. Analisis Asam Eugenil Oksiasetat Menggunakan Spektrometer ¹ HNMR..... | 38 |
| 3. Analisis Asam Eugenil Oksiasetat Menggunakan Spektrometer GC-MS | 40 |
| B. Kopolimerisasi Kationik Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)..... | 47 |
| 1. Analisis Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dengan Menggunakan Spektrometer FTIR..... | 48 |
| 2. Reaksi Kopolimerisasi Kationik antara Asam Eugenil Oksiasetat dan DVB..... | 50 |
| 3. Penentuan Berat Molekul Relatif Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)..... | 54 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| C. Impregnasi Kopolimer(asam eugenil oksiasetat-DVB) dengan ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazobenzena | 56 |
| D. Penentuan Kapasitas Pertukaran Kation Kopolimer | 58 |
| BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN | 63 |
| A. Kesimpulan | 63 |
| B. Saran | 63 |
| DAFTAR PUSTAKA..... | 64 |
| LAMPIRAN..... | 68 |

DAFTAR TABEL

| | Halaman |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Tabel 1. Hasil Eterifikasi Eugenol | 35 |
| Tabel 2. Perbedaan Gugus Fungsi Eugenol dan Asam Eugenil Oksiasetat | 37 |
| Table 3. Interpretasi Spektra 1H NMR Eugenol..... | 39 |
| Table 4. Interpretasi Spektra 1H NMR Asam Eugenil Oksiasetat..... | 40 |
| Table 5. Perbandingan Fragmen Asam Eugenil Oksiasetat Sriyanto (2002), Mahawati (2005) dan Hasil Penelitian..... | 42 |
| Tabel 6. Hasil Kopolimerisasi asam eugenil oksiasetat-DVB | 48 |
| Tabel 7. Perbandingan Gugus-gugus Fungsi asam eugenil oksiasetat dan kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) | 49 |
| Tabel 8. η_{sp}/C untuk Penentuan Berat Molekul Relatif Kopoli (asam eugenil oksiasetat-DVB) | 55 |
| Tabel 9. Nilai Berat Molekul Relatif Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) .. | 56 |
| Tabel 10. Perbandingan data FTIR Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor.... | 57 |
| Tabel 11. Perbandingan % Cu^{2+} yang tertukar pada Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan Kopoli(asam eugenil oksiasetat- DVB) Terimpregnasi Ionofor | 59 |
| Tabel 12. Hasil Kapasitas Pertukaran Kation Kopolimer | 59 |

DAFTAR GAMBAR

| | Halaman |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Gambar 1. Struktur Eugenol | 7 |
| Gambar 2. Reaksi Umum Pembuatan Eter | 9 |
| Gambar 3. Susunan Homopolimer dan Kopolimer..... | 11 |
| Gambar 4. Representasi dari Jenis-jenis Polimer..... | 12 |
| Gambar 5. Adisi Elektrofil ke Molekul Monomer..... | 13 |
| Gambar 6. Inisiasi oleh Asam Brownsted..... | 14 |
| Gambar 7. Reaksi Autoionisasi Asam Lewis | 14 |
| Gambar 8. Reaksi Dissosiasi Asam Lewis | 14 |
| Gambar 9. Inisiasi oleh Kation Hasil Dissosiasi..... | 14 |
| Gambar 10. Reaksi Propagasi | 15 |
| Gambar 11. Bentuk umum reaksi propagasi..... | 15 |
| Gambar 12. Rekombinasi anion-kation | 16 |
| Gambar 13. Pemisahan anion | 16 |
| Gambar 14. Transfer proton..... | 16 |
| Gambar 15. Transfer ion hidrida..... | 16 |
| Gambar 16. Pengusiran proton | 17 |
| Gambar 17. Viskometer Kapiler (a) Ostwald dan (b) Ubbelohde | 22 |
| Gambar 18. Reaksi Pembentukan Alkoksida..... | 33 |
| Gambar 19. Reaksi Eterifikasi Williamson | 34 |
| Gambar 20. Reaksi Pengambilan Asam Eugenil Oksiasetat dengan Pengasaman..... | 34 |
| Gambar 21. Perbandingan Spektra FTIR (a) Eugenol dan (b) Senyawa Hasil Eterifikasi Eugenol | 36 |
| Gambar 22. Spektra ¹ H NMR (a) Eugenol dan (b) Asam Eugenil Oksiasetat | 39 |
| Gambar 23. (a) Kromatogram dan (b) Spektra Massa dari Asam Eugenil Oksiasetat | 41 |
| Gambar 24. Pola Fragmentasi dari Asam Eugenil Oksiasetat | 43 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gambar 25. Pola Fragmentasi dimulai dari Fragmen dengan $m/z = 191$ (1).... | 44 |
| Gambar 26. Pola Fragmentasi dimulai dari Fragmen dengan $m/z = 163$ (2).... | 45 |
| Gambar 27. Pola Fragmentasi dimulai dari Fragmen dengan $m/z = 147$ (3).... | 46 |
| Gambar 28. Pola Fragmentasi dimulai dari Fragmen dengan $m/z = 207$ (4).... | 46 |
| Gambar 29. Reaksi Hidrolisis Katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | 47 |
| Gambar 30. Spektra FTIR Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) | 49 |
| Gambar 31. Dissosiasi Inisiator | 50 |
| Gambar 32. Kemungkinan Reaksi Inisiasi Katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ pada DVB ... | 51 |
| Gambar 33. Kemungkinan Reaksi Propagasi Kopolimerisasi Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) | 53 |
| Gambar 34. Reaksi Terminasi Kopolimerisasi Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)..... | 53 |
| Gambar 35. Kemungkinan Reaksi Kopolimerisasi Asam Eugenil Oksiasetat dengan DVB | 54 |
| Gambar 36. Grafik Hubungan C versus η_{sp}/C larutan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dalam pelarut kloroform..... | 55 |
| Gambar 37. Spektra Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi Ionofor..... | 57 |
| Gambar 38. Perbandingan grafik pertukaran kation Cu^{2+} terhadap kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) maupun kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor | 58 |
| Gambar 39. Perkiraan Struktur Ionofor- Cu^{2+} | 61 |
| Gambar 40. Kemungkinan struktur kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor- Cu^{2+} | 62 |

DAFTAR LAMPIRAN

| | Halaman |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Lampiran 1. Perhitungan Rendemen Asam Eugenil Oksiasetat | 68 |
| Lampiran 2. Perhitungan % Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) | 69 |
| Lampiran 3. Perhitungan Berat Molekul Relatif Kopoli(asam eugenil Oksiasetat-DVB)..... | 70 |
| Lampiran 4. Perhitungan Derajat Polimerisasi Kopoli(asam eugenil Oksiasetat-DVB)..... | 73 |
| Lampiran 5. Data AAS | 74 |
| Lampiran 6. Perhitungan Kapasitas Kopoli(asam eugenil oksiasetat- DVB) sebagai Penukar Kation Cu^{2+} | 76 |
| Lampiran 7. Diagram Alir Sintesis Asam Eugenil Oksiasetat..... | 77 |
| Lampiran 8. Diagram Alir Kopolimerisasi Kopoli(asam eugenil oksiasetat- DVB)..... | 78 |
| Lampiran 9. Diagram Alir Impregnasi Resin Turunan Eugenol dengan Ionofor..... | 79 |
| Lampiran 10. Diagram Alir Uji Kemampuan Kopolimer Sebagai Penukar Kation Cu^{2+} | 80 |

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang Masalah

Dewasa ini polimer terus diteliti, dikembangkan dan semakin diperluas penggunaannya. Perkembangan industri polimer yang cukup pesat memberikan sejumlah terobosan baru untuk menciptakan berbagai sistem polimer baru maupun pengembangan sistem polimer yang telah ada. Polimer dibuat untuk menggantikan material tradisional mulai dari konstruksi bangunan (cat, pipa, dan sebagainya), industri kemasan (botol, film, plastik, nampan dan sebagainya), industri serat kain (poliester, nylon), sampai ke industri otomotif dan pesawat terbang. Oleh karena itu pembuatan polimer sintetis memegang peranan penting dalam perekonomian masyarakat industri modern.

Polimerisasi dengan bahan dasar senyawa bahan alam seperti eugenol dan turunannya telah banyak diteliti. Leny (1996) melakukan polimerisasi kationik butilisoeugenol dengan katalis H_2SO_4 pekat dan $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Rastuti (1998) telah melakukan polimerisasi eugenol dengan katalis H_2SO_4 pekat tanpa media, dengan media n-heksana dan dengan media toluena dengan hasil berturut-turut 78,74%, 56,54%, dan 14,38%. Handayani (1998) telah melakukan sintesis polieugenol dengan katalis H_2SO_4 pekat dan $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, hasil yang diperoleh 69,31% dan 82,76%. Anggraeni (1998) telah mempelajari pengaruh media terhadap polimerisasi eugenol dengan inisiator $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, diperoleh hasil 83,34% dan 73,36%. Dari penelitian-penelitian tersebut maka diketahui bahwa polimerisasi kationik terhadap eugenol tanpa media dengan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ adalah yang terbaik. Penelitian ini menggunakan monomer asam eugenil oksiasetat yang berbentuk padatan, sehingga proses kopolimerisasinya memerlukan media.

Polimer eugenol dan turunannya semakin luas digunakan. Aplikasinya antara lain adalah sebagai katalis, resin penukar ion, dan membran cair. Andrea (1989) memanfaatkan polistirena yang disulfonasi sebagai resin penukar ion. Van der Maarel (1996) mempelajari penggunaan poli(stirena sulfonat) yang

disambungsilangkan dengan DVB sebagai resin penukar ion. Setyowati (1999) memanfaatkan polimer eugenol yang disambungsilangkan dengan DVB sebagai resin penukar kation. Hartati (2003) melakukan sintesis Kopoli(eugenol-DVB) sulfonat sebagai resin penukar kation yang diujikan pada ion Ca^{2+} . Muslimin (2005) juga telah mensintesis Kopoli(anetol-DVB) sulfonat sebagai resin penukar kation Ca^{2+} .

Dalam metode pemisahan dengan metode transport membran harus ada ligan selektif yang mengandung gugus aktif yang selektif terhadap logam-logam tertentu. Sriyanto (2002) telah mensintesis Poli(eugenoksi asetat) secara kationik sebagai ligan untuk ekstraksi Fe^{3+} . Harwati (2002) juga melakukan sintesis asam poli(eugenil oksiasetat) sebagai ligan yang digunakan untuk trasport membran cair terhadap Cu^{2+} . Sintesis kopoli(eugenol-asam eugenil oksiasetat) telah dilakukan Mahawati (2005) dan aplikasinya untuk *recovery* logam dengan metode transport membran cair yang telah dilakukan oleh Maryadi (2005) dan Pidiyanti (2005). Sedangkan penelitian tentang katalis telah dilakukan oleh Handayani (1999) yaitu sintesis poli(eugenol sulfonat) yang dimanfaatkan sebagai katalis asam dalam siklusasi sitronelal.

Suatu senyawa dapat dimanfaatkan dalam pemisahan logam, resin, maupun membran, harus merupakan ligan yang selektif, dimana harus mempunyai gugus aktif. Semua resin mempunyai gugus aktif antara lain $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ sebagai pusat pertukaran. Resin dengan gugus terionisasi kuat seperti $-\text{SO}_3\text{H}$, R_3NH disebut sebagai resin penukar kuat, sedangkan gugus ion yang terionisasi secara parsial seperti $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, dan $-\text{NH}_2$ dikenal sebagai resin penukar lemah.

Polimer dari eugenol dapat dimanfaatkan sebagai resin penukar kation, karena mempunyai gugus hidroksi sebagai pusat pertukaran. Eugenol dapat dibuat turunan untuk dimanfaatkan sebagai penukar kation yaitu dengan membentuk gugus aktif baru. Gugus aktif yang dapat dibuat dari turunan eugenol antara lain karboksilat dan sulfonat.

Transformasi eugenol menjadi turunannya yang mengandung gugus karboksilat dapat dilakukan dengan reaksi eterifikasi Williamson membentuk

asam eugenil oksiasetat, sedangkan yang mengandung gugus sulfonat dapat dilakukan dengan sulfonasi membentuk eugenol sulfonat.

Proses peningkatan efisiensi pertukaran dapat dilakukan dengan sambungsilang menggunakan DVB untuk membentuk struktur mirip dengan jaring, sehingga ion-ion logam selain tertukar dengan H^+ pada gugus hidroksi, ion-ion logam yang mempunyai ukuran sesuai dengan ukuran jaring yang terbentuk akan terjebak dalam jaring.

Pada penelitian ini dilakukan transformasi eugenol menjadi turunan eugenol yang mempunyai pusat reaksi asam karboksilat (-COOH) yaitu asam eugenil oksiasetat dan sintesis Kopolimer(asam eugenil oksiasetat-DVB) yang akan dimanfaatkan sebagai resin.

Peningkatan efektivitas resin dapat dilakukan dengan impregnasi ionofor tertentu. Resin terimpregnasi menjadi lebih efektif dalam mengikat ion logam karena ionofor dapat membentuk ikatan terhadap logam.

Salah satu ionofor yang dapat digunakan untuk modifikasi adalah 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazobenzena. Modifikasi resin yang terbentuk dengan cara impregnasi dengan 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazobenzena dilakukan dalam rangka untuk memperoleh produk resin yang lebih efektif digunakan sebagai penukar kation. Ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazobenzena mempunyai 2 atom O dan 2 atom N yang diperkirakan dapat membentuk ikatan kompleks yang lebih efektif dengan ion logam, karena baik atom O maupun atom N merupakan donor pasangan elektron yang baik dalam pembentukan kompleks dengan logam melalui asam basa Lewis.

Pencemaran lingkungan oleh berbagai zat pencemar merupakan permasalahan lingkungan yang terus berlanjut tanpa henti. Salah satu polutan yang banyak mengakibatkan pencemaran lingkungan, terutama lingkungan perairan adalah logam berat. Tembaga (Cu) merupakan logam penting yang sering digunakan sebagai bahan baku dalam perindustrian. Logam Cu sering diolah untuk berbagai kebutuhan kehidupan manusia. Dalam pengolahan Cu sering menghasilkan sisa-sisa produksi sebagai limbah yang menimbulkan efek terhadap lingkungan.

Pada penelitian ini dilakukan impregnasi terhadap Kopolimer(asam eugenil oksiasetat-DVB) dengan ionofor. Uji kemampuan kopolimer sebagai penukar kation dilakukan terhadap kation Cu^{2+} .

B. Perumusan Masalah

1. Identifikasi Masalah

Monomer asam eugenil oksiasetat mempunyai gugus eter. Pembuatan eter dapat dilakukan dengan berbagai cara yaitu melalui dehidrasi intermolekular alkohol dan sintesis eterifikasi Williamson.

Kopolimerisasi dapat dilakukan secara anionik maupun kationik. Untuk mempercepat proses polimerisasi yang terjadi biasanya digunakan katalis. Katalis yang biasa digunakan adalah BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , dan asam kuat lainnya (seperti H_2SO_4 pekat, HI, H_3PO_4).

Modifikasi kopolimer dilakukan dengan cara impregnasi ionofor agar didapatkan resin yang efektif sebagai penukar ion. Ionofor yang dapat digunakan antara lain meso-Tetraphenylporphyrin Manganese (III) chloride complex / $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{ClMnN}_4$; 1,4-Butilen Glikol Dibenzoat (Wibowo, 2002); Aliquat-336 ($\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]\text{Cl}$) (Edioloegito, 2005); N,N'-dibenzil-1,4,10,13-tetraoksa-7,16-diazosiklo oktadekana ($\text{DBA}_{218}\text{C}_6$) (Wahab,dkk, 2005) dan 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazobenzena.

Uji penentuan kapasitas pertukaran kation kopolimer terimpregnasi dapat dilakukan dengan kation antara lain Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , dan Fe^{3+} .

Analisis hasil sintesis dilakukan dengan Spektroskopi FTIR, $^1\text{HNMR}$, dan GC-MS, sedangkan karakterisasinya dilakukan dengan penentuan BM. Analisis banyaknya kation yang tertukar dilakukan dengan AAS.

2. Batasan Masalah

Berdasarkan identifikasi masalah tersebut diatas, maka pada penelitian ini dilakukan batasan masalah sebagai berikut:

- a. Eugenol yang digunakan diperoleh dari PT Indesso Aroma Purwokerto Jawa Tengah.
- b. Sintesis monomer asam eugenil oksiasetat menggunakan metode sintesis eterifikasi Williamson menggunakan pereaksi NaOH dan asam kloroasetat.
- c. Kopolimerisasi asam eugenil oksiasetat dan DVB dilakukan secara kationik dengan menggunakan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dalam pelarut benzena.
- d. Analisis struktur asam eugenil oksiasetat dilakukan dengan menggunakan spektroskopi FTIR, ^1H NMR dan GC-MS.
- e. Analisis struktur Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dilakukan dengan menggunakan spektroskopi FTIR.
- f. Penentuan berat molekul relatif Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dilakukan dengan metode viskometri Ostwald.
- g. Modifikasi kopolimer dilakukan dengan impregnasi ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazobenzena.
- h. Analisis struktur Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor dilakukan spektroskopi FTIR.
- i. Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor sebagai penukar kation ditukarkan dengan kation Cu^{2+} .
- j. Analisis banyaknya kation Cu^{2+} yang tertukar dilakukan dengan AAS.

3. Rumusan Masalah

Berdasarkan batasan masalah tersebut di atas, maka pada penelitian ini dilakukan rumusan masalah sebagai berikut:

- a. Apakah Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dapat disintesis melalui reaksi kopolimerisasi antara asam eugenil oksiasetat dan DVB secara kationik dengan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dalam pelarut benzena?

- b. Apakah modifikasi Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dapat dilakukan dengan impregnasi ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazo benzena?
- c. Bagaimana kemampuan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor sebagai penukar kation Cu^{2+} .

C. Tujuan Penelitian

- a. Mensintesis Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) melalui reaksi kopolimerisasi antara asam eugenil oksiasetat dan DVB secara kationik dengan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
- b. Modifikasi kopolimer hasil sintesis dengan cara impregnasi dengan ionofor untuk memperoleh resin efektif Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor.
- c. Membandingkan kemampuan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor sebagai penukar kation Cu^{2+} .

D. Manfaat Penelitian

- a. Manfaat secara teoritis, diharapkan dapat menambah khasanah ilmu pengetahuan secara umum dan ilmu kimia polimer secara khusus, serta dapat dijadikan sebagai referensi bagi penelitian selanjutnya.
- b. Secara praktis dapat memperluas pemanfaatan eugenol yang merupakan komponen utama minyak daun cengkeh dan meningkatkan nilai ekonomisnya.

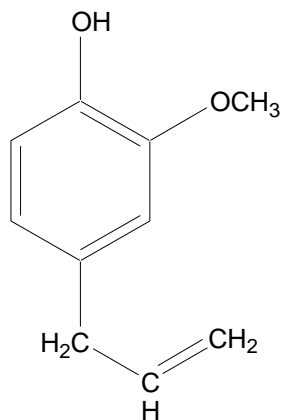
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

A. Landasan Teori

1. Eugenol

Eugenol merupakan komponen utama minyak daun cengkeh yaitu sebesar 80% volume (Sastrohamidjojo, 1981). Rumus molekul eugenol adalah $C_{10}H_{12}O_2$ (BM = 164,20) dengan komposisi C = 74,44%; H = 7,37% dan O = 17,49%. Eugenol mempunyai struktur seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1 (Howard dan Meylan, 1997)



Gambar 1. Struktur eugenol

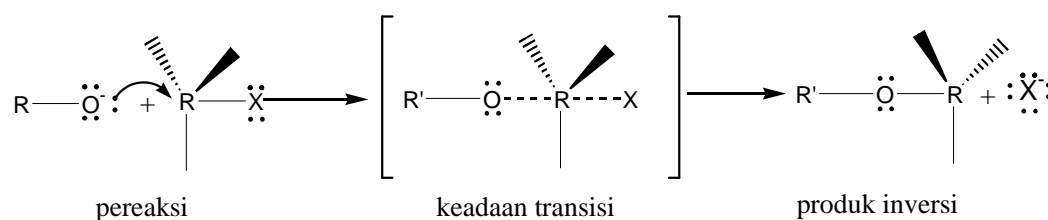
Eugenol merupakan zat yang berwujud cair pada suhu kamar, berwarna kuning pucat atau tidak berwarna, dengan titik didih 225°C, titik leleh -9,2 sampai -9,1°C, indeks bias 1,541 dan berat jenis 1,066 g/ml (Sastrohamidjojo, 1981).

Nama lain eugenol adalah 2-metoksi-4-(2-propenil)fenol, 4-alil-2-metoksifenol, alilguikol, asam eugenat dan asam kariofilat. Eugenol bersifat asam, pada suhu kamar berwujud cairan, tidak berwarna atau agak kekuningan dan menjadi agak gelap jika dibiarkan di udara terbuka, mudah terbakar dan berbau tajam. Jika terkena kulit seperti terbakar, mempunyai rasa pedas dan sedikit larut dalam air serta larut baik dalam alkohol, kloroform dan eter. (<http://www.chemicalland21.com>).

Eugenol memiliki gugus hidroksi, metoksi dan alil. Adanya ketiga gugus ini memungkinkan eugenol sebagai bahan dasar sintesis berbagai senyawa lain. Eugenol dapat diperoleh melalui isolasi minyak daun cengkeh dengan cara ekstraksi menggunakan NaOH, dengan ditambahkan larutan basa, maka eugenol akan membentuk garam eugenolat yang dapat dipisahkan dari komponen lain. Pengambilan kembali eugenol dapat dilakukan dengan penambahan larutan asam yang akan mengubah garam natrium eugenolat menjadi eugenol (Sastrohamidjojo, 1981).

2. Reaksi Eterifikasi Williamson

Salah satu reaksi substitusi nukleofilik untuk mensintesis eter asimetris yang terkenal adalah reaksi eterifikasi Williamson. Prinsip metode ini adalah suatu reaksi substitusi nukleofilik S_N2 antara alkil halida dengan suatu alkoksida atau fenoksida yang membentuk ikatan karbon-oksigen dari eter (McMurry, 1994). Reaksi umum pembuatan eter adalah seperti yang terlihat pada Gambar 2 (Wade, 1999).



Gambar 2. Reaksi Umum Pembuatan Eter

Keberhasilan sintesis eter menggunakan metode ini dipengaruhi oleh sifat dari substrat yang digunakan. Sintesis paling berhasil adalah apabila menggunakan substrat yang reaktif untuk reaksi substitusi S_N2, yaitu: metil halida atau alkil halida primer. Sedangkan penggunaan alkil halida sekunder atau tersier kurang berhasil karena cenderung bereaksi dengan basa alkoksida secara eliminasi daripada substitusi (Solomon, 1994).

Pembuatan alkoksida dari alkoholnya biasanya digunakan pereaksi logam natrium atau natrium hidrida. Apabila digunakan suatu alkohol aromatik misalnya fenol atau turunannya, alkoksidanya dapat dibuat cukup dengan penambahan larutan natrium hidroksida atau kalium hidroksida (Cram dan Hammond, 1964).

3. Polimer dan Kopolimer

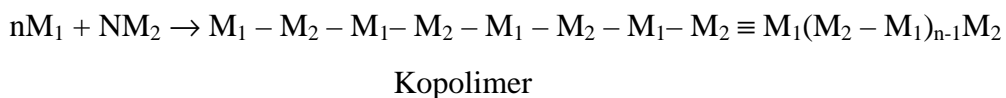
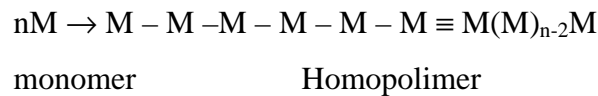
Polimer merupakan makromolekul dengan massa molekul besar yang terbentuk dari unit-unit berulang sederhana. Nama polimer berasal dari bahasa Yunani *Poly* yang berarti "banyak", dan *mer* yang berarti "bagian". Makromolekul merupakan istilah yang sinonim dengan polimer. Polimer disintesis dari molekul-molekul sederhana yang disebut *monomer* ("bagian tunggal") (Stevens, 2001). Polimer dapat diperoleh secara alamiah maupun secara sintetis. Contoh polimer alami adalah pati, selulosa dan glikogen. Sedangkan contoh polimer sintetis adalah Poly Vinil Chlorida (PVC), Poly Vinil Alcohol (PVA), nilon, polimetil metakrilat dan poly(tetrafluoroetena) (Cowd, 1991).

Menurut Dr. W. H. Carothers, seorang ahli kimia di Amerika Serikat, polimerisasi dikelompokkan menjadi dua golongan, yakni polimerisasi adisi dan polimerisasi kondensasi. Polimerisasi adisi melibatkan reaksi rantai dan secara khusus pada senyawa-senyawa yang mempunyai ikatan rangkap, seperti misalnya etena dan turunan-turunannya. Penyebab reaksi rantai tersebut bisa berupa radikal bebas atau ion. Sedangkan pada polimerisasi kondensasi melibatkan penggabungan molekul-molekul kecil, menghasilkan molekul besar melalui reaksi kondensasi diikuti dengan penyingkiran molekul kecil, seperti air. Baik polimer bercabang maupun polimer sambung-silang dapat terbentuk melalui polimerisasi adisi ataupun kondensasi (Cowd, 1991).

Aplikasi polimer yaitu plastik, karet, serat, lapisan pelindung dan penutup permukaan serta zat perekat (adhesive). Selain aplikasi tersebut, polimer juga dikembangkan untuk pengolahan air dan sebagai katalis, contohnya resin penukar ion yang mempunyai kemampuan mengikat ion-ion tertentu dengan melepaskan ion-ion dari matriks resin ke dalam larutan.

Polimer yang paling sederhana adalah homopolimer yang mempunyai struktur sama pada kesatuan berulang. Kopolimer merupakan polimer yang terbuat dari dua atau lebih monomer yang berbeda sehingga memungkinkan diperoleh struktur yang beragam. Dalam kopolimer tersebut kadang-kadang sifat yang baik dari tiap homopolimer dapat digabungkan atau dipertahankan dan itu

merupakan keuntungan dari reaksi kopolimerisasi. Diagram homopolimer dan kopolimer dapat dilihat pada Gambar 3.

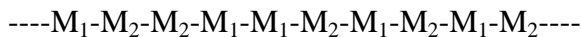


Gambar 3. Susunan Homopolimer dan Kopolimer

Berdasarkan struktur urutan kesatuan berulang monomer 1 (M_1) terhadap yang lain (M_2) sepanjang satu rantai polimer, maka kopolimer dapat dikelompokkan menjadi 4 macam:

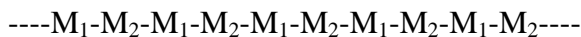
a. Kopolimer Acak

Kopolimer ini mempunyai struktur yang terbentuk dari sejumlah kesatuan berulang yang berbeda dan tersusun secara acak dalam rantai polimer.



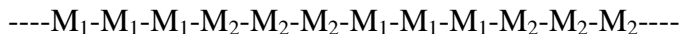
b. Kopolimer Berselang-seling

Kopolimer ini tersusun oleh beberapa kesatuan berulang yang berbeda berselang-seling dalam rantai polimer.



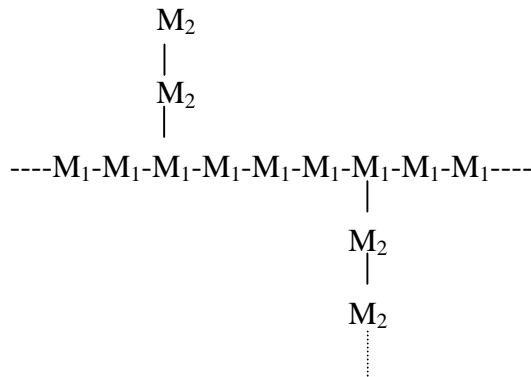
c. Kopolimer Blok

Kopolimer blok terdiri dari kelompok suatu kesatuan berulang berselang-seling dengan kelompok kesatuan berulang lainnya dalam rantai polimer.



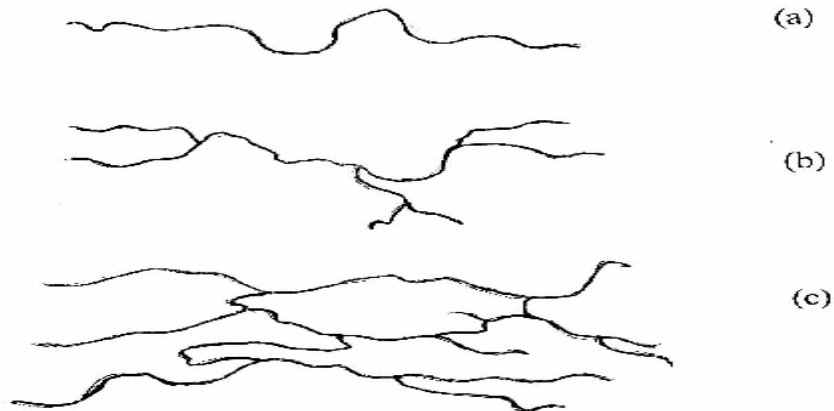
d. Kopolimer Cangkuk

Kopolimer cangkuk tersusun oleh satu macam kesatuan berulang membuat cabang pada rantai tulang punggung (*backbone*) lurus yang mengandung hanya satu macam kesatuan berulang.



(McMurry, 2000)

Polimer-polimer juga bisa digambarkan sebagai linier, bercabang dan jaringan (*network*), seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Representasi dari jenis-jenis polimer: (a) linier, (b) bercabang dan (c) jaringan

(Stevens, 1975)

4. Polimerisasi dan Kopolimerisasi Ionik

Kopolimerisasi merupakan proses polimerisasi yang menghasilkan kopolimer, pada proses kopolimerisasi inilah memungkinkan sintesis berbagai polimer dengan sifat yang berbeda dari monomer yang terbatas. Menurut Ellias (1991), pada polimerisasi ionik kopolimer blok cenderung terbentuk hal ini disebabkan adanya perbedaan nukleofilitas maupun elektrofilitasnya.

Polimerisasi dapat berlangsung dengan mekanisme yang tidak melibatkan radikal bebas, dikenal dengan sebutan polimerisasi ionik. Pada polimerisasi ionik pembawa rantai dapat berupa ion karbonium (polimerisasi kation) atau karbanion (polimerisasi anion) (Stevens, 2001).

a. Polimerisasi Kationik

Monomer yang mengandung ikatan rangkap C=C hampir semua dapat mengalami polimerisasi radikal, tetapi hanya monomer yang memiliki gugus substitusi pelepas elektron yang dapat mengalami polimerisasi kationik (Cowd, 1991). Dalam polimerisasi kationik pembawa rantainya adalah ion karbonium. Polimerisasi kationik meliputi tahap inisiasi, propagasi dan terminasi.

1) Tahap Inisiasi

Tahap inisiasi merupakan tahap pengaktifan. Inisiasi ditimbulkan oleh adisi elektrofil ke molekul monomer (Gambar 5).



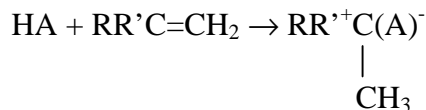
Gambar 5. Adisi elektrofil ke molekul monomer

(Stevens, 2001)

Pada tahap ini mengikuti hukum Markovnikov yaitu kestabilan karbonium yang terbentuk yang menentukan reaktivitas monomer. Inisiator yang menyebabkan polimerisasi dalam reaksi polimerisasi kationik diantaranya adalah:

a) Asam Brownsted (Donor Proton)

Tahap inisiasi dapat dilakukan dengan penambahan suatu asam Brownsted, dimana asam Brownsted akan menginisiasi polimerisasi kationik dengan memprotonasi ikatan rangkap. Metodenya bergantung pada penggunaan asam yang cukup kuat dengan konsentrasi yang sesuai agar terjadi protonasi, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6.



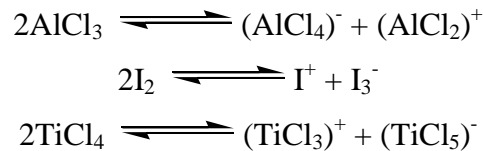
Gambar 6. Inisiasi oleh Asam Brownsted

(O dian, 1991)

b) Asam Lewis

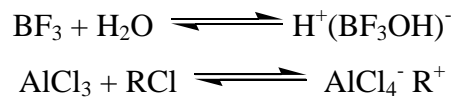
Berbagai asam Lewis juga digunakan untuk menginisiasi polimerisasi kationik, secara umum pada temperatur rendah dengan

pembentukan polimer dengan berat molekul tinggi dan hasil yang tinggi (Odian, 1991). Beberapa asam Lewis mengalami autoionisasi, reaksinya dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Reaksi Autoionisasi Asam Lewis

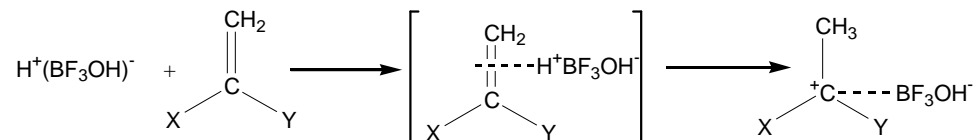
Asam Lewis jarang bisa efektif ketika sendirian, ia memerlukan hadirnya ko-katalis seperti air, asam trikloroasetat, alkil halogenida, eter atau monomer itu sendiri. Dengan ko-katalis ini asam Lewis membentuk senyawa terdisosiasi, reaksi disosiasinya dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Reaksi Dissosiasi Asam Lewis

(BillMeyer, 1984)

Kation yang dihasilkan dari reaksi ditambahkan ke monomer dan memulai reaksi polimerisasi, seperti yang ditunjukkan Gambar 9 (Ellias, 1997).

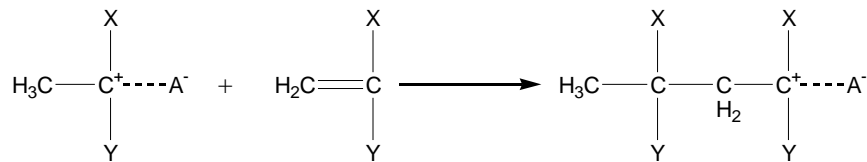


Gambar 9. Inisiasi oleh kation hasil disosiasi

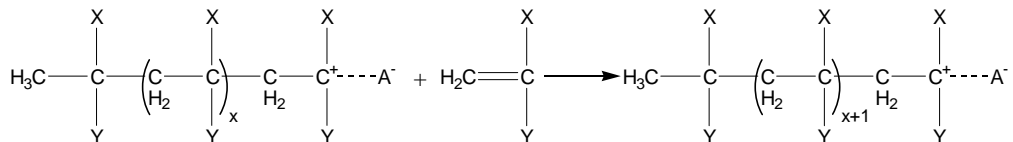
- c) Inisiator lain yang bisa menimbulkan polimerisasi kationik diantaranya adalah senyawa-senyawa yang mampu terionkan seperti trifenilmetil halida, tropilium halida dan yodium (Stevens, 2001).

2) Tahap Propagasi

Tahap propagasi merupakan tahap perpanjangan rantai. Dalam tahap propagasi ini berlangsung adisi monomer pada ion karbonium yang telah dihasilkan pada tahap inisiasi. Reaksi propagasi diantaranya berlangsung seperti ditunjukkan pada Gambar 10 dan 11 (Ellias, 1997).



Gambar 10. Reaksi Propagasi



Gambar 11. Bentuk umum reaksi propagasi

Pada tahap propagasi dapat pula terjadi polimerisasi isomerisasi apabila monomernya memungkinkan terjadinya penataan ulang intramolekulnya.

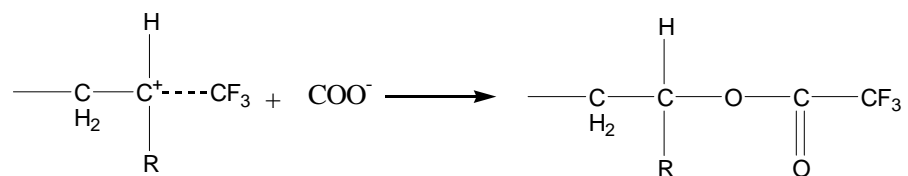
3) Tahap Terminasi

Tahap terminasi merupakan tahap berakhirnya proses polimerisasi. Tahap ini dapat dilakukan dengan berbagai cara, baik dengan reaksi transfer maupun reaksi terminasi.

a) Reaksi terminasi spontan

Ø Melalui rekombinasi anion-kation

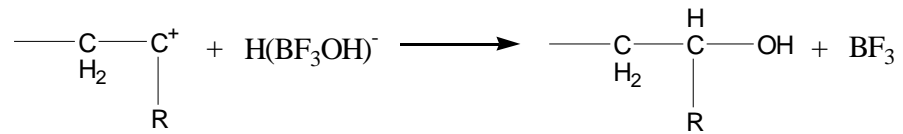
Reaksi terminasi spontan melalui reaksi rekombinasi kation-anion terjadi dengan pembentukan terminal ester. Contoh rekombinasi kation-anion ditunjukkan oleh Gambar 12.



Gambar 12. Rekombinasi anion-kation

Ø Melalui reaksi pemisahan anion

Sedangkan reaksi terminasi melalui reaksi pemisahan anion terjadi melalui serangan ion karbonium kepada ion lawan yang paling lemah. Contoh pemisahan anion ditunjukkan oleh Gambar 13.



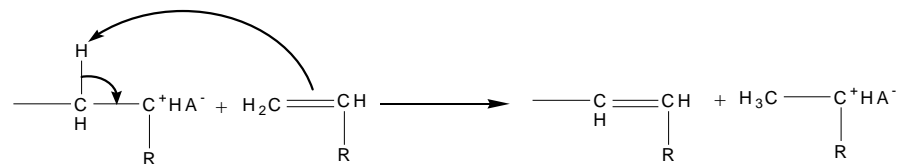
Gambar 13. Pemisahan anion

(Rempp and Merrill, 1991)

b) Reaksi transfer

Ø Transfer proton ke monomer

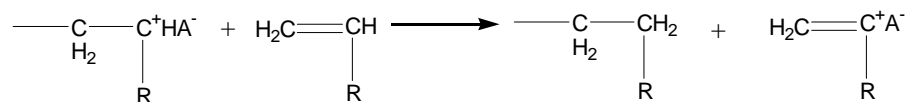
Reaksi terminasi melalui reaksi transfer proton ke monomer ditunjukkan oleh Gambar 14.



Gambar 14. Transfer proton

Ø Transfer ion hidrida ke monomer

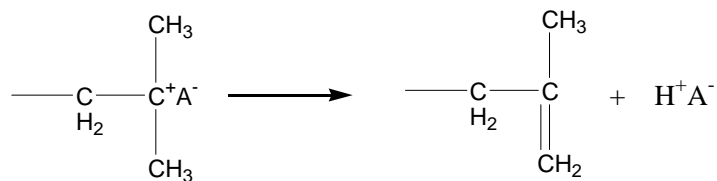
Reaksi terminasi melalui reaksi transfer ion hidrida ditunjukkan oleh Gambar 15.



Gambar 15. Transfer ion hidrida

Ø Pengusiran proton

Reaksi terminasi melalui reaksi pengusiran proton ditunjukkan oleh Gambar 16.



Gambar 16. Pengusiran proton

(Rempp and Merrill, 1991)

Ø Transfer anion

Menurut Rempp and Merrill (1991), substansi tertentu dapat bereaksi dengan ion karbonium pada ujung rantai untuk menghasilkan spesies kationik dengan reaktivitas lebih rendah dan sering menyebabkan berhentinya pertumbuhan rantai. Reagen yang sangat nukleofilik seperti air, alkohol, amonia dan amida sering digunakan secara berlebihan untuk menghentikan polimerisasi kationik. Ini sering digunakan setelah perubahan selesai untuk menonaktifkan ko-inisiator. Terminasi dengan reagen ini melibatkan transfer anion $-OH$, $-OR$, atau $RCOO^-$ ke karbokation (O dian, 1991).

b. Polimerisasi Anionik

Monomer $CH_2 = CHX$ dapat mengalami polimerisasi anionik. Pada polimerisasi anion bertindak yang sebagai pembawa rantai adalah ion karbanion. Monomer yang mengandung substituen elektronegatif, misalnya propenitril (akrilonitril), metil 2-metil propenoat (metil metakrilat), dan bahkan feniletena (stirena), tergolong yang dapat mengalami polimerisasi anionik. Seperti halnya dengan pada polimerisasi kation, reaksi polimerisasi anion paling baik berlangsung pada suhu rendah. Katalis yang dapat dipakai meliputi logam alkali, alkil, aril dan amida logam alkali. Salah satu penerapan paling awal dari polimerisasi ini dalam dunia industri adalah pada pembuatan karet sintetik dengan katalis logam alkali (Cowd, 1991).

5. Pertukaran Ion dan Resin Penukar Ion

Pertukaran ion adalah suatu reaksi kimia dapat balik yang terjadi pada ion dari larutan yang ditukar dengan sejumlah besar muatan yang sama dari ion yang diserang pada partikel padat (www.remco.com/ix.htm).

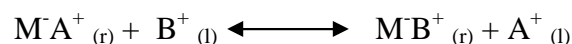
Padatan penukar ion dapat berfungsi dengan efektif dan proses pertukaran ion berlangsung dengan cukup cepat, apabila padatan tersebut bersifat terbuka dan memiliki struktur molekul permeabel. Struktur tersebut akan memudahkan ion dan molekul pelarut dapat bergerak secara bebas keluar masuk melewati

padatan tersebut. Padatan penukar ion dalam analisis harus mempunyai sifat tidak larut dalam air dan pelarut organik. Syarat lain padatan mengandung ion-ion aktif atau ion-ion lawan yang akan menukarkan secara reversibel dengan ion-ion lain tanpa perubahan fisik yang berharga yang terjadi dalam material (Vogel's, 1989).

Resin penukar ion merupakan suatu kerangka polimer baik senyawa organik maupun anorganik yang mempunyai berat molekul tinggi yang tidak larut dalam medium (fasa berair) serta mempunyai gugus aktif tempat pertukaran ion-ion resin dengan larutan. Polimer membawa suatu harga elektrik yang secara nyata dinetralkan oleh harga-harga pada ion larutan. Suatu penukar kation terdiri dari suatu anion polimerik dengan kation aktif, dimana suatu penukar anion adalah suatu polimer kation dengan anion aktif.

Bahan penukar ion harus mempunyai sifat selektivitas yang tinggi, luas permukaan yang besar, daya serap tinggi, keteraturan struktur dan bentuk yang dapat diregenerasi serta mempunyai stabilitas fisika kimia yang baik. Reaksi pertukaran ion ada 2, yaitu reaksi pertukaran kation jika kation-kation dari fasa padatan ditukar dengan kation-kation yang berasal dari larutan dan reaksi pertukaran anion jika anion-anion dari fasa padatan dipertukarkan dengan anion-anion yang berasal dari larutan.

Reaksi pertukaran kation:



dimana

M^- = kerangka ionik polimer

A^+, B^+ = kation A, B

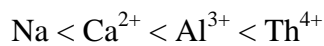
r = resin

l = larutan

Pertukaran sempurna mungkin terjadi jika kation yang akan menukar berasal dari larutan berlebihan. Anion dalam larutan hanya menetralkan muatan positif akan mendifusi membran sehingga potensial kimia kedua sisi membran akan sama. Faktor-faktor yang dapat menentukan distribusi ion-ion antara penukar ion dan larutan meliputi:

a. Sifat ion penukar

- 1) pada konsentrasi rendah larutan berair, kecenderungan pertukaran ion akan meningkat dengan kenaikan valensi penukar.



- 2) pada konsentrasi rendah larutan berair untuk ion-ion valensi satu maka kecenderungan pertukaran akan meningkat dengan penurunan ukuran ion kation terhidratnya ($\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$), dan untuk ion-ion valensi dua selain dipengaruhi oleh ukuran ion juga menyangkut disosiasi sebagian untuk garam-garam bivalen ($\text{Cd}^{2+} < \text{Bo}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Mg}^{2+} = \text{Zn}^{2+} < \text{Cu}^{2+} = \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$).

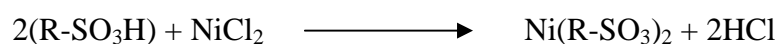
b. Sifat resin penukar kation

Adsorpsi ion-ion tergantung pada sifat gugus aktif resin. Resin penukar kation dari bahan organik tergantung pada derajat sambungsilang tinggi akan lebih selektif terhadap ion-ion dengan ukuran besar. Ion-ion yang berukuran lebih kecil mudah teradsorpsi.

Resin penukar ion diklasifikasi menjadi dua yaitu resin penukar kation dan resin penukar anion. Resin penukar kation apabila ion yang bergerak dan mengalami pertukaran bermuatan positif, dan penukar anion apabila ion yang mengalami pertukaran bermuatan negatif. Klasifikasi resin dapat diperluas menjadi penukar kation asam lemah dan kuat, serta penukar anion basa lemah dan kuat.

a. Resin penukar kation asam kuat

Resin ini mempunyai sifat kimia seperti asam kuat. Resin mengalami ionisasi sempurna baik dalam bentuk asam ($\text{R-SO}_3\text{H}$) atau garam ($\text{R-SO}_3\text{Na}$). Ia dapat mengubah garam logam menjadi garam yang sesuai dengan reaksi sbb:



H dan Na dalam resin asam kuat mengalami disosiasi tinggi. Ion Na^+ dapat bertukar dengan ion H^+ dan terbaca di seluruh interval pH,

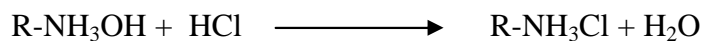
sehingga kapasitas pertukaran resin asam kuat tidak tergantung dari pH larutan. Resin digunakan dalam bentuk hidrogen untuk deionisasi sempurna dan digunakan dalam bentuk natrium untuk *water softening* (pertukaran kalsium dan magnesium).

b. Resin penukar kation asam lemah

Group ion pada resin penukar kation asam lemah adalah asam karboksilat (COOH). Resin ini mengalami disosiasi lemah. Resin asam lemah memperlihatkan afinitas ion hidrogen yang lebih tinggi daripada resin asam kuat. Derajat disosiasi dari resin asam lemah sangat dipengaruhi oleh pH larutan, sehingga kapasitas resin bergantung pada pH larutan.

c. Resin anion basa kuat

Resin anion basa kuat terionisasi sempurna dan dapat digunakan pada seluruh interval pH. Resin ini digunakan dalam bentuk hidroksil (OH) untuk deionisasi air. Ia akan bereaksi dengan anion dalam larutan dan mengubah larutan asam menjadi air murni.



d. Resin anion basa lemah

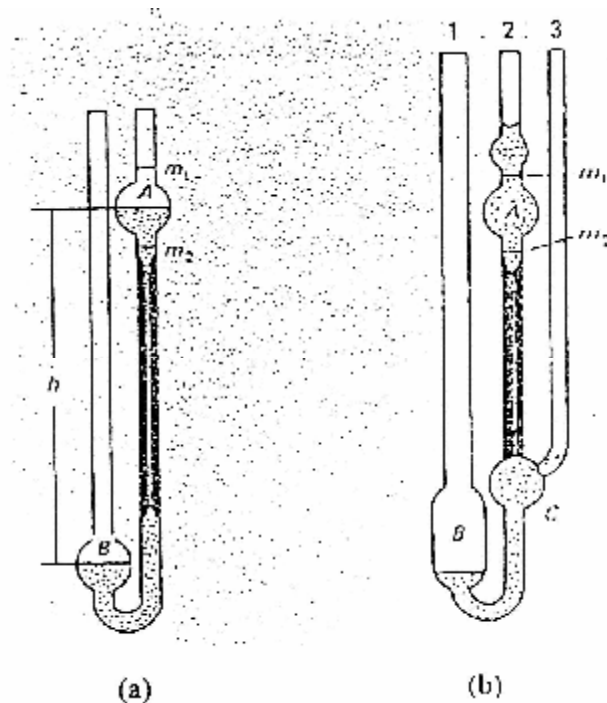
Derajat ionisasi resin anion basa lemah sangat bergantung dengan pH, sehingga memiliki kapasitas pertukaran yang minimum pada pH di atas tujuh. Resin ini hanya menarik asam kuat dan tidak dapat memisahkan garam (www.remco.com/ix.htm).

6. Penentuan Berat Molekul

Pada awal perkembangan kimia polimer, Staudinger (1930) mempelajari bahwa konsentrasi suatu polimer terlarut meningkatkan viskositas relatif larutan dibanding dengan pelarut murni. Viskositas adalah ukuran resistensi fluida untuk mengalir bila cairan dikenai tegangan. Peningkatan viskositas ini disebabkan secara prinsip oleh ukuran dan bentuk dari polimer terlarut (Allcock, 1981).

Metode penentuan viskositas sering dipakai karena dilihat dari sudut pandang kesederhanaan, akurasi, dan biaya didasarkan pada pengukuran laju alir larutan yang melalui pipa kapiler viskometer.

Pengukuran berat molekul relatif dengan metode viskometer ini pada dasarnya dilakukan dengan mengukur waktu yang diperlukan pelarut dan larutan polimer untuk mengalir antara dua tanda, m_1 dan m_2 . Dalam viskometer Ostwald (Gambar 17.a), volum cairan harus dibuat tetap karena ketika cairan mengalir ke bawah melalui pipa kapiler A, ia harus mendorong cairan naik ke B. Sehingga jika volum cairan berbeda maka massa cairan yang didorong menaiki tabung B akan berubah pula, dan menghasilkan waktu alir yang tak konsisten. Pada viskometer Ubbelohde (Gambar 17.b), pengukuran tidak bergantung pada volum cairan yang dipakai, karena viskometer dirancang untuk bekerja dengan cairan mengalir melalui kapiler tanpa cairan dibawahnya. Waktu alir diukur untuk pelarut dan untuk larutan polimer pada berbagai konsentrasi (Cowd, 1991).



Gambar 17. Viskometer kapiler (a) Ostwald dan (b) Ubbelohde

Nilai viskositas dapat dirumuskan berdasarkan persamaan Hagen-Poiseville (Persamaan (1))

$$h = \frac{p Pr^4 t}{8Vl} \dots\dots\dots (1)$$

dimana:

- h = viskositas (Nsm⁻²)
- P = tekanan tetes sepanjang kapiler (Nm⁻²)
- r = jari-jari kapiler (m)
- t = waktu alir cairan (s)
- V = volume cairan yang diukur (m³)
- l = panjang kapiler (m)

(Sime, 1990)

Viskositas relatif dari suatu larutan didefinisikan sebagai perbandingan antara viskositas larutan dengan pelarut murninya, jika faktor koreksi energi kinetiknya diabaikan.

$$h_r = \frac{h}{h_o} = \frac{t}{t_o} \dots\dots\dots (2)$$

dimana:

- η_r = viskositas relatif
- η = viskositas polimer terlarut
- η_o = viskositas pelarut murni
- t = waktu alir polimer terlarut dari $m_1 - m_2$
- t_o = waktu alir pelarut murni dari $m_1 - m_2$

Viskositas relatif tersebut nilainya selalu lebih besar daripada satu, karena keberadaan polimer terlarut yang selalu meningkatkan viskositas. Berdasarkan viskositas relatif, dapat ditemukan harga viskositas spesifik, η_{sp} , sebagai kenaikan fraksional dalam viskositas yang disebabkan oleh keberadaan polimer terlarut dalam pelarut, seperti yang ditunjukkan dalam persamaan (3).

$$h_{sp} = \frac{h - h_o}{h_o} = \frac{t - t_o}{t_o} = \eta_r - 1 \dots\dots\dots (3)$$

dimana

- η_{sp} = viskositas spesifik

(Cowd, 1991)

Viskositas spesifik dan viskositas relatif tidak berdimensi, nilainya tergantung pada konsentrasi polimer dalam larutan, mereka naik sebanding dengan naiknya konsentrasi. Oleh karena itu untuk menghilangkan efek konsentrasi, viskositas spesifik tersebut dibagi dengan konsentrasi dan diekstrapolasikan ke konsentrasi nol untuk memperoleh konsentrasi intrinsik, $[\eta]_i$. Harga kuantitas η_{sp}/C dimana C adalah konsentrasi polimer (g/cm^3), sering disebut sebagai viskositas spesifik tereduksi yang merupakan ukuran kapasitas spesifik dari polimer untuk meningkatkan viskositas relatif. Sedangkan viskositas intrinsik, $[\eta]_i$, didefinisikan sebagai limit dari viskositas tereduksi pada konsentrasi mendekati nol, dan dinyatakan pada persamaan (4).

$$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta]_i \dots\dots\dots (4)$$

secara matematis dapat ditulis sebagai

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta]_i + k'[\eta]_i^2 C \dots\dots\dots (5)$$

dimana

$[\eta]_i$ = viskositas intrinsik

k' = konstanta

dengan melihat persamaan 4 dan 5, memberikan petunjuk bahwa viskositas intrinsik $[\eta]_i$ dapat diperoleh dengan mengekstrapolasikan dari data eksperimen dari viskositas tereduksi (η_{sp}/C), ke konsentrasi nol (Stevens, 2001).

Massa molekul nisbi dari suatu polimer dapat ditentukan dengan persamaan Mark dan Houwink (persamaan (6)) yang mengkaitkan viskositas intrinsik $[\eta]_i$ pada massa molekul nisbi (M) (Rudin, 1999).

$$[\eta]_i = KM_i^a \dots\dots\dots (6)$$

atau

$$\ln [\eta]_i = \ln K + a \ln M_i \dots\dots\dots (7)$$

dimana

$[\eta]_i$ = viskositas intrinsik

- M_i = berat molekul relatif polimer
K = konstanta khas untuk sistem polimer-pelarut tertentu
a = konstanta khas untuk bentuk polimer terlarut dalam suatu pelarut
($0 < a < 1$)

K dan a harus ditentukan dengan menggunakan paling sedikit dua sampel polimer yang mempunyai massa molekul nisbi berbeda, dan harga molekul nisbi ini diukur dengan menggunakan metode mutlak, seperti osmometri atau hamburan sinar (Allcock, 1981).

7. Impregnasi

Impregnasi adalah proses memasukkan material tertentu ke dalam pori-pori suatu resin polimer yang melibatkan interaksi fisika antara pori material dengan impregnan. Impregnasi bisa juga disebut sebagai penambahan larutan prekursor ke dalam pengemban, dimana sejumlah volume larutan yang mengandung prekursor unsur aktif dari katalis ditambahkan pada pengemban.

Ada dua cara impregnasi, yaitu cara pembasahan (*incipient wetness impregnation*) dan impregnasi dengan perendaman (*dipping impregnation*) (Augustine dalam Fitriyani, 2006).

a. Impregnasi cara pembasahan

Dilakukan dengan cara membasahi pengemban oleh sejumlah larutan yang mengandung senyawa logam yang mempunyai volume kecil atau sama dengan volume pori pengemban dan produk yang dihasilkan kemudian dikeringkan. Metode ini mempunyai keuntungan karena tekniknya yang sederhana dan biayanya murah. Kelemahannya adalah pemuatan logam dibatasi oleh kelarutan senyawa tersebut. Kelemahan ini dapat diatasi dengan melakukan impregnasi secara berulang-ulang dan pengaturan yang tepat pada jumlah logam yang akan masuk pada pengemban.

b. Impregnasi dengan perendaman

Dilakukan dengan merendam pengemban dan larutan prekursor yang biasanya dibuat berlebih dengan volume pori pengemban. Teknik ini terutama diaplikasikan jika prekursor berinteraksi dengan pengemban, dan

muatan logam dipengaruhi oleh konsentrasi dari situs-situs adsorpsi pada permukaan pengemban (Gates, 1992).

8. Logam Tembaga (Cu)

Logam tembaga (Cu) merupakan logam transisi dengan nomor atom 29 dan BM 63,546 g/mol, dan terletak pada periode keempat golongan 1B dalam sistem periodik unsur. Tembaga mempunyai sifat kelistrikan dan konduktivitas termal yang baik, bersifat lunak sehingga mudah dibentuk, mudah dibuat paduan logam (alloy), tahan terhadap korosi, tahan lama, serta dapat didaur ulang. Logam Cu mempunyai titik didih 2595°C dan titik leleh 1083°C. Konfigurasi Cu pada keadaan dasar adalah $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. konfigurasi elektron Cu dapat dituliskan $[Ar] 3d^{10} 4s^1$ sedangkan Cu^{2+} adalah $[Ar] 3d^9 4s^0$ (Lee, 1991). Cu^{2+} mempunyai stabilitas kompleks yang paling besar jika dibandingkan dengan logam transisi deret pertama yang lain dan paling stabil jika dibandingkan bilangan oksidasi Cu yang lain (Day and Selbin, 1985).

Pada temperatur tinggi senyawa oksida dan sulfida dari Cu^+ lebih stabil daripada Cu^{2+} . Sifat tembaga dalam air tergantung pada tingkat pH dan konsentrasi anion-anion di dalam air. Cu^+ mudah membentuk kesetimbangan menjadi Cu^{2+} dan Cu. Ion Cu^+ dalam konsentrasi yang sangat rendah (kurang dari 10^{-2} M) berada dalam kesetimbangan dengan membentuk senyawa sederhana yang stabil dalam air dengan kelarutan rendah sebagai CuCl dan CuCN (Cotton dan Wilkinson, 1980).

B. Kerangka Pemikiran

Eugenol merupakan salah satu komponen utama minyak cengkeh. Eugenol dilihat dari strukturnya mempunyai tiga gugus fungsional yaitu gugus alil, metoksi dan hidroksi sehingga eugenol dapat diubah menjadi turunannya. Untuk dapat dimanfaatkan sebagai resin yang efektif dalam pemisahan logam harus mempunyai gugus aktif, salah satunya adalah gugus karboksilat, maka dibuat turunan eugenol yang mengandung gugus karboksilat yaitu asam eugenil oksiasetat. Asam eugenil oksiasetat disintesis melalui reaksi eterifikasi Williamson dengan mereaksikan eugenol dengan NaOH dan asam kloroasetat.

Monomer asam eugenil oksiasetat dan DVB dapat dikopolimerisasikan secara kationik membentuk Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB). Sintesis Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dilakukan dengan pelarut benzena dan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Modifikasi resin dilakukan dengan impregnasi ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazobenzena untuk mendapatkan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor yang efektif digunakan sebagai penukar kation.

Analisis struktur monomer asam eugenil oksiasetat dilakukan dengan menggunakan spektroskopi FTIR, ^1H NMR dan GC-MS. Sedangkan analisis struktur dari Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan Kopoli(eugenol-asam eugenil oksiasetat) dilakukan spektrometer FTIR. Karakterisasi Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dilakukan penentuan BM.

Dalam penelitian ini akan dikaji perbandingan kapasitas pertukaran dari Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor sebagai penukar kation. Adanya impregnasi akan mempengaruhi jumlah Cu^{2+} yang tertukar, karena kation Cu^{2+} yang tertukar bisa berasal dari Cu^{2+} yang menggantikan H^+ pada gugus karboksilat maupun Cu^{2+} yang berikatan kovalen koordinasi dengan ionofor. Untuk mengetahui banyaknya kation Cu^{2+} yang tertukar dianalisis dengan AAS.

C. Hipotesis

Berdasarkan penelusuran literatur, penelitian sebelumnya, landasan teori dan kerangka pemikiran yang telah dipaparkan dimuka, maka disusun hipotesis sebagai berikut:

1. Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dapat disintesis melalui reaksi kopolimerisasi antara asam eugenil oksiasetat dan DVB secara kationik dengan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.
2. Modifikasi kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dapat dilakukan dengan impregnasi ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazo benzena sehingga didapat kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor.
3. Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor mempunyai kapasitas pertukaran kation Cu^{2+} lebih besar dibandingkan dengan kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB).

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

A. Metode Penelitian

Penelitian ini digunakan metode penelitian eksperimen laboratorium. Dalam penelitian ini akan dikaji sintesis monomer asam eugenil oksiasetat dengan metode sintesis eterifikasi Williamson dengan mereaksikan eugenol dengan basa kuat NaOH, dan asam kloroasetat. Selain itu sintesis Kopolimer(asam eugenil oksiasetat-DVB) dari DVB dan monomer asam eugenil oksiasetat yang mempunyai gugus karboksilat, serta modifikasi kopolimer hasil sintesis dengan cara impregnasi dengan ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazobenzena untuk memperoleh resin efektif Kopolimer(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor. Perbandingan kapasitas pertukaran kation antara Kopolimer(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan Kopolimer(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor dilakukan terhadap kation Cu^{2+} .

B. Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Pusat MIPA Sub Laboratorium Kimia UNS, Surakarta dan Laboratorium Kimia Dasar FMIPA UNS, Surakarta. Analisis gugus fungsi dilakukan dengan FTIR di Fakultas MIPA UGM dan FMIPA UII, ^1H NMR dan GC-MS dilakukan di Fakultas MIPA UGM.

C. Alat dan Bahan Penelitian

1. Alat

Alat yang digunakan:

- a. Seperangkat alat refluks
- b. Seperangkat alat ekstraksi
- c. Peralatan gelas
- d. Desikator

- e. Spektrometer FTIR (Shimadzu 8201 PC)
- f. Spektrometer ^1H NMR (JEOL-MY60)
- g. Gas Chromathography and Mass Spectrometer (GC-MS QP-5000)
- h. AAS (Shimadzu 6601)
- i. Hot plate dengan magnetik stirer
- j. Neraca elektrik Sartorius BP 310 S dan Analytical Balance Shimadzu
- k. Viskometer Ostwald
- l. pH meter
- m. Melting Point Appratus

2. Bahan

Bahan yang diperlukan:

- a. Eugenol (PT Indesso Aroma Purwokerto Jawa Tengah)
- b. NaOH p.a (E. Merck)
- c. Asam kloroasetat p.a (E. Merck)
- d. HCl p.a (E. Merck)
- e. Benzena p.a (E. Merck)
- f. Gas Nitrogen (PT Samator Gas)
- g. Natrium bicarbonat p.a (E. Merck)
- h. Dietil eter p.a (E. Merck)
- i. $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ p.a (Aldrich)
- j. Metanol p.a (E. Merck)
- k. Etanol p.a (E. Merck)
- l. Kloroform p.a (E. Merck)
- m. DVB (Aldrich)
- n. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a (E. Merck)
- o. CH_3COONa p.a (E. Merck)
- p. CH_3COOH p.a (E. Merck)
- q. Aquades (Laboratorium Kimia Pusat MIPA, UNS)
- r. Aquabides (Ikapharmindo)
- s. Ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazo benzena (Handayani,2006)

D. Prosedur Penelitian

1. Cara Kerja

a. Sintesis Asam Eugenil Oksiasetat

Sebanyak 6,57 gram (0,04 mol) eugenol ditambahkan 3,2 g (0,08 mol) NaOH dalam 50 mL aquades dan 3,78 g (0,04 mol) asam kloroasetat. Campuran dipanaskan dalam penangas air dengan suhu 80-90°C. Pemanasan dilakukan selama 2-3 jam, kemudian didinginkan, dan diasamkan dengan HCl 6 M sampai pH 1. Selanjutnya diekstraksi dengan dietil eter sebanyak 3 kali masing-masing 50 mL. Ekstrak eter digabung dan diekstraksi dengan natrium bikarbonat 5% b/v sebanyak 3 kali masing-masing 30 mL, kemudian lapisan air diasamkan dengan HCl 6 M sampai pH 1 dan direkristalisasi menggunakan aquades. Selanjutnya dilakukan penyaringan, pengeringan, dan penimbangan. Hasil yang diperoleh diuji titik lelehnya dan diidentifikasi dengan IR, ¹H NMR, dan GC-MS.

b. Kopolimerisasi Kopolimer(asam eugenil oksiasetat-DVB)

Sebanyak 4 g asam eugenil oksiasetat hasil sintesis dan DVB 2% (b/b) dimasukkan dalam labu leher tiga, ditambah dengan benzena sebanyak 25 mL dan dijenuhkan dengan gas nitrogen, kemudian dipanaskan pada temperatur 40 - 50°C. Dilakukan penambahan katalis BF₃O(C₂H₅)₂ sebanyak 1 mL (ditambahkan 4 x 0,25 mL setiap 1 jam) terhadap larutan tersebut. Dua jam setelah penambahan terakhir polimerisasi dihentikan dengan penambahan 0,5 mL metanol. Polimer yang terbentuk dilarutkan dalam kloroform dan dicuci dengan aquades berulang kali sampai pH netral. Polimer dalam larutan kloroform diekstraksi dengan larutan natrium bikarbonat 5% b/v dan dipisahkan. Kemudian diasamkan dengan HCl encer sampai pH = 1. Polimer dalam kloroform dipisahkan dan dicuci lagi dengan aquades sampai pH netral. Polimer yang dihasilkan diuapkan pelarutnya kemudian dimasukkan dalam desikator dan ditimbang. Hasil yang diperoleh dianalisa dengan spektrometer FTIR, dan ditentukan berat molekul relatifnya dengan metode viskometri.

c. Impregnasi Kopolimer Turunan Eugenol dengan Ionofor

Sebanyak 0,5 g kopolimer dimasukkan dalam gelas beker dan ditambahkan 20 mL larutan aseton-NaOH 0,2 M yang mengandung 0,03 g ionofor. Campuran diaduk dengan magnetic stirer dan secara bertahap dinetralkan dengan HCl 1 M. Setelah disaring, kopolimer terimpregnasi ionofor direndam dalam HCl 2 M semalam, kemudian dicuci dengan aquabides dan dikeringkan. Hasilnya dianalisis dengan FTIR.

d. Penentuan Berat Molekul Relatif Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dengan Metode Viskometri

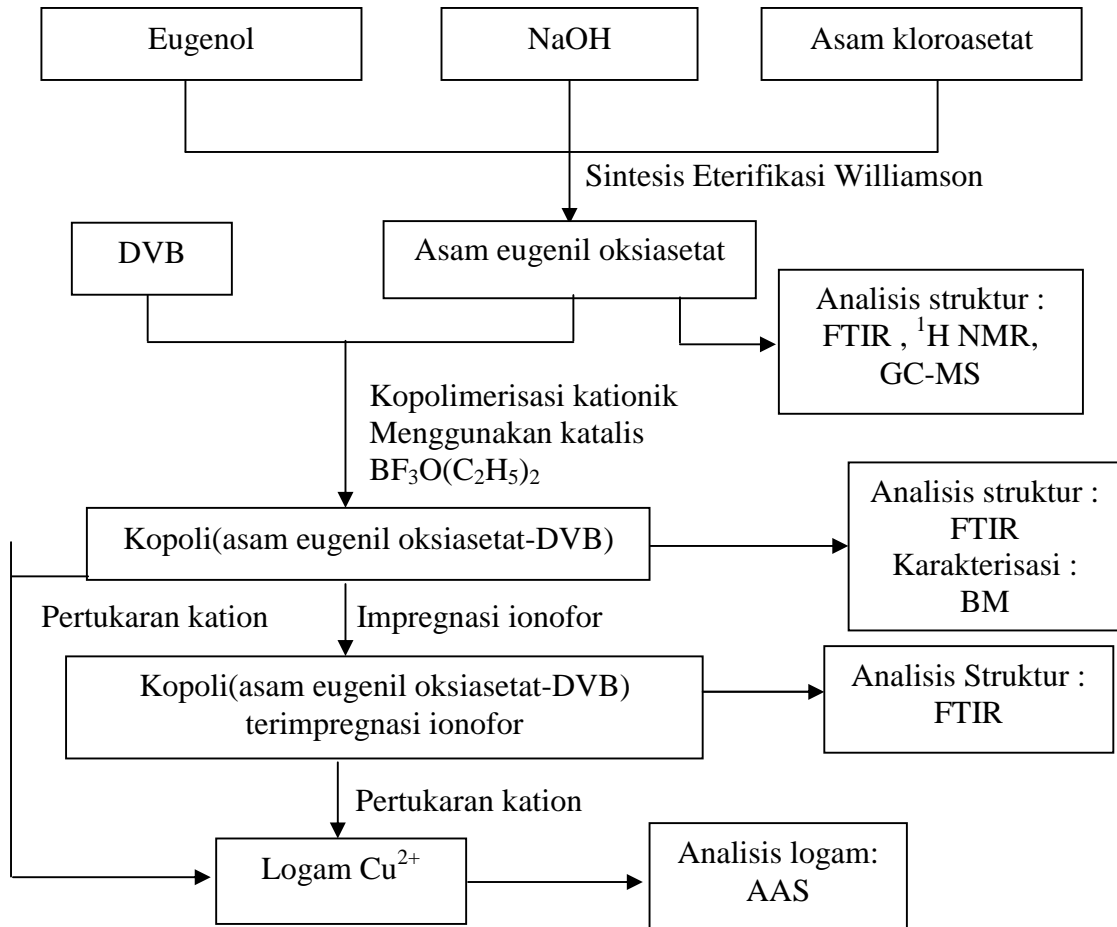
Sebanyak 0,040 gram Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dimasukkan dalam labu ukur 10 ml dan ditambahkan kloroform hingga batas. Kemudian dibuat variasi konsentrasi larutan kopolimer melalui pengenceran dengan kloroform : 0,004; 0,002; 0,001; 0,0005 dan 0,00025 g/ml. Setelah itu dilakukan pengukuran waktu alir pelarut murni (kloroform) dan masing-masing larutan kopolimer dengan menggunakan Viskometer Ostwald sehingga diperoleh t_0 , t_1 , t_2 , t_3 , t_4 dan t_5 . Melalui perhitungan diperoleh viskositas relatif (η_r) dan viskositas spesifik (η_{sp}). Kemudian dibuat grafik η_{sp}/C versus C untuk memperoleh viskositas intrinsik $[\eta]_i$. Massa molekul relatif dihitung dengan persamaan Mark-Houwink, dengan harga $k = 11 \times 10^{-3}$ dan $a = 0,725$.

e. Uji Kemampuan Kopolimer Sebagai Resin Penukar Kation Cu^{2+}

Sebanyak 0,268 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam HCl 0,1 M sampai volume 100 ml untuk membuat larutan Cu^{2+} 1000 ppm. Sebanyak 10 ml larutan tersebut diencerkan dengan HCl 0,1 M sampai volume 100 ml untuk membuat larutan Cu^{2+} 100 ppm.

Sebanyak 0,1 gram kopolimer dimasukkan ke dalam gelas beker yang berisi 25 ml larutan Cu^{2+} 100 ppm dalam buffer asetat pH 6 kemudian distirer selama 20 jam. Setiap empat jam diambil 0,5 ml larutan dan diencerkan dengan HCl 0,1 M sampai volume 10 ml. Kemudian dianalisis dengan AAS.

2. Diagram Alir Percobaan



E. Teknik Analisis Data

Penelitian ini menggunakan desain eksperimen dengan bentuk urut sesuai dengan data yang dibutuhkan. Setiap data yang diperoleh mulai dari awal hingga akhir dilakukan untuk menjawab rumusan masalah yang ada dan setiap data yang diperoleh merupakan acuan untuk melakukan langkah berikutnya:

1. Struktur hasil sintesis eterifikasi Williamson, asam eugenil oksiasetat dianalisis dengan spektrometer FTIR, ^1H NMR dan GC-MS
2. Struktur hasil kopolimerisasi kationik dengan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dianalisis dengan spektrometer FTIR, dan ditentukan berat molekul relatifnya dengan metode viskometri Ostwald.

3. Analisis gugus fungsi Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor dianalisis dengan FTIR.
4. Karakterisasi kapasitas pertukaran kation Cu^{2+} Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor dilakukan dengan AAS.

F. Penafsiran dan Penyimpulan Hasil

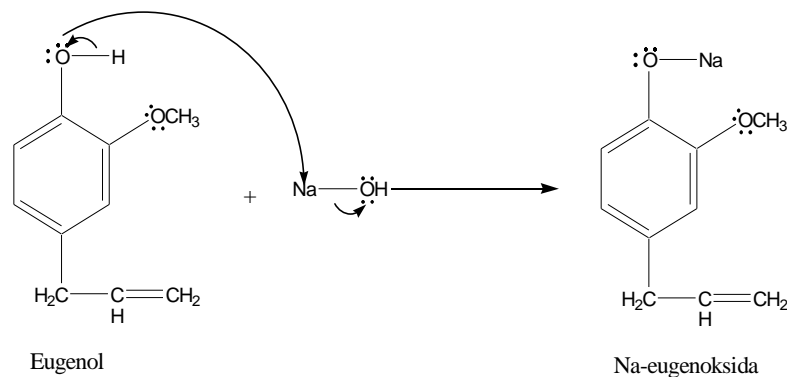
1. Hasil sintesis eter dengan metode Williamson apabila dibandingkan dengan eugenol, analisis dengan FTIR menunjukkan munculnya gugus karbonil pada daerah sekitar $1640\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$ (Fessenden, 1986) dan perbedaan serapan OH pada daerah sekitar $3200\text{-}3550\text{ cm}^{-1}$ (Silverstein, 1991); ^1H NMR menunjukkan perbedaan lingkungan kimia dari OH dan munculnya sinyal dari Ar-O-CH_2 ; dan GC-MS yaitu munculnya ion pecahan-pecahan dengan ion molekul $m/e = 222$. Data-data tersebut dapat digunakan untuk mengidentifikasi bahwa asam eugenil oksiasetat telah terbentuk.
2. Perbandingan spektra FTIR asam eugenil oksiasetat terhadap Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) akan memberikan perbedaan serapan yaitu hilangnya gugus vinil pada daerah sekitar 995 cm^{-1} dan 915 cm^{-1} (Wade, 1999); $\text{C}=\text{C}$ alifatik pada daerah $\sim 1638\text{ cm}^{-1}$ (Silverstein, 1991), serta penentuan berat molekul Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) yang menghasilkan berat molekul yang tinggi, membuktikan telah terjadi kopolimerisasi.
3. Perbandingan data FTIR Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terhadap Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor yaitu munculnya serapan gugus azo pada daerah sekitar $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ dan C-Cl stretching pada daerah sekitar $800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ (Silverstein, 1991) yang dapat membuktikan telah terjadi impregnasi.
4. Perbandingan data AAS Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terhadap Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor akan memberikan perbedaan hasil jumlah Cu yang tertukar yang dapat membuktikan bahwa kopolimer hasil impregnasi mempunyai kapasitas pertukaran kation lebih banyak dibandingkan kopolimer tanpa impregnasi.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Sintesis Asam Eugenil Oksiasetat

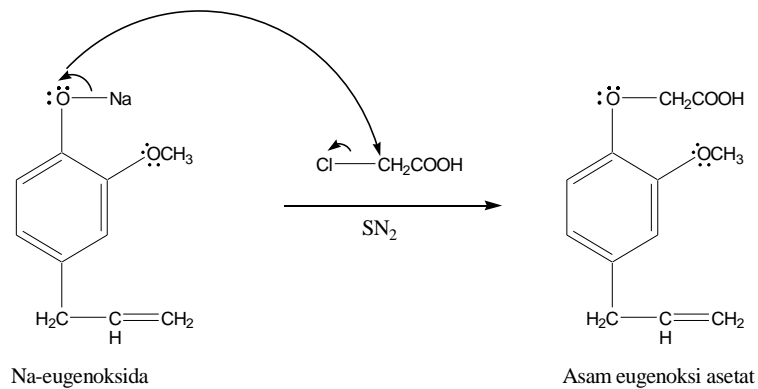
Sintesis asam eugenil oksiasetat dilakukan dengan mereaksikan eugenol dengan asam kloroasetat dalam suasana basa. Reaksi substitusi nukleofilik ini merupakan reaksi eterifikasi Williamson yaitu reaksi pembuatan eter dari alkoksida logam dengan alkil halida, alkil sulfat, maupun alkil sulfonat.

Eugenol merupakan senyawa fenolik dengan keasaman lebih tinggi dibanding alkohol biasa, sehingga pembuatan alkoksidanya dapat dilakukan dengan penambahan basa berair. Pembuatan garam Na-eugenoksida dilakukan dengan menambahkan larutan NaOH ke dalam eugenol. Reaksi pembuatan Na-eugenoksida ditunjukkan oleh Gambar 18.



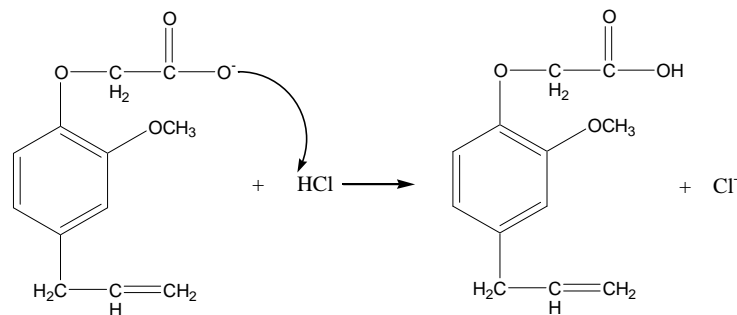
Gambar 18. Reaksi Pembentukan Alkoksida

Reaksi eterifikasi Williamson rendemen terbaik didapat apabila digunakan alkil halida primer maupun sekunder (Fessenden, 1986). Oleh karena itu, untuk mendapat rendemen yang tinggi, dalam sintesis asam eugenil oksiasetat ini digunakan asam kloroasetat yang merupakan alkil halida primer. Reaksi eterifikasi Williamson pembentukan asam eugenil oksiasetat ditunjukkan pada Gambar 19.



Gambar 19. Reaksi Eterifikasi Williamson

Suatu asam karboksilat dapat dipisahkan dari air jika larutannya dalam kondisi asam (Fessenden, 1986). Pengambilan asam eugenil oksiasetat dalam larutan adalah dengan penambahan HCl dan terbentuk endapan coklat. Reaksi pengambilan asam eugenil oksiasetat dapat dilihat pada Gambar 20.



Gambar 20. Reaksi Pengambilan Asam Eugenil Oksiasetat dengan Pengasaman.

Pemurnian asam eugenil oksiasetat yang dihasilkan melalui dua tahapan yaitu ekstraksi dan rekristalisasi. Ekstraksi dilakukan dua kali yaitu ekstraksi dengan dietil eter dan dengan natrium bikarbonat. Ekstraksi dengan dietil eter terbentuk dua lapisan, yaitu fase organik yang berisi asam eugenil oksiasetat dan eugenol sisa serta fase air yang berisi NaOH dan garam sisa Na-eugenoksida. Suatu asam karboksilat akan terekstraksi hampir sempurna ke dalam fasa air dengan penambahan natrium bikarbonat encer, sedangkan senyawa fenolik yang tidak larut dalam air akan tertinggal dalam fase organik (Skoog dan West, 1992). Jadi pada saat ekstraksi menggunakan natrium bikarbonat, fase organik berisi

eugenol sisa reaksi sedangkan fase air berisi asam eugenil oksiasetat. Pemisahan asam eugenil oksiasetat dari air adalah dengan cara pengasaman.

Asam eugenil oksiasetat yang diperoleh berbentuk padatan kristal yang masih kotor. Untuk memperoleh kristal yang murni dilakukan rekristalisasi dengan akuades. Hasil rekristalisasi diperoleh hasil seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1, sedangkan perhitungan dapat dilihat dalam pada Lampiran 1.

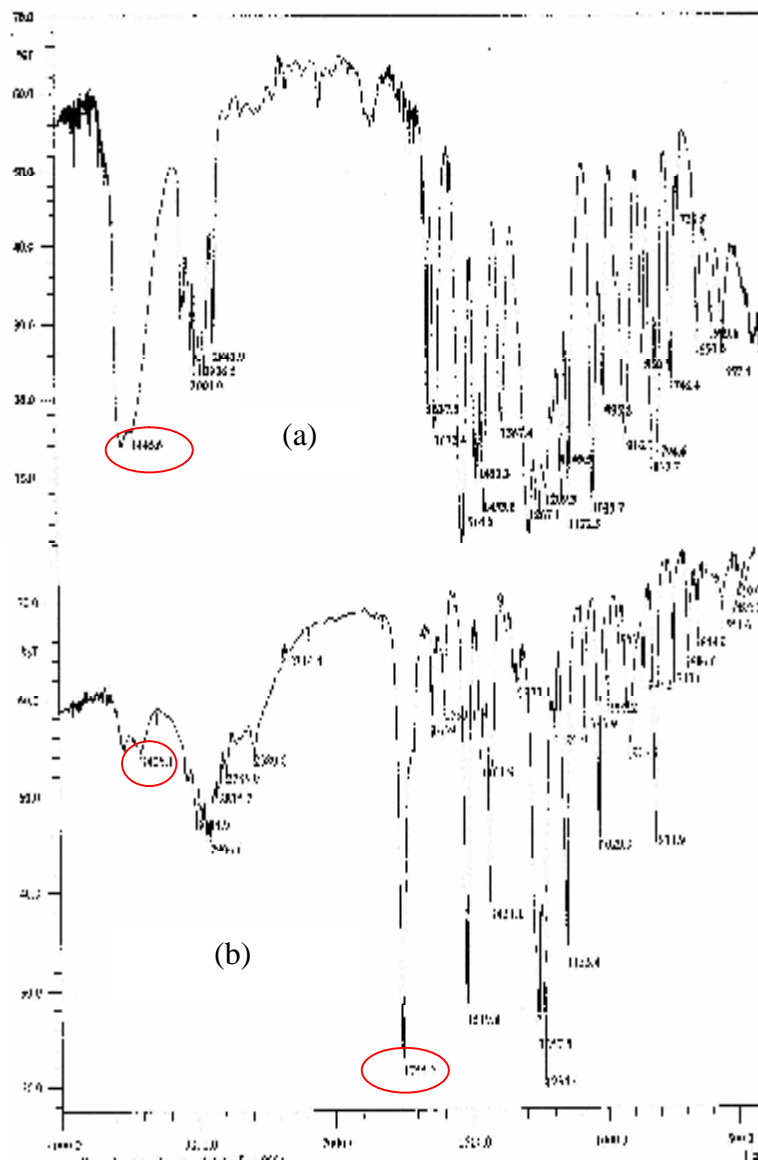
Tabel 1. Hasil Eterifikasi Eugenol

| No. | Sifat | Karakteristik |
|-----|-------------|-------------------------|
| 1 | Bentuk | Kristal berbentuk jarum |
| 2 | Warna | Putih |
| 3 | Titik leleh | 87 ⁰ C |
| 4 | Hasil | 4,383 g |
| 5 | Rendemen | 49,30 % |

Analisis struktur asam eugenil oksiasetat dilakukan dengan FTIR, ¹H NMR, dan GC-MS.

1. Analisis Asam Eugenil Oksiasetat Menggunakan FTIR

Analisis gugus fungsi eugenol dan asam eugenil oksiasetat dilakukan dengan FTIR. Spektra hasil FTIR senyawa eugenol ditunjukkan Gambar 21 a, dan untuk senyawa hasil eterifikasi eugenol ditunjukkan pada Gambar 21 b. Hasil analisis gugus fungsi eugenol dan asam eugenil oksiasetat ditunjukkan Tabel 2.



Gambar 21. Perbandingan spektra (a) Eugenol dan (b) Asam Eugenil Oksiasetat

Tabel 2. Perbedaan Gugus Fungsi Eugenol dan Asam Eugenil Oksiasetat.

| Bilangan Gelombang (cm ⁻¹) | | Gugus-gugus Fungsi |
|----------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Eugenol | Asam eugenil oksiasetat | |
| 3446,6 | 3406,1 | Gugus hidroksi (-OH) |
| 3003,0 | 3004,9 | Gugus -CH aromatik (sp ²) |
| 2906,5; 2842,9 | 2904,6; 2835,2 | Gugus -CH alifalik (sp ³) |
| - | 1755,1 | Gugus Karbonil ($\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}$) |
| 1637,5 | 1639,4 | Gugus -C = C- alifatik |
| 1514,0; 1612,4 | 1519,8; 1593,1 | Gugus -C = C- aromatik |
| 1433,0; 1452,3 | 1431,1; 1461,9 | Gugus -CH ₂ |
| 1000 – 1300 | 1000 – 1300 | Gugus Eter (-O-) |
| 995,2; 916,1 | 995,2; 956,6; 914,2 | Gugus vinil (-CH=CH ₂) |
| 819,7; 850,5 | 860,2; 813,9 | Gugus aromatik tersubstitusi |
| - | 1200 – 1320 dan 1395 – 1440 | Uluran CO dan tekukan OH |

Analisis gugus fungsi eugenol dan asam eugenil oksiasetat terdapat perbedaan, yaitu:

a. Gugus OH

Serapan di daerah 3300-3700 cm⁻¹ merupakan gugus hidroksi. Intensitas puncak OH mengalami perubahan dan pergeseran panjang gelombang yang menunjukkan adanya perubahan lingkungan gugus OH. Gugus OH eugenol merupakan OH alkohol yang serapannya tinggi, berbeda dengan gugus OH pada asam eugenil oksiasetat yang merupakan gugus karboksilat dengan pita serapan yang khas dan melebar, yaitu pada daerah 3300 cm⁻¹ (Silverstein, 1991).

b. Gugus Karbonil ($\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---}$)

Perbedaan lain dari spektra FTIR eugenol dan asam eugenil oksiasetat adalah munculnya pita serapan karbonil dari spektra asam eugenil oksiasetat pada daerah 1755,1 cm⁻¹ dan munculnya serapan akibat adanya uluran CO dan tekukan OH karbonil di daerah 1200-1320 cm⁻¹ dan 1395 – 1440 cm⁻¹ (Silverstein, 1991).

Adanya perbedaan-perbedaan tersebut menunjukkan bahwa reaksi eterifikasi eugenol telah berlangsung. Berdasarkan pita-pita serapan yang muncul

pada spektra FTIR asam eugenil oksiasetat maka dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil eterifikasi eugenol mengandung gugus-gugus vinil, metilen, eter, karbonil dan hidroksil.

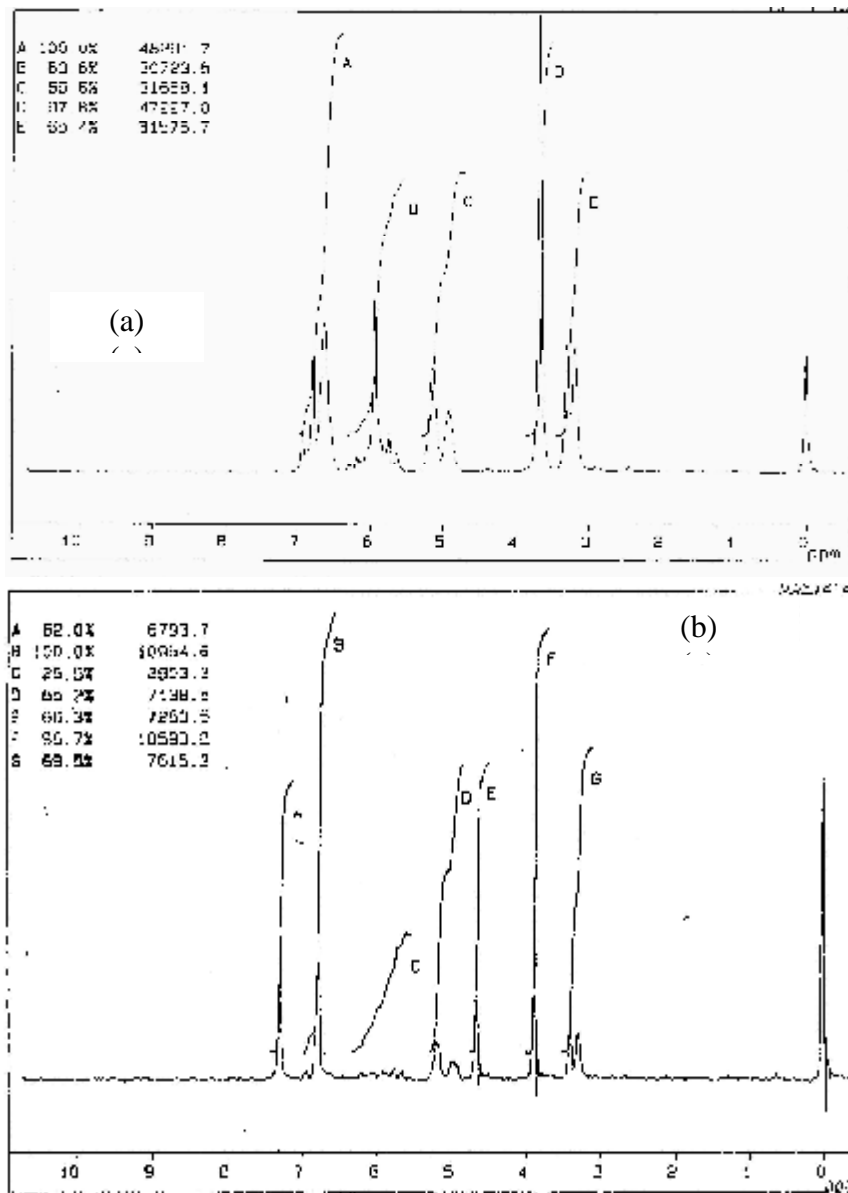
2. Analisis Asam Eugenil Oksiasetat dengan Menggunakan Spektrometer ^1H NMR

Analisis suatu senyawa dengan ^1H NMR adalah untuk mengetahui perbedaan dari proton-proton yang terdapat dalam molekul, lingkungan elektronik dari setiap macam proton, berapa banyak proton dari setiap macam proton yang ada dan lingkungan dari sebuah proton dengan tetangganya.

Perbandingan hasil analisis spektra ^1H NMR dari eugenol dan asam eugenil oksiasetat ditunjukkan pada Gambar 22. Interpretasi spektra ^1H NMR eugenol dan asam eugenil oksiasetat ditunjukkan pada Tabel 3 dan Tabel 4.

Perbandingan spektra NMR eugenol dan asam eugenil oksiasetat pada Gambar 22 menunjukkan adanya perbedaan jumlah proton dalam eugenol dan asam eugenil oksiasetat. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi eterifikasi dari eugenol telah terjadi.

Spektra ^1H NMR asam eugenil oksiasetat menunjukkan adanya 7 buah sinyal yang menandakan adanya 7 macam proton yang mempunyai lingkungan berbeda (Tabel 4).



Gambar 22. Spektra ^1H NMR (a). Eugenol , (b).Asam Eugenil Oksiasetat

Tabel 3. Interpretasi Spektra ^1H NMR Eugenol

| Sinyal | Pergeseran kimia (ppm) | Kenampakan | Hasil Integrasi | Keterangan |
|--------|------------------------|------------|-----------------|----------------------------|
| A | 6,4 – 7,1 | Triplet | 3 | 3H dari Aromatis |
| B | 5,4 – 6,4 | Multiplet | 2 | 1H dari HC= dan 1H dari OH |
| C | 4,6 – 5,3 | Duplet | 2 | 2H dari =CH ₂ |
| D | 3,5 – 3,9 | Singlet | 3 | 3H dari -OCH ₃ |
| E | 2,9 – 3,5 | Duplet | 2 | 2H dari -CH ₂ |

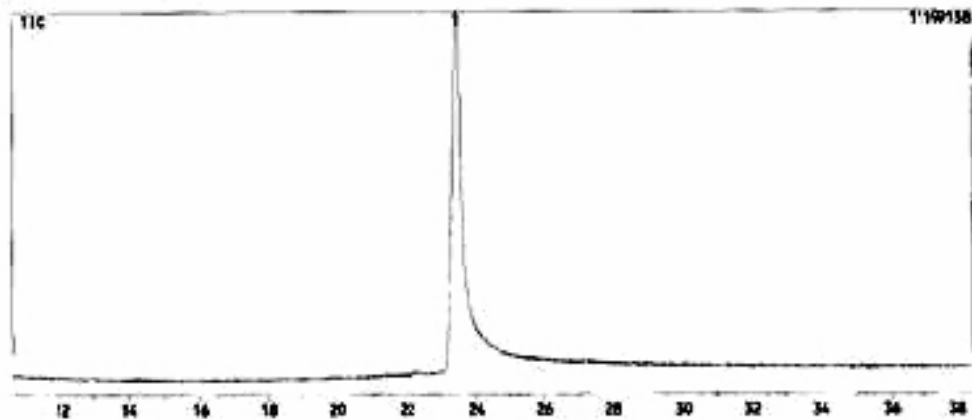
Tabel 4. Interpretasi Spektra ¹H NMR Asam Eugenil Oksiasetat

| Sinyal | Pergeseran kimia (ppm) | Kenampakan | Hasil Integrasi | Keterangan |
|--------|------------------------|------------|-----------------|------------------------------|
| A,B | 6,5 – 7,5 | Singlet | 3 | 3H dari Aromatis |
| C | 5,5 – 6,3 | Multiplet | 1 | 1H dari HC= |
| D | 4,9 – 5,3 | Duplet | 2 | 2H dari =CH ₂ |
| E | 4,4 – 4,8 | Singlet | 2 | 2H dari Ar-O-CH ₂ |
| F | 3,8 – 4,0 | Singlet | 3 | 3H dari -OCH ₃ |
| G | 3,1 – 3,5 | Duplet | 2 | 2H dari -CH ₂ |

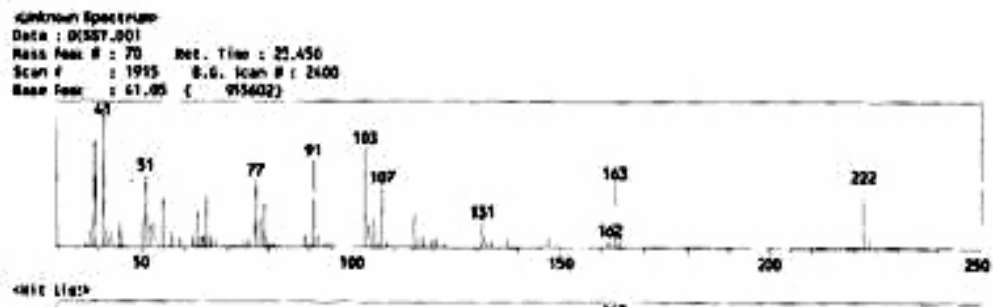
Data spektra ¹H NMR menunjukkan sinyal singlet dari OH karboksilat tidak tampak, hal ini mungkin disebabkan oleh adanya tarikan elektron dari 2 buah atom O yang terikat pada gugus karbonil sehingga atom H tersebut menjadi sangat tidak terlindungi dan mempunyai nilai pergeseran kimia yang besar. Menurut Cooper (1980) dalam Sriyanto (2002) sinyal dari atom H asam karboksilat biasanya tampak pada daerah 10 – 12 ppm.

3. Analisis Asam Eugenil Oksiasetat dengan Menggunakan Spektrometer GC-MS

Analisis menggunakan spektrometer GC-MS akan didapat informasi berupa limpahan relatif ion molekul serta ion-ion pecahannya (fragmen-fragmennya). Data yang diperoleh berupa kromatogram dan spektrum massa dari asam eugenil oksiasetat yang akan dianalisis (Gambar 23).



(a)



(b)

Gambar 23. (a) Kromatogram dan (b) Spektrum Massa dari Asam Eugenil Oksiasetat

Spektra massa yang diperoleh merupakan gambaran limpahan relatif ion versus perbandingan massa/muatan (m/z). Dari data kromatogram hanya diperoleh satu puncak dengan waktu retensi 23,447 menit dengan kemurnian 100%. Sedangkan dari spektra massa yang dihasilkan diperoleh fragmen-fragmen dengan m/z 41, 51, 77, 91, 103, 107, 131, 163, dan 222.

Pecahan atau fragmen yang didapat tidak dibandingkan dengan library alat, tetapi digunakan data sekunder berdasarkan penelitian terdahulu. Sriyanto (2002) dan Mahawati (2005) telah melakukan sintesis asam eugenil oksiasetat dengan eterifikasi Williamson. Perbandingan fragmen hasil analisis GC-MS Sriyanto (2002), Mahawati(2005) dan senyawa hasil eterifikasi eugenol pada penelitian ini disajikan pada Tabel 5.

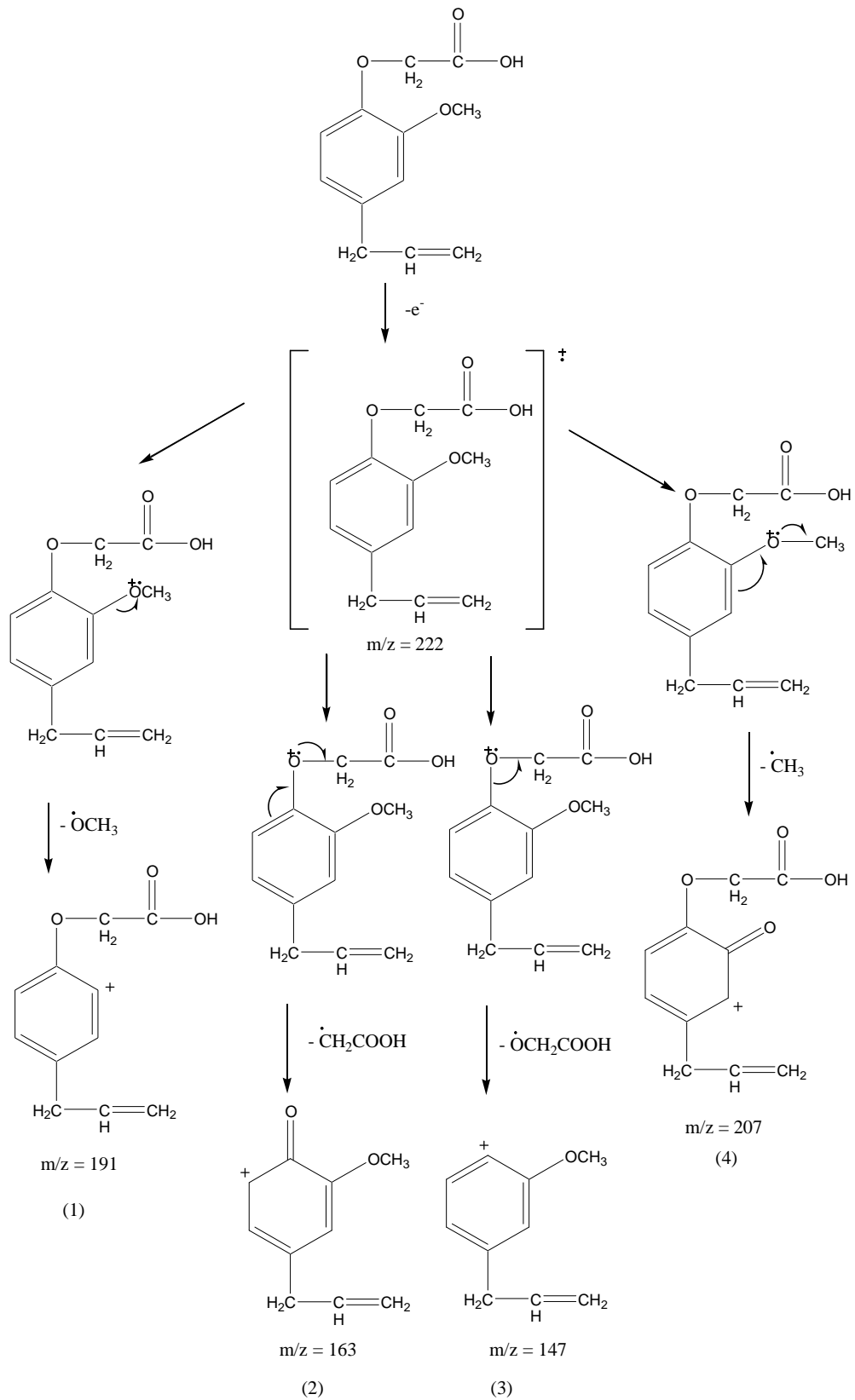
Tabel 5. Perbandingan Fragmen Asam Eugenil Oksiasetat Sriyanto (2002), Mahawati (2005) dan Hasil Penelitian

| m/z | 41 | 51 | 65 | 77 | 91 | 103 | 107 | 117 | 131 | 147 | 163 | 175 | 191 | 207 | 222 |
|---------------------------|------------------|----|----|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-------------------|
| Sriyanto (2002) | 41 | 51 | 65 | 77 | 91 | 103 | - | 117 | 131 | 147 | 163 | 175 | 191 | 207 | 222 ^{*)} |
| Mahawati (2005) | 41 ^{*)} | 51 | - | 77 | 91 | 103 | 107 | - | 131 | - | 163 | - | - | - | 222 |
| Hasil eterifikasi eugenol | 41 ^{*)} | 51 | - | 77 | 91 | 103 | 107 | - | 131 | - | 163 | - | - | - | 222 |

^{*)} *base peak*

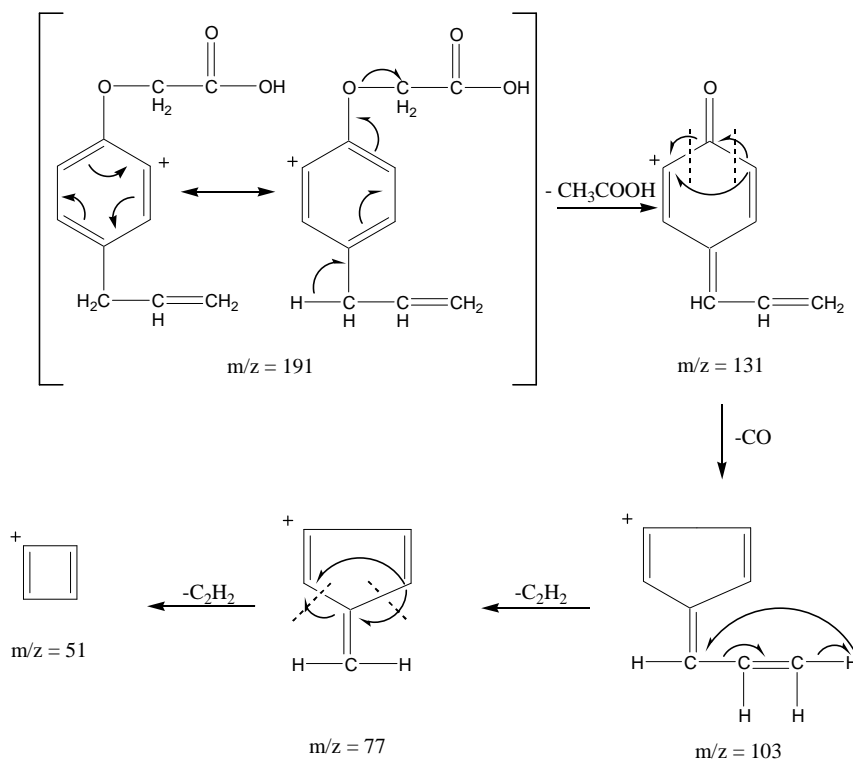
Fragmen yang diperoleh pada penelitian ini identik dengan fragmen yang diperoleh pada penelitian Mahawati (2005) dan relatif sama dengan fragmen yang diperoleh pada penelitian Sriyanto (2002). Walaupun ada beberapa fragmen yang terdapat di dalam Sriyanto (2002) tetapi tidak terdapat dalam penelitian ini, hal tersebut dimungkinkan karena kelimpahan fragmen yang sedikit dan tidak stabil sehingga tidak terdeteksi.

Senyawa asam eugenil oksiasetat yang diperoleh merupakan suatu eter aromatik, yang mempunyai 2 gugus eter (-O-). Adanya 2 gugus eter tersebut mengakibatkan asam eugenil oksiasetat dapat mengalami beberapa bentuk fragmentasi antara lain yaitu (1) dengan melepaskan $\bullet\text{OCH}_3$ (M-31), (2) dengan melepaskan $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ (M-59), (3) dengan melepaskan $\bullet\text{OCH}_2\text{COOH}$ (M-75) dan (4) dengan melepaskan $\bullet\text{CH}_3$ (M-15). Pola Fragmentasinya dapat dilihat pada Gambar 24.



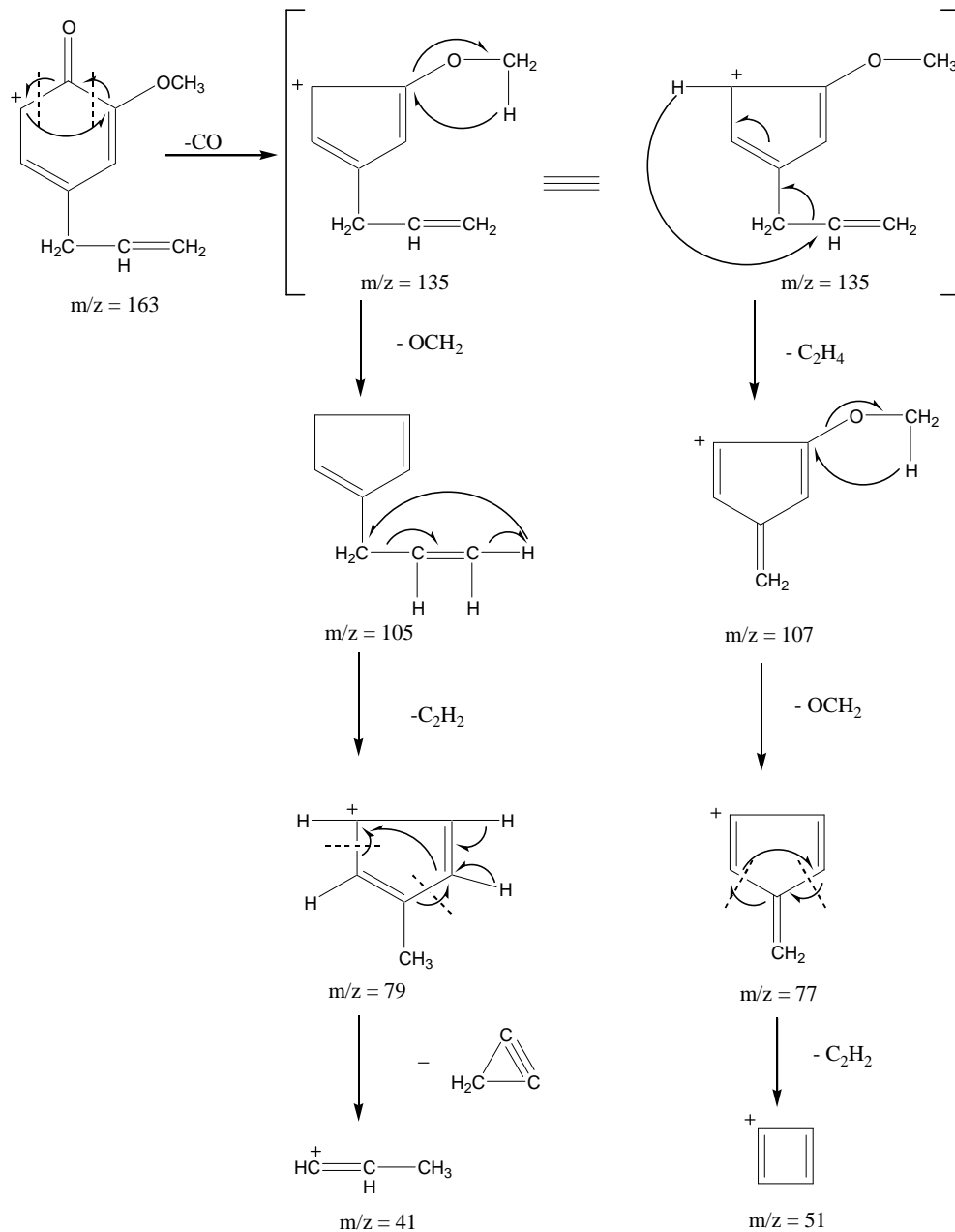
Gambar 24. Pola Fragmentasi dari Asam Eugenil Oksiasetat.

Lepasnya gugus metoksi dari puncak ion molekulnya (M-31) menghasilkan fragmen dengan $m/z = 191$, kemudian fragmen ini akan mengalami penataan ulang dan melepaskan CH_3COOH membentuk fragmen dengan $m/z = 131$, yang selanjutnya fragmen ini melepaskan CO dan C_2H_2 menghasilkan fragmen dengan $m/z = 103$ dan 77 . Fragmen $m/z = 77$ kemudian akan melepaskan C_2H_2 menghasilkan fragmen dengan $m/z = 51$. Pola Fragmentasinya dapat dilihat pada Gambar 25.



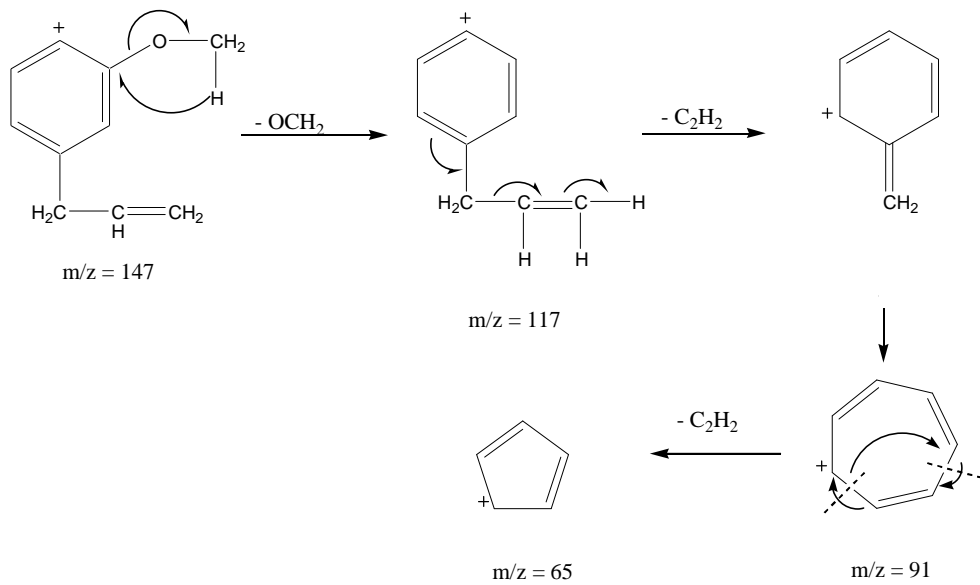
Gambar 25. Pola Fragmentasi dimulai dari Fragmen dengan $m/z = 191$ (1)

Pemecahan pada $m/z = 163$ dihasilkan dari lepasnya gugus $\bullet\text{CH}_2\text{COOH}$ dari puncak ion molekul (M-59). Fragmen (M-59) ini kemudian melepaskan $-\text{CO}$ dan OCH_2 menghasilkan puncak dengan $m/z = 135$ dan 105 . Puncak dengan $m/z = 105$ kemudian akan melepaskan C_2H_2 dan diikuti dengan lepasnya C_3H_2 menghasilkan fragmen dengan $m/z = 79$ dan 41 . Selain itu fragmen dengan $m/z = 135$ juga bisa terpecah lagi dengan melepaskan C_2H_4 menghasilkan fragmen dengan $m/z = 107$. Fragmen ini kemudian akan melepaskan OCH_2 dan C_2H_2 menghasilkan fragmen dengan $m/z = 77$ dan 51 . Pola fragmentasinya dapat dilihat pada Gambar 26.



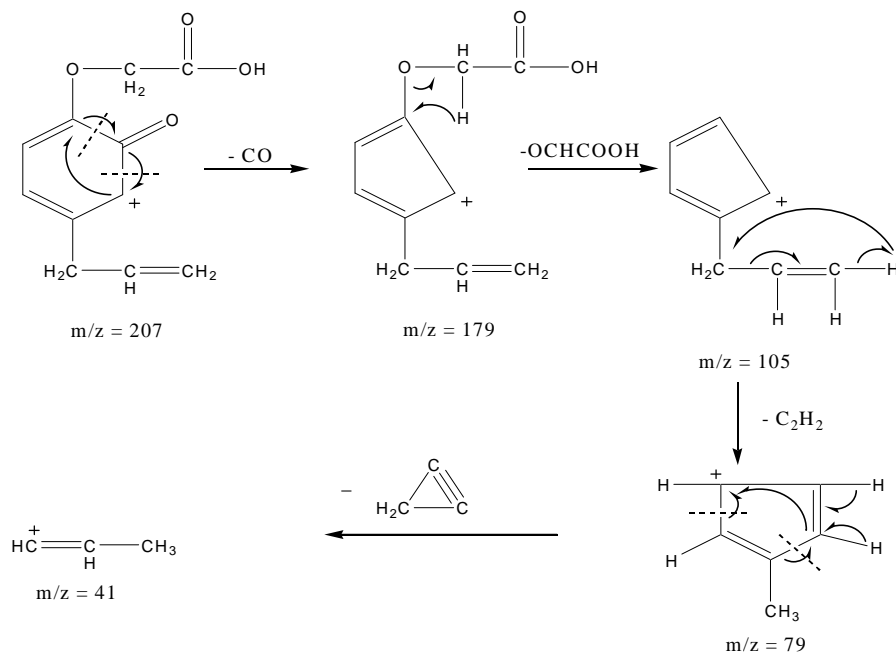
Gambar 26. Pola Fragmentasi dimulai dari Fragmen dengan m/z = 163 (2)

Pemecahan $m/z = 147$ (M-75) yang dihasilkan oleh lepasnya gugus $\bullet\text{OCH}_2\text{COOH}$ dari puncak ion molekular ini akan mengalami pemecahan lagi dengan melepaskan gugus OCH_2 menghasilkan ion dengan $m/z = 117$, kemudian fragmen ini akan terpecah lagi melepaskan C_2H_2 sebanyak dua kali membentuk fragmen dengan $m/z = 91$ dan $m/z = 65$. Pola fragmentasinya dapat dilihat pada Gambar 27.



Gambar 27. Pola Fragmentasi dimulai dari Fragmen dengan $m/z = 147$ (3)

Pemecahan $m/z = 207$ (M-15) yang dihasilkan oleh lepasnya gugus metil dari puncak ion molekular mengalami pemecahan lagi melepaskan $-CO$ dan OCH_2COOH menghasilkan fragmen dengan $m/z = 179$ dan 105 . Puncak dengan $m/z = 105$ kemudian akan melepaskan C_2H_2 dan diikuti dengan lepasnya C_3H_2 menghasilkan fragmen dengan $m/z = 79$ dan 41 . Pola fragmentasinya dapat dilihat pada Gambar 28.



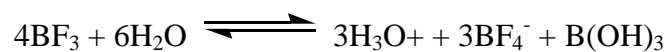
Gambar 28. Pola Fragmentasi dimulai dari Fragmen dengan $m/z = 207$ (4)

Hasil analisis dengan FTIR, ¹H NMR dan GC-MS ini dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil reaksi adalah asam eugenil oksiasetat yang mempunyai berat molekul 222 gram/mol dan mempunyai gugus-gugus vinil, metilen, eter, karbonil dan hidroksil.

B. Kopolimerisasi Kationik Kopolimer(asam eugenil oksiasetat-DVB)

Kopolimerisasi dilakukan dengan mereaksikan monomer asam eugenil oksiasetat dan DVB dengan menggunakan media (pelarut) benzena dan katalis BF₃O(C₂H₅)₂. Monomer asam eugenil oksiasetat berbentuk padatan sehingga diperlukan media. Penelitian ini digunakan media benzena karena baik asam eugenil oksiasetat maupun DVB dapat larut dalam benzena.

Proses kopolimerisasi ini dilakukan pada temperatur 40 - 50°C pada kondisi nitrogen atmosfer. Pengaliran gas nitrogen berfungsi untuk mengusir uap air atau gas-gas lain yang dapat mengganggu jalannya reaksi. Reaksi hidrolisis terhadap inisiator BF₃O(C₂H₅)₂ menyebabkan katalis bersifat inaktif sesuai dengan reaksi pada Gambar 29. Penambahan inisiator BF₃O(C₂H₅)₂ dilakukan secara bertahap dengan tujuan agar proses inisiasi berlangsung berulang-ulang.



Gambar 29. Reaksi Hidrolisis Katalis BF₃O(C₂H₅)₂

Proses terjadinya reaksi kopolimerisasi ditandai dengan perubahan warna larutan dari yang semula coklat muda menjadi coklat tua dan terbentuk gel berwarna coklat keunguan. Terminasi dilakukan dengan penambahan metanol. Polimer dilarutkan ke dalam kloroform dan dinetralkan dengan akuades. Larutan diekstrak dengan NaHCO₃ encer, terbentuk 2 lapisan berupa lapisan organik yang berisi kopolimer serta lapisan air yang berisi asam eugenil oksiasetat sisa. Larutan diasamkan, dan untuk menghilangkan sisa asam yang ada, larutan dinetralkan kembali dengan akuades. Kopolimer yang diperoleh diuapkan pelarutnya kemudian dikeringkan dalam desikator. Hasil kopolimer ditunjukkan pada Tabel 6. Perhitungan ditunjukkan pada Lampiran 2.

Tabel 6. Hasil Kopolimerisasi Asam Eugenil Oksiasetat-DVB

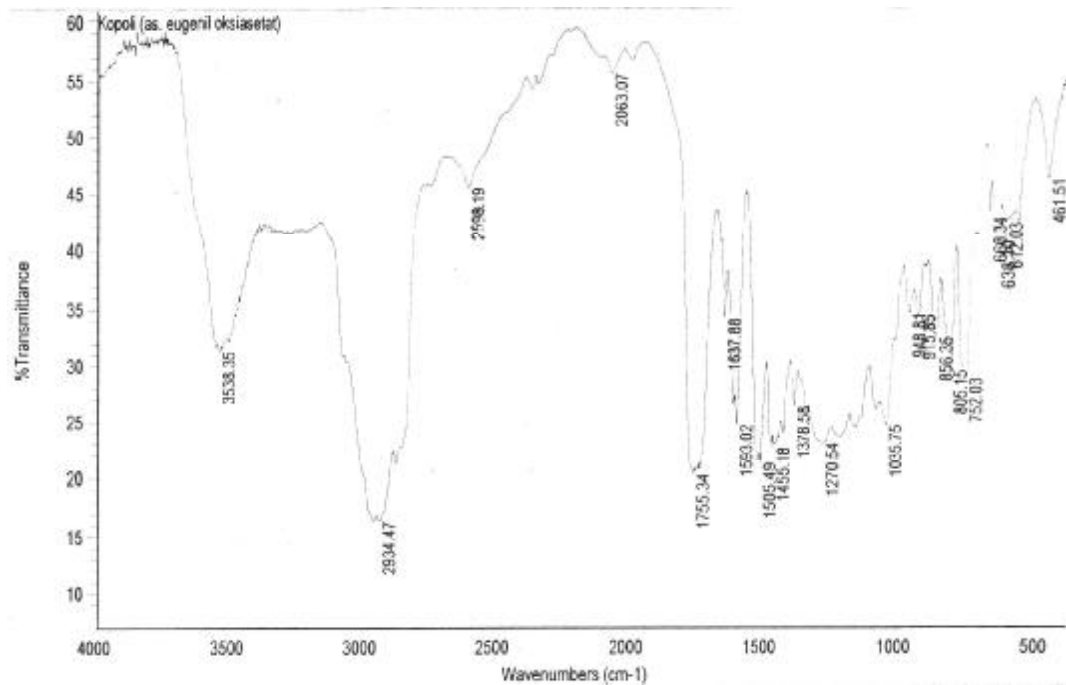
| No. | Sifat | Karakteristik |
|-----|----------|---------------|
| 1 | Bentuk | Gel |
| 2 | Warna | Coklat |
| 3 | Hasil | 1,056 g |
| 4 | Rendemen | 36,91 % |

Kopolimerisasi yang dihasilkan diharapkan dapat dimanfaatkan sebagai resin. Suatu senyawa dapat digunakan sebagai penukar kation harus mempunyai gugus aktif, seperti OH, COOH, dan sulfonat. Monomer asam eugenil oksiasetat mempunyai gugus aktif COOH sehingga bisa digunakan sebagai penukar kation. Proses kopolimerisasi ini dilakukan sambungsilang dengan DVB untuk membentuk struktur mirip dengan jaring, sehingga kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) apabila dimanfaatkan sebagai penukar kation diharapkan ion-ion logam selain tertukar dengan H^+ pada gugus karboksilat, ion-ion logam yang mempunyai ukuran sesuai dengan ukuran jaring yang terbentuk akan terjebak dalam jaring.

Analisis struktur kopolimer dilakukan dengan menggunakan spektrometer FTIR. Karakterisasi hasil kopolimerisasi dilakukan dengan penentuan berat molekul relatif.

1. Analisis Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dengan Menggunakan Spektrometer FTIR

Pendekatan struktur hasil kopolimerisasi dilakukan analisis gugus fungsi dengan spektrometer FTIR dan diperoleh spektra seperti ditunjukkan pada Gambar 30.



Gambar 30. Spektra FTIR Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)

Perbandingan spektra IR antara asam eugenil oksiasetat dan kopoli (asam eugenil oksiasetat-DVB) seperti yang terlihat Tabel 7 di bawah.

Tabel 7. Perbandingan Gugus-gugus Fungsi Asam Eugenil Oksiasetat dan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB).

| Bilangan Gelombang (cm-1) | | Gugus-gugus Fungsi |
|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| Asam eugenil oksiasetat | Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) | |
| 3406,1 | 3538,35 (lebar) | Gugus hidroksi (-OH) |
| 2904,6; 2835,2 | 2934,57 | Gugus -CH alifalik (sp^3) |
| 1755,1 | 1755,34 | Gugus Karbonil |
| 1639,4 | - | Gugus -C = C- alifatik |
| 1519,8; 1593,1 | 1593,02; 1505,49 | Gugus -C = C- aromatik |
| 1431,1; 1461,9 | 1455,18 | Gugus metilen -CH ₂ - |
| 1000 - 1300 | 1000 - 1300 | Gugus Eter (-O-) |
| 995,2; 956,6; 914,2 | - | Gugus vinil (-CH=CH ₂) |
| 860,2; 813,9 | 856,35; 805,15 | Gugus aromatik tersubstitusi para |
| 1200 -1320 (1257,5; 1234,4) | 1200 - 1320 (1270,54) | Uluran CO dan tekukan OH |

Spektra eugenol, asam eugenil oksiasetat (Gambar 21 b) dan spektra Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) (Gambar 30) yang diperoleh menunjukkan adanya perbedaan yang jelas, yaitu hilangnya serapan khas gugus vinil pada daerah 995,2 dan 916,1 cm^{-1} dan C=C alifatik pada daerah 1637,5 cm^{-1} yang disebabkan oleh adanya pemutusan ikatan rangkap pada reaksi kopolimerisasi.

Perbedaan spektra FTIR monomer asam eugenil oksiasetat dengan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) menunjukkan bahwa proses kopolimerisasi telah terjadi.

2. Reaksi Kopolimerisasi Kationik antara Asam Eugenil Oksiasetat dan DVB

Reaksi kopolimerisasi antara asam eugenil oksiasetat dan DVB terjadi melalui 3 tahap yaitu:

a. Tahap Inisiasi

Tahap inisiasi merupakan tahap penangkapan H^+ oleh ikatan rangkap gugus vinil. Inisiator yang digunakan adalah BF_3 yang merupakan katalis asam lewis dengan ko-katalis $\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Ko-katalis ini diperlukan karena BF_3 tidak dapat mengalami autoionisasi. Adanya ko-katalis menyebabkan asam Lewis dapat mengalami dissosiasi. Dissosiasi $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ terjadi seperti reaksi pada Gambar 31.



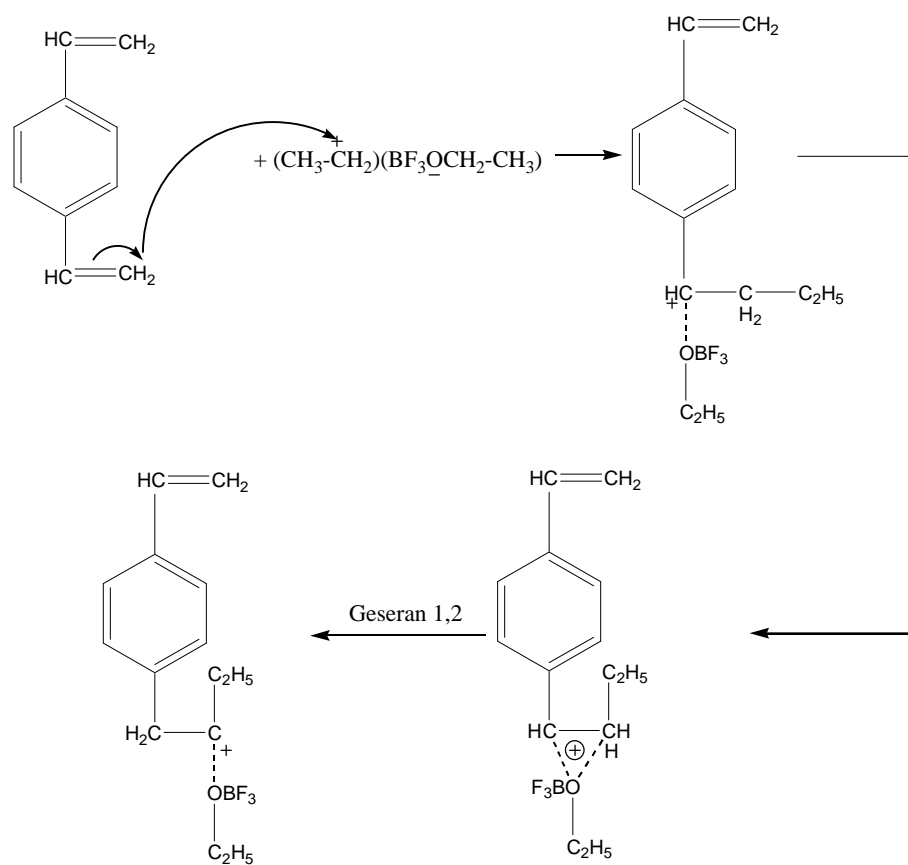
Gambar 31. Dissosiasi Inisiator

Asam eugenil oksiasetat dan DVB mempunyai gugus vinil dengan reaktifitas yang berbeda, dalam hal ini DVB mempunyai dua gugus vinil sehingga DVB lebih reaktif, dan kemungkinan DVB mengalami inisiasi terlebih dahulu. Namun tidak menutup kemungkinan asam eugenil oksiasetat juga mengalami inisiasi terlebih dahulu. Pemutusan ikatan vinil pada kedua gugus atau salah satu baik bersamaan maupun bergantian.

Reaksi yang terjadi pada tahap ini adalah reaksi adisi yang mengikuti hukum markovnikov dimana stabilitas karbonium menentukan reaktifitas

kopolimerisasi berikutnya. Untuk mencapai tingkat kestabilan yang mantap, maka ion karbonium (1) akan mengalami penataan ulang sehingga terjadi pergeseran hidrida 1,2 yang menghasilkan ion karbonium (2). Pergeseran 1,2 tersebut terjadi karena adanya efek resonansi cincin benzena sehingga menstabilkan karbonium (2).

Salah satu kemungkinan reaksi inisiasi katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ pada DVB berlangsung seperti pada Gambar 32.



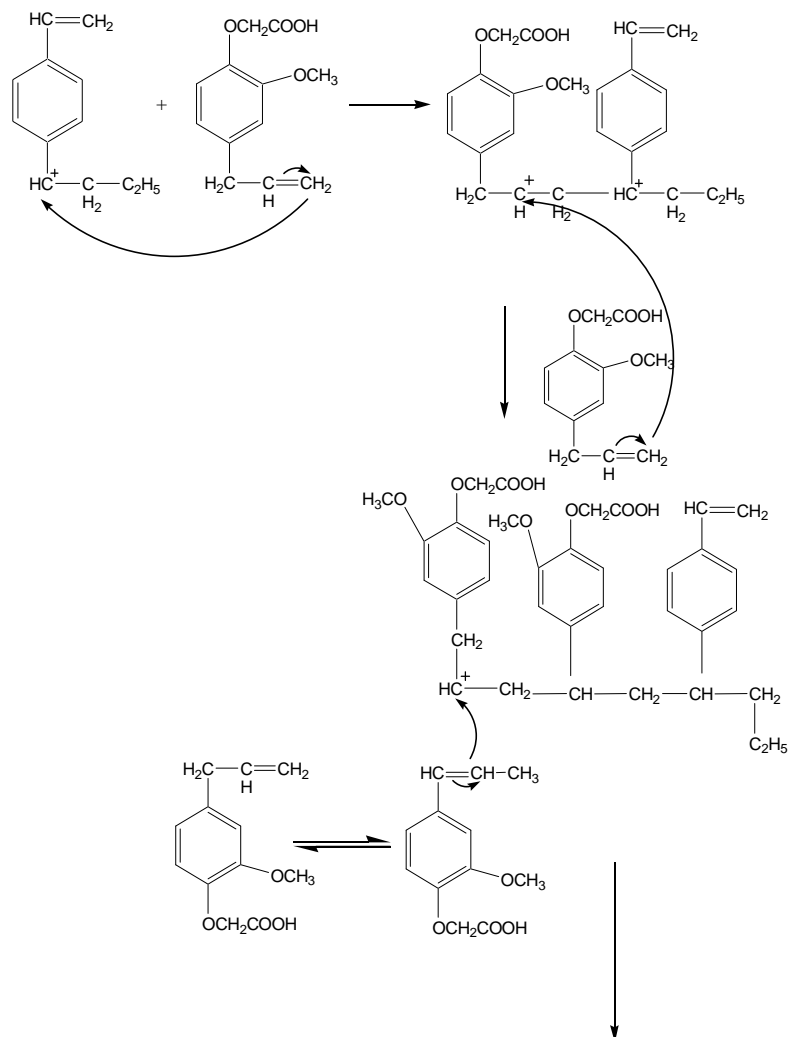
Gambar 32. Kemungkinan Reaksi Inisiasi Katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ pada DVB

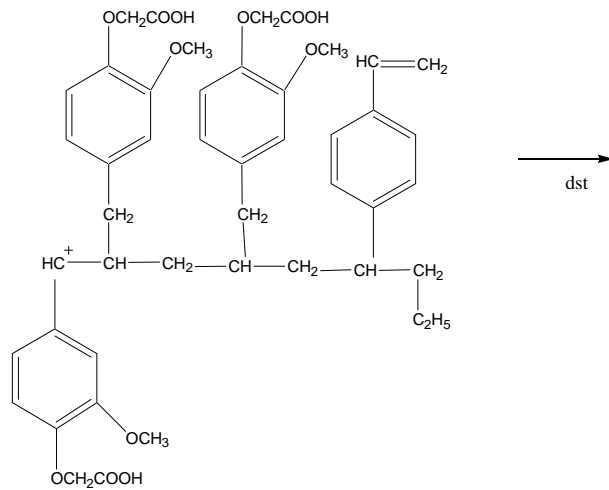
b. Tahap Propagasi

Tahap propagasi merupakan tahap adisi ion karbonium yang stabil ke monomer. Pada tahap ini reaksi berlangsung secara terus-menerus hingga diperoleh rantai kopolimer yang panjang. Proses kopolimerisasi ini merupakan

proses kopolimerisasi isomerisasi dimana monomer asam eugenil oksiasetat juga akan mengalami isomerisasi ke bentuk karbokation yang lebih stabil dan pada tahap propagasi ini juga terjadi penataan ulang intra molekular ion karbonium yang beraksi.

Gugus vinil yang mendonorkan elektron tidak hanya dari monomer yang belum bereaksi tetapi dapat juga dari divinil benzen yang salah satu gugus vinilnya telah bereaksi. Reaksi propagasi kopolimerisasi asam eugenil oksiasetat dengan DVB dapat dilihat pada Gambar 33.

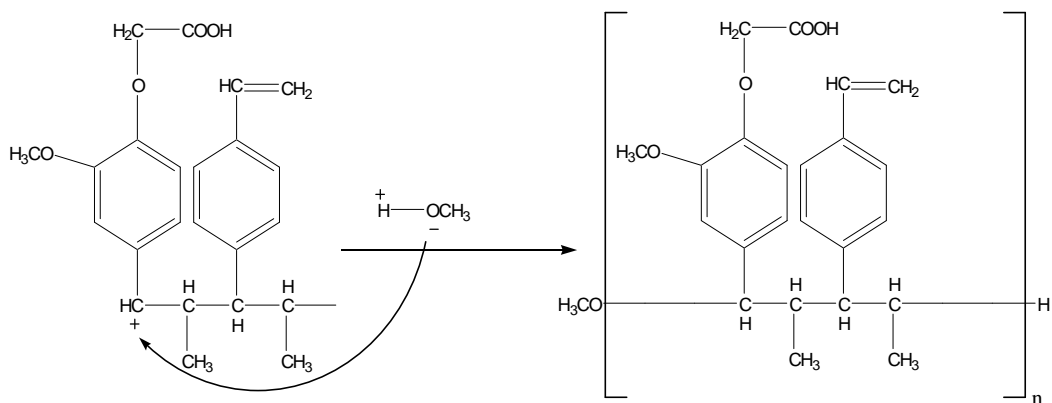




Gambar 33. Kemungkinan Reaksi Propagasi Kopolimerisasi Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)

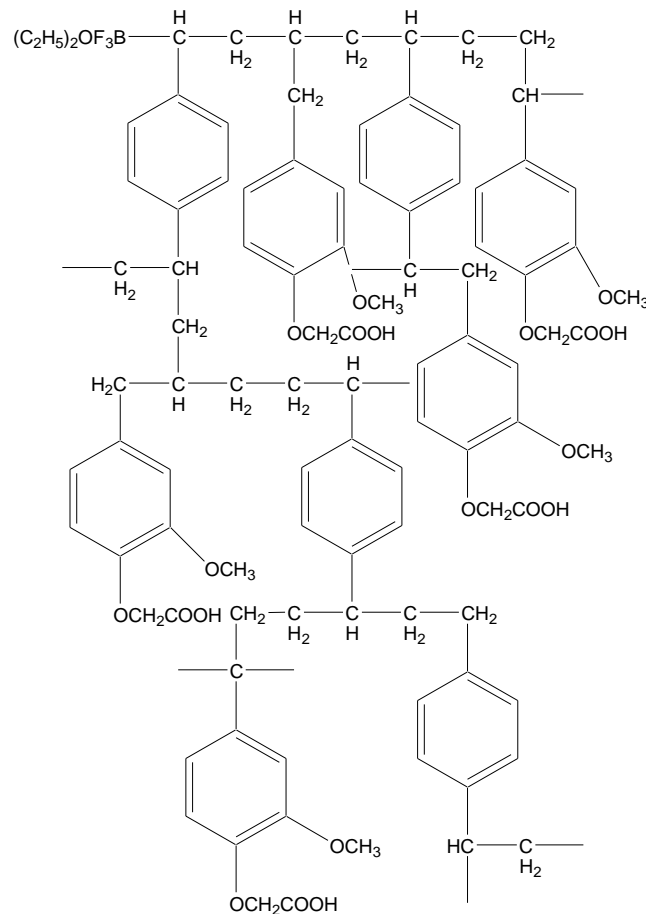
c. Tahap Terminasi

Tahap terminasi merupakan tahap berhentinya proses kopolimerisasi. Terminasi pada penelitian ini dilakukan dengan menambahkan metanol. Pada tahap ini ion karbonium akan berikatan dengan anion pasangannya CH_3O^- sehingga proses polimerisasi akan terhenti. Reaksi terminasi pada kopolimerisasi Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) ini dapat dilihat pada Gambar 34.



Gambar 34. Reaksi Terminasi Kopolimerisasi Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)

Kemungkinan struktur hasil reaksi kopolimerisasi asam eugenil oksiasetat dengan DVB dapat dilihat pada Gambar 35.



Gambar 35. Kemungkinan Struktur Hasil Reaksi Kopolimerisasi Asam Eugenil Oksiasetat dengan DVB

3. Penentuan Berat Molekul Relatif Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)

Penentuan berat molekul relatif Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dilakukan dengan metode viskometri Ostwald, berdasarkan pengukuran waktu alir dalam pelarut kloroform. Konsentrasi dibuat pada variasi konsentrasi 0,004; 0,002; 0,001; 0,0005 dan 0,00025 g/ml.

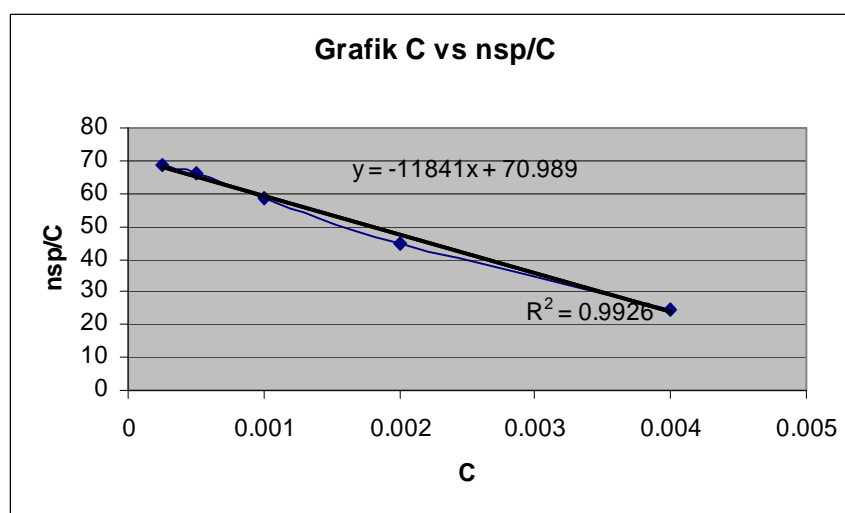
Hasil pengamatan waktu alir dari variasi konsentrasi larutan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan pelarut murni (kloroform) disajikan dalam dalam Lampiran 3. Dari data waktu alir beberapa konsentrasi larutan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan pelarut murni, kloroform tersebut kemudian dihitung

nilai viskositas relatif (η_r), viskositas spesifik (η_{sp}) dan viskositas relatif tereduksi (η_{sp}/C), disajikan dalam Tabel 8.

Tabel 8. η_{sp}/C untuk Penentuan Berat Molekul Relatif Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)

| Konsentrasi C (g/ml) | Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) | | | |
|-------------------------|-------------------------------------|-------------|--------------------|----------------------|
| | \bar{t} | η_ρ | $\eta_{\pi\sigma}$ | $\eta_{\pi\sigma}X/$ |
| $2,5 \times 10^{-4}$ | $1,66 \pm 0,006$ | 1,017 | 0,017 | 68,627 |
| 5×10^{-4} | $1,67 \pm 0,005$ | 1,033 | 0,033 | 66,176 |
| 1×10^{-3} | $1,73 \pm 0,004$ | 1,059 | 0,059 | 58,823 |
| 2×10^{-3} | $1,78 \pm 0,004$ | 1,089 | 0,089 | 44,730 |
| 4×10^{-3} | $1,79 \pm 0,005$ | 1,099 | 0,099 | 24,816 |

Dari nilai η_{sp}/C ini kemudian dibuat grafik η_{sp}/C versus konsentrasi (C) (Gambar 36) untuk mendapatkan nilai viskositas intrinsik η_i yang kemudian dapat digunakan untuk mencari nilai berat molekul relatif (M_i) seperti pada persamaan Mark dan Houwink (Persamaan (6)). Dari persamaan Mark dan Houwink tersebut diperoleh nilai berat molekul relatif Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) seperti yang disajikan pada Tabel 9, sedangkan perhitungan berat molekul relatif dan derajat polimerisasi dapat dilihat pada Lampiran 3 dan 4.



Gambar 36. Grafik Hubungan C versus η_{sp}/C Larutan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dalam Pelarut Kloroform.

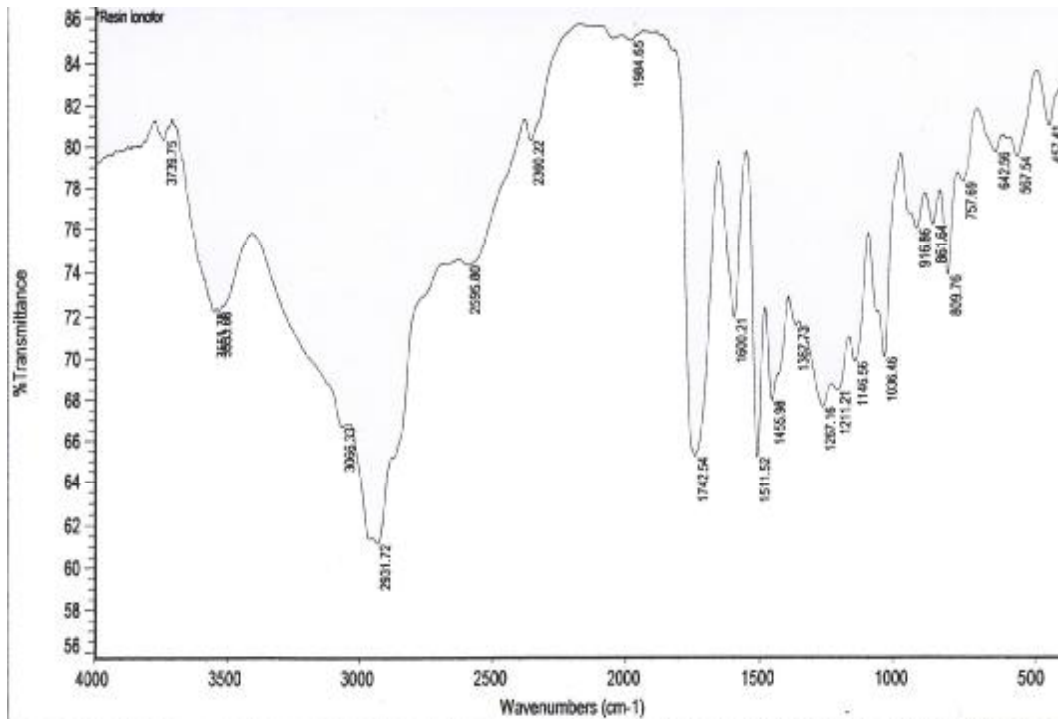
Tabel 9. Nilai Berat Molekul Relatif Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)

| r | Slope | Intersep (η_i) | Berat Molekul relatif (M_i) | Derajat Polimerisasi |
|--------|--------|-----------------------|---------------------------------|----------------------|
| 0,9963 | -11841 | 70,989 | 179.843 | 1015 |

C. Impregnasi kopoli (asam eugenil oksiasetat-DVB) dengan ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazo benzena.

Impregnasi ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazo benzena dilakukan terhadap kopoli (asam eugenil oksiasetat-DVB) agar lebih efektif digunakan untuk penukar kation. Impregnasi kopolimer menggunakan ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazo benzena karena ionofor ini mempunyai dua atom O dan dua atom N yang diperkirakan dapat membentuk ikatan kompleks dengan ion logam, karena baik atom O maupun atom N mempunyai donor pasangan elektron yang baik dalam pembentukan kompleks dengan ion logam melalui asam basa lewis. Hasil impregnasi dianalisis dengan FTIR.

Data FTIR Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor seperti pada Gambar 37 menunjukkan perbedaan dengan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor. Perbedaan ini seperti yang ditunjukkan pada Tabel 10.



Gambar 37. Spektra FTIR Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) Terimpregnasi Ionofor

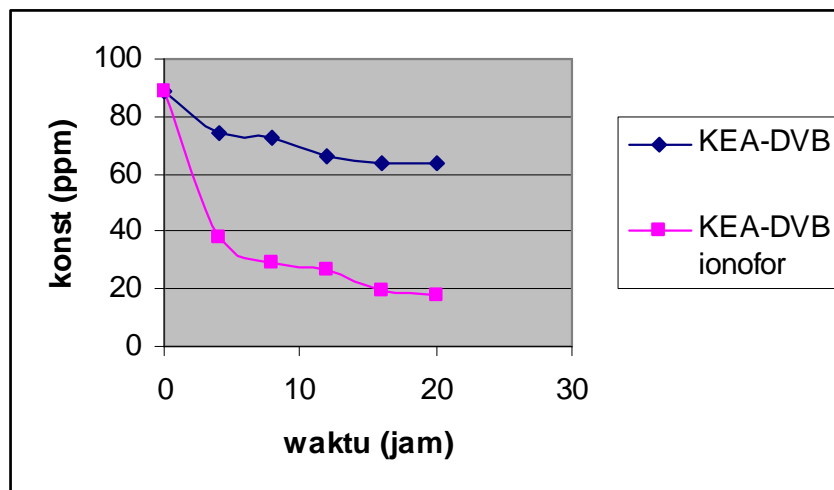
Tabel 10. Perbandingan Data FTIR Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi Ionofor.

| Bilangan Gelombang (cm-1) | | | Gugus-gugus Fungsi |
|---------------------------|-------------------|------------------------|---------------------------------------|
| Kopoli(AEA-DVB) | Ionofor | Kopoli(AEA-DVB)ionofor | |
| 3538,35 (lebar) | 3453,28 | 3551,78(lebar) | Gugus hidroksi (-OH) |
| 2934,57 | - | 2931,72 | Gugus -CH alifalik (sp ³) |
| 1755,34 | - | 1742,54 | Gugus Karbonil |
| - | 1629,77 ; 1574,32 | 1600,21 | Gugus azo N=N |
| 1593,02; 1505,49 | - | 1511,52 | Gugus -C = C- aromatik |
| 1455,18 | - | 1455,98 | Gugus metilen -CH ₂ - |
| 1000 - 1300 | - | 1000 - 1300 | Gugus Eter (-O-) |
| 856,35; 805,15 | - | 861,64; 809,76 | Gugus aromatik tersubstitusi para |
| 1200 - 1320 (1270,54) | - | 1200 - 1320 (1267,16) | Uluran CO dan tekukan OH |
| - | 1326,7 | - | Serapan C-N aromatis |
| - | 800 - 600 | 800 - 600 | Serapan C-Cl stretching |

Data FTIR Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor menunjukkan adanya perbedaan dengan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB), yaitu munculnya gugus N=N pada serapan $1600,21\text{ cm}^{-1}$ dan serapan C-Cl stretching pada $800 - 600\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan telah terjadinya impregnasi.

D. Penentuan kapasitas pertukaran kation kopolimer.

Penelitian ini mengkaji perbandingan kapasitas pertukaran kation kopolimer dengan impregnasi ionofor dan tanpa impregnasi ionofor. Analisis kapasitas pertukaran kation dilakukan dengan AAS. Data AAS dapat dilihat pada Lampiran 5. Perbandingan grafik pertukaran kation Cu^{2+} terhadap kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) maupun kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor ditunjukkan pada Gambar 38. Banyaknya Cu^{2+} yang tertukar ditunjukkan pada Tabel 11.



Gambar 38. Perbandingan Grafik Pertukaran Kation Cu^{2+} Terhadap Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) Terimpregnasi Ionofor

Tabel 11. Perbandingan % Cu^{2+} yang tertukar pada Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) Terimpregnasi Ionofor

| Polimer | Waktu | Konst (ppm) | % Cu^{2+} yang tertukar |
|----------------------------------------|--------|-------------|----------------------------------|
| Kopoli (AEO-DVB) | Awal | 88,76 | 0 |
| | 4 jam | 73,97 | 16,66 |
| | 8jam | 72,39 | 18,50 |
| | 12 jam | 65,87 | 25,83 |
| | 16 jam | 63,55 | 28,40 |
| | 20 jam | 64,13 | 28,56 |
| Kopoli(AEO-DVB) terimpregnasi ionofor | Awal | 88,76 | 0 |
| | 4 jam | 38,19 | 56,97 |
| | 8 jam | 28,74 | 67,62 |
| | 12 jam | 26,59 | 70,04 |
| | 16 jam | 18,99 | 78,60 |
| | 20 jam | 17,96 | 79,77 |

Pertukaran kation Cu^{2+} baik untuk Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) maupun Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor, pada 4-16 jam terjadi pertukaran kation, dimana jumlah kation yang tertukar bertambah. Pertukaran kation terbesar terjadi pada 4 jam pertama. Pada 16-20 jam juga terjadi pertukaran kation, tetapi jumlah kation yang tertukar bertambah sedikit sekali atau relatif konstan, sehingga pertukaran kation Cu^{2+} optimum pada 16 jam. Oleh karena itu perhitungan kapasitas pertukaran kation Cu^{2+} dilakukan pada waktu pertukaran optimum (16 jam). Hasil kapasitas pertukaran kation Cu^{2+} ditunjukkan pada Tabel 12. Perhitungan dapat dilihat pada lampiran 6.

Tabel 12. Hasil Kapasitas Pertukaran Kation Kopolimer

| Hasil (per 1 g Kopolimer) | Kapasitas Pertukaran Kation | |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| | g (per 1 g kopolimer) | meq (per 1 g kopolimer) |
| Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) | 6,303 | 198,52 |
| Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor | 17,467 | 550,14 |

Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor mempunyai kapasitas pertukaran kation Cu^{2+} lebih besar daripada Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB).

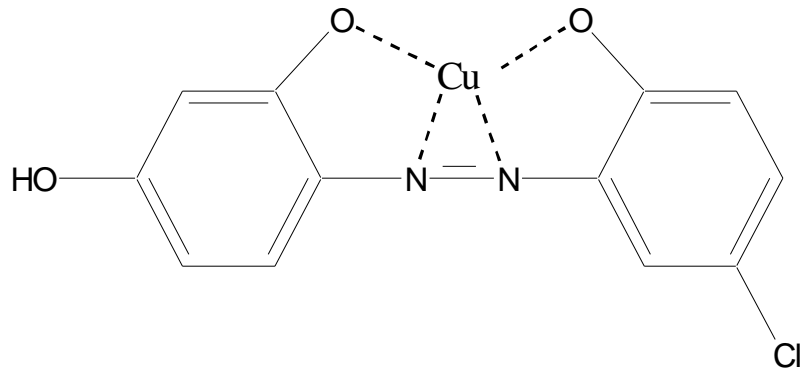
Suatu resin agar efektif digunakan sebagai penukar kation harus mempunyai gugus aktif. Baik kopoli (asam eugenil oksiasetat-DVB) maupun kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor keduanya mengandung gugus aktif COOH . Penelitian ini membandingkan kapasitas pertukaran kation kopolimer dengan atau tanpa impregnasi terhadap kation logam Cu^{2+} .

Proses pertukaran kation terjadi antara Cu^{2+} yang menggantikan posisi H^+ dari gugus COOH . Posisi atom H pada gugus ini memiliki kerapatan elektron yang rendah karena ditarik oleh atom O yang memiliki nilai elektronegatifitas yang tinggi sehingga mudah lepas. Selain itu kemungkinan juga Cu^{2+} terikat pada ionofor. Ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazo benzena mempunyai dua atom O dan dua atom N yang bisa berikatan kovalen koordinasi dengan Cu^{2+} seperti yang ditunjukkan Gambar 39.

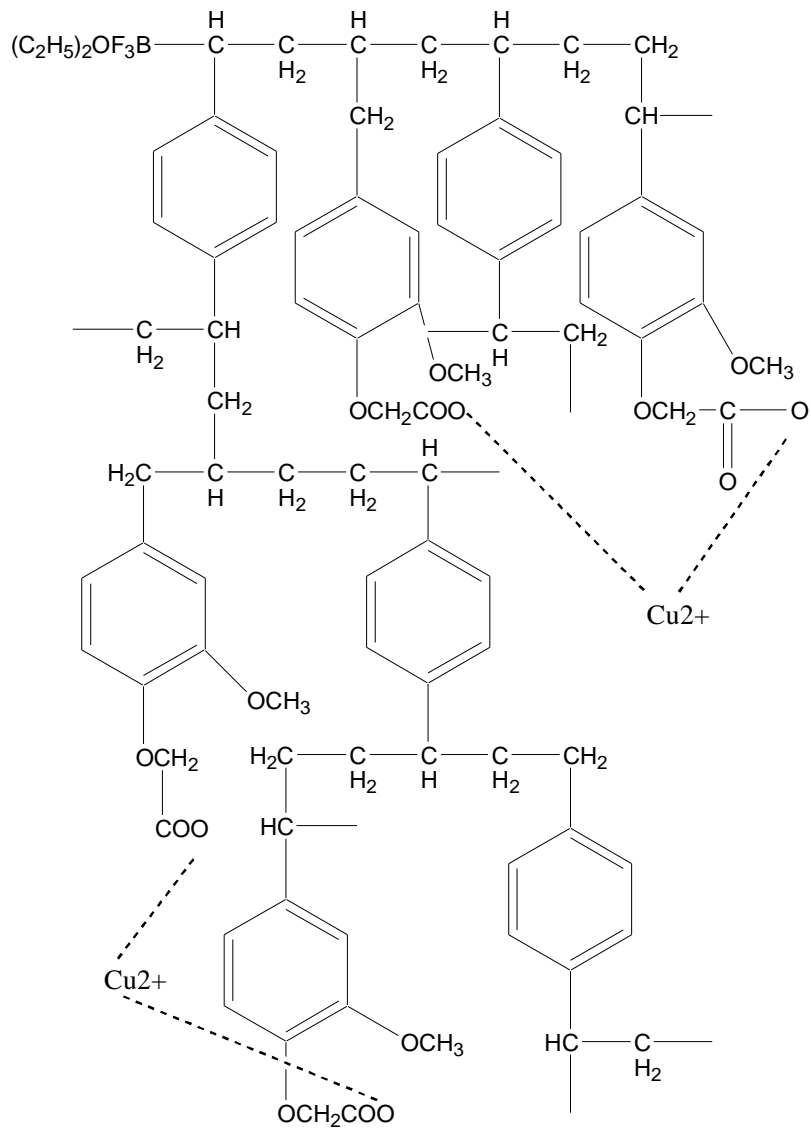
Kopolimer ini bisa digunakan sebagai penukar kation Cu^{2+} karena adanya gugus aktif COOH , selain itu struktur kopolimer yang mirip dengan jaring mengakibatkan kation Cu^{2+} dimungkinkan bisa terjebak dalam jaring tersebut. Kopoli (asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor mempunyai kapasitas kation lebih besar, sebab adanya ionofor yang mempunyai dua atom O dan dua atom N yang diperkirakan dapat membentuk ikatan kompleks dengan ion logam, karena baik atom O maupun atom N merupakan donor pasangan elektron yang baik dalam pembentukan kompleks dengan logam melalui asam basa lewis. Oleh karena itu Cu^{2+} bisa berikatan dengan ionofor maupun kemungkinan terjebak pada jaring-jaring kopolimer.

Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) mempunyai gugus aktif COOH sehingga Cu^{2+} yang dipertukarkan akan menggantikan H^+ pada gugus COOH . Sedangkan pada kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor, Cu^{2+} akan menggantikan H^+ pada COOH , maupun berikatan dengan ionofor sendiri.

Perkiraan struktur kimia kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor-Cu²⁺ ditunjukkan pada Gambar 39, sedangkan perkiraan struktur Kopoli (asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor-Cu²⁺ ditunjukkan pada Gambar 40.



Gambar 39. Perkiraan Struktur Ionofor-Cu²⁺



Gambar 40. Kemungkinan Struktur Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) Terimpregnasi Ionofor- Cu^{2+}

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

1. Sintesis Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dapat dilakukan melalui reaksi kopolimerisasi antara asam eugenil oksiasetat dan DVB secara kationik dengan katalis $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ dengan rendemen 36,91%.
2. Modifikasi Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dapat dilakukan dengan cara impregnasi dengan ionofor 5'-kloro-2,4,2'-trihidroksiazo benzena dan diperoleh resin efektif Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor.
3. Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) dan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor dapat digunakan sebagai penukar kation Cu^{2+} . Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor mempunyai kapasitas pertukaran kation lebih besar dibandingkan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB). Kapasitas pertukaran kation Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) sebesar 198,52 meq kation $\text{Cu}^{2+}/1$ g kopolimer, sedangkan Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor sebesar 550,14 meq kation $\text{Cu}^{2+}/1$ g kopolimer.

B. Saran

1. Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor sebagai resin penukar kation perlu diujikan pada logam lain seperti Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , dan Fe^{3+} .
2. Kopolimer berbentuk gel sehingga jika akan dimanfaatkan sebagai resin dengan metode kolom perlu dilapiskan ke padatan pendukung agar lebih efektif digunakan sebagai penukar kation.

DAFTAR PUSTAKA

- Allcock, H.R. and Lampe, F.W. 1984. *Contemporary Polymer Chemistry*. Englewood Cliffs: New Jersey
- Andrea, E.H. and Pinnel, R.P. 1989. *Sulfonation of Polystyrene*, Vol 66, No 07. Juli, 613-619.
- Anggraeni, B. 1998. *Polimerisasi Eugenol dengan Katalis Kompleks $BF_3O(C_2H_5)_2$ dan Pemakaian Polieugenol sebagai Katalis Transfer Fasa*. Skripsi. FMIPA Universitas Gajah Mada : Yogyakarta
- Cram, J. D., and Hammond, S.G. 1964. *Organic Chemistry*. McGraw Hill-Book Company: London
- Cotton, F.A and G. Wilkinson; P.L. Gauss. 1995. *Basic Inorganic Chemistry*. 3th Edition. John Wiley and Sons: New York
- Cowd, M.A. 1991. *Kimia Polimer*. Terjemahan Harry Firman. ITB: Bandung
- Day, M.C and J.Selbin. 1985. *Theoretical Inorganic Chemistry*. 2th Edition. East-West Press: New Delhi.
- Edioloegito, W. 2005. *Pengaruh pH terhadap Kinerja ESI $H_2PO_4^-$ Menggunakan Membran Berpendukung PVC dengan Aliquat 336*. Seminar Nasional FMIPA UI Depok.
- Fessenden, J. Ralp. 1986. *Kimia Organik*. Terjemahan A.H. Pudjaatmaka. Erlangga: Jakarta.
- Fitriyani, A. 2006. *Sintesis Katalis Ni/Felspar dengan Metode Pertukaran Ion dan Metode Impregnasi*. Skripsi. FMIPA Universitas Sebelas Maret : Surakarta.
- Gates, B.C. 1992. *Catalytic Chemistry*. John Wiley and Son Inc. : Kanada
- Hartati, M. Y., 2003. *Kopolimerisasi Kationik Kopolimer(Eugenol-DVB) Sulfonat dan Aplikasinya sebagai Resin Penukar Kation Ca^{2+}* . Skripsi. FMIPA Universitas Sebelas Maret : Surakarta.
- Elias . 1997. *An Introduction to Polymer Science*. VCH Weinheim: Germany
- Handayani, W. 1998. *Polimerisasi Kationik Eugenol dan Sifat Pertukaran Kation Poligaramnya*. Tesis. FMIPA Universitas Gajah Mada : Yogyakarta.

- Handayani, W. 2001. *Sintesis Polieugenol dengan Katalis Asam Sulfat*. Jurnal Ilmu Dasar. Vol 2, No. 2, 103-110
- Handayani, D.S. 1999. *Sintesis Poli(Eugenol-Sulfonat) dan Aplikasinya sebagai Katalis Asam Reaksi Siklisasi Sitronelal*. Tesis. Fakultas Pascasarjana Universitas Gadjah Mada : Yogyakarta.
- Handayani, D. S., Martini, T., Masykur, A. 2006. *Sintesis Resin Kopolimer Turunan Eugenol-DVB Terimpregnasi Sebagai Penukar kation Selektif Untuk Pemisahan Logam*. Laporan Penelitian. FMIPA Universitas Sebelas Maret: Surakarta
- Harwati, T. U. 2002. *Sintesis Asam Poli(Eugenol Oksiasetat) dan Studi Selektivitas terhadap Cu(II) dalam Transport Membran Cair Kloroform*. Tesis. Fakultas Pascasarjana Universitas Gajah Mada: Yogyakarta
- Howard, P.H. and Meyland, W.M. 1997. *Physical Properties of Organic Chemical*. Lewis Publisher, Boca Raton : New York.
- Lee, J.D., 1996, *Concise Inorganic Chemistry*. Fifth Edition. Black Well Science. Ltd: London
- Leny. 1996. *Polimerisasi Kationik Butil Isoeugenol dengan Katalis $BF_3O(C_2H_5)_2$ dan H_2SO_4* . Tesis. Fakultas Pascasarjana Universitas Gadjah Mada : Yogyakarta.
- Mahawati, D. 2005. *Kopolimerisasi Kationik Eugenol dan Asam Eugenoksi Asetat dengan Katalis $BF_3O(C_2H_5)_2$* . Skripsi S1. FMIPA Universitas Sebelas Maret: Surakarta
- Maryadi, A. 2005. *Ekstraksi Logam Cu(II) dengan Ligan Kopolimer(eugenol-asam eugenoksi asetat) Menggunakan Metode Transport Membran Cair*. Skripsi. FMIPA Universitas Sebelas Maret: Surakarta
- McMurry, John. 1994. *Fundamentals of Organic Chemistry*. 2th edition. Wadsworth. Inc.:Belmont, California.
- McMurry, John. 2000. *Organic Chemistry*. 2th edition. Books/Cole Thomson Learning: United State
- Odian, G. 1991. *Principles of Polymerization*. John Willey & Son Inc.: USA
- Pidiyanti, M. 2005. *Ekstraksi Logam Cu(II) dengan Ligan Kopolimer(eugenol-asam eugenoksi asetat) Menggunakan Metode Transport Membran Cair*. Skripsi. FMIPA Universitas Sebelas Maret: Surakarta

- Rastuti, U. 1998. *Pengaruh Media pada Polimerisasi Eugenol dengan Katalis Asam Sulfat Pekat dan Sintesis Polielektrolit*. Skripsi. FMIPA Universitas Gajah Mada : Yogyakarta.
- Rempp, P and E. W Merrill. 1991. *Polymer Synthesis*. 2nd Revised Edition. Hunthing and Wepf. : Germany
- Rudin, A. 1999. *The Element of Polimer Science and Engineering*. Academic Press: New York
- Sastromidjojo, H.1981. *Study of some Indonesian Essential Oils*. Desertasi. FMIPA. Universitas Gajah Mada: Jogjakarta
- Setyowati, L. 1999. *Pengaruh Penambahan Divinil Benzena (DVB) pada Kopolimerisasi Kationik Eugenol-DVB dan Sifat Pertukaran Kation Kopoligaramnya*. Tesis. FMIPA Universitas Gajah Mada : Yogyakarta.
- Silverstein, R.M , Bassler, G.C., and Morrill,T.C. 1991. *Spectrometric Identification of Organic Compounds 5th Edition*. John Willey and Sons Inc. : United States.
- Sime, R. J. 1990. *Physical Chemistry ; Method, Techniques, and Experiments*. Sounders College Publishing : Philadelphia.
- Skoog, D. A., and West, D. H. 1996. *Fundamental of Analytical Chemistry*. 7th . Sounders College Publishing: Philadelphia
- Solomon, T. W. 1994. *Fundamental of Analytical Chemistry*. 7th edition. Sounders College Publishing: Philadelphia.
- Sriyanto. 2002. *Studi Ekstraksi Fe(III) dengan Ligan Baru Asam Poli(Eugenoksi Asetat) dan Pengujian Kinerjanya untuk Pemisahan Besi dari Konsentrat Tembaga*. Tesis. FMIPA, Universitas Gadjah Mada: Yogyakarta.
- Steven, M.P. 2001. *Kimia Polimer*. Terjemahan Iis Sopyan. Pradnya Paramita: Jakarta
- The Dow Chemical Company. 1995. *DVB Divinylbenzene – Product Properties*.
- Van der Maarel, J.R.C. 1996. *Structure and Charge Distribution in Poly(Styrene-Sulfonat) Ion Exchange Resins*. American chemical Society, Vol 29, No 06, 2039-2045.
- Vogel, A.I. 1989. *Vogel's textbook of quantitative Chemical Analysis*. Fifth edition. Longman Scientific & Technical: Inggris

Wahab,A.W., Bukhari, Ambo Upe, M.N. Jalaluddin . 2005. *Pengaruh Komposisi Membran Berpendukung PVC terhadap Kinerja Metode Selektif Ion (ESI) Hg(II) menggunakan Ionofor DBA₂18C₆*. FMIPA Universitas Hassanudin : Makassar.

Wade, Jr., L. G. 1999. *Organic Chemistry*. Fourth Edition. Prentice Hall International Inc. : London

<http://www.chemicaland21.com> diakses tanggal 4 September 2006

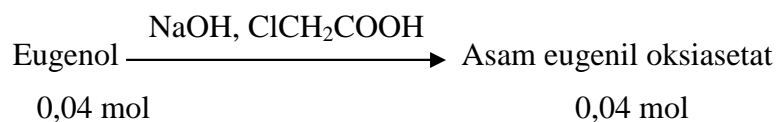
www.remco.com/ix.htm diakses tanggal 23 September 2006

Lampiran

Lampiran 1. Perhitungan Rendemen Asam Eugenil Oksiasetat

Eugenol yang digunakan = 6,57 g

$$\text{Mol eugenol mula-mula} = \frac{6,57 \text{ g}}{164,2028 \text{ g/mol}} = 0,04 \text{ mol}$$



$$\begin{aligned} \text{Asam eugenil oksiasetat yang seharusnya terbentuk} &= 0,04 \text{ mol} \times 222,2386 \text{ g/mol} \\ &= 8,8895 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{Asam eugenil oksiasetat yang diperoleh} = 4,383 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Rendemen} &= \frac{\text{Asam eugenil oksiasetat yang diperoleh}}{\text{Asam eugenil oksiasetat yang seharusnya diperoleh}} \times 100\% \\ &= \frac{4,383 \text{ g}}{8,8895 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 49,30 \% \end{aligned}$$

Lampiran 2. Perhitungan % Kopolimer(asam eugenil oksiasetat-DVB)

$$\% \text{ Kopolimer} = \frac{\text{Kopolimer yang diperoleh}}{\text{Monomer yang ditambahkan}} \times 100\%$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Kopolimer} &= \frac{1,056 \text{ g}}{4,00 \text{ g} + 0,08 \text{ g}} \times 100\% \\ &= 36,91 \% \end{aligned}$$

Lampiran 3. Perhitungan Berat Molekul Relatif Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)

a. Data Waktu Alir Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)

| g/ml | t1 | t2 | t3 | t4 | t5 | t rata-rata |
|-------------------------------------|------|------|------|------|------|-------------|
| Kloroform | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,63 | 1,64 | 1,63±0,004 |
| Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) | | | | | | |
| 2,5 x 10 ⁻⁴ | 1,66 | 1,66 | 1,65 | 1,67 | 1,66 | 1,66±0,006 |
| 5 x 10 ⁻⁴ | 1,69 | 1,69 | 1,69 | 1,68 | 1,68 | 1,67±0,005 |
| 1 x 10 ⁻³ | 1,73 | 1,73 | 1,73 | 1,73 | 1,72 | 1,73±0,004 |
| 2 x 10 ⁻³ | 1,77 | 1,78 | 1,78 | 1,78 | 1,78 | 1,78±0,004 |
| 4 x 10 ⁻³ | 1,79 | 1,80 | 1,80 | 1,79 | 1,79 | 1,79±0,005 |

b. Persamaan yang digunakan:

$$h_r = \frac{h}{h_o} = \frac{t}{t_o} \dots\dots\dots(2)$$

$$h_{sp} = \frac{h-h_o}{h_o} = \frac{t-t_o}{t_o} = \eta_r - 1 \dots\dots\dots(3)$$

$$\frac{h_{sp}}{C} = [h]_i + k'[h]_i^2 C \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{Log } [h]_i = \text{log } K + a \text{ log } M_i \dots\dots\dots (7)$$

Dimana :

η_r = viskositas relatif

η = viskositas Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)

η_o = viskositas kloroform

t = waktu alir rata-rata Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)

t_o = waktu alir kloroform

- η_{sp} = viskositas spesifik
- $[\eta]_i$ = viskositas intrinsik
- k' = konstanta

c. Data η_r , η_{sp} dan η_{sp}/C

| Konsentrasi C | Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) | | | |
|----------------------|-------------------------------------|----------|-------------|---------------|
| | t | η_r | η_{sp} | η_{sp}/C |
| $2,5 \times 10^{-4}$ | 1,66 | 101,716 | 0,017 | 686,275 |
| 5×10^{-4} | 1,69 | 103,309 | 0,033 | 661,765 |
| 1×10^{-3} | 1,73 | 105,882 | 0,059 | 588,235 |
| 2×10^{-3} | 1,78 | 108,946 | 0,089 | 447,304 |
| 4×10^{-3} | 1,79 | 109,926 | 0,099 | 248,162 |

d. Penentuan Berat Molekul Relatif Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)

Dari persamaan 8 diperoleh nilai $[\eta]_i$ sebagai intercep. Dengan memasukkan nilai $[\eta]_i$ dalam persamaan Mark-Houwink (persamaan (9)) akan diperoleh nilai Berat Molekul Relatif (M_i).

Persamaan Mark-Houwink:

$$[\eta]_i = KM_i^a \quad (9)$$

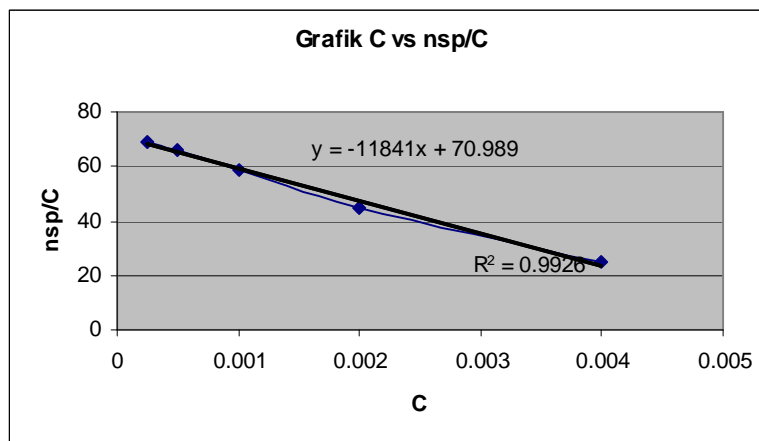
Dimana:

$[\eta]_i$ = viskositas intrinsik

M_i = berat molekul relatif Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)

K = 11×10^{-3}

a = 0,725



dari grafik didapat $r = 0,9963$

$$\text{slope} = -11841$$

$$\text{intersep} = 70,989$$

$$[\eta]_i = KM_i^a$$

$$70,989 = 11 \times 10^{-3} \times (M)^{0,725}$$

$$(M)^{0,725} = 6453,545$$

$$0,725 \log M = \log 6453,545$$

$$0,725 \log M = 3,8098$$

$$\log M = 5,225$$

$$M = 179843,3186 \approx 179843$$

Lampiran 4. Perhitungan Derajat Polimerisasi Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)

$$\text{Derajat Polimerisasi (DP)} = \frac{\text{BM}_{\text{Kopolimer}}}{\text{BM}_{\text{Monomer rata-rata}}}$$

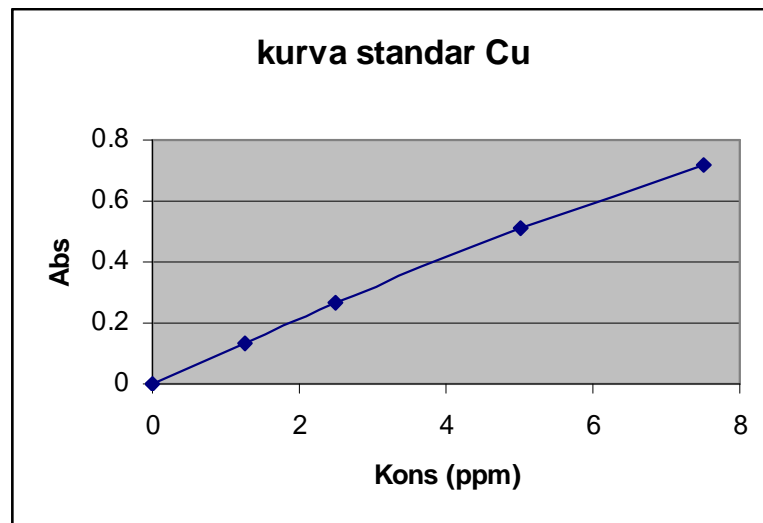
$$\begin{aligned}\text{BM}_{\text{Monomer rata-rata}} &= \frac{\text{BM}_{\text{Asam eugenil oksiasetat}} + \text{BM}_{\text{DVB}}}{2} \\ &= \frac{222,2386 + 132,106}{2} \\ &= 177,1723\end{aligned}$$

$$\text{DP} = \frac{179843,3186}{177,1723} = 1015,0758 \approx 1015$$

Lampiran 5. Data AAS

1. Absorbansi standar Cu

| Kons (ppm) | Abs | Ket |
|------------|-------|--------------|
| 0,00 | 0,000 | $r = 0,9988$ |
| 1,25 | 0,130 | $A = 0,0113$ |
| 2,50 | 0,263 | $B = 0,0965$ |
| 5,00 | 0,512 | |
| 7,50 | 0,720 | |



2. Data AAS

| Polimer | Sampel | Abs | stlh pengenc | sebelum pengenc | |
|----------------------------------------|--------|-------|--------------|-----------------|----------------|
| | | | Kons (ppm) | Kons (ppm) | kons rata-rata |
| K(AEA-DVB) | Awal | 0,437 | 4,410 | 88,20 | 88,76 ± 0,485 |
| | | 0,441 | 4,452 | 89,04 | |
| | | 0,441 | 4,452 | 89,04 | |
| | 4 jam | 0,373 | 3,747 | 74,94 | 73,97 ± 0,863 |
| | | 0,365 | 3,664 | 73,28 | |
| | | 0,367 | 3,685 | 73,70 | |
| | 8jam | 0,367 | 3,685 | 73,70 | 72,34± 1,469 |
| | | 0,353 | 3,540 | 70,80 | |
| | | 0,362 | 3,633 | 72,66 | |
| | 12 jam | 0,326 | 3,260 | 65,20 | 65,83 ± 0,630 |
| | | 0,332 | 3,323 | 66,46 | |
| | | 0,329 | 3,291 | 65,82 | |
| | 16 jam | 0,318 | 3,177 | 63,54 | 63,55 ± 0,410 |
| | | 0,320 | 3,198 | 63,96 | |
| | | 0,316 | 3,157 | 63,14 | |
| | 20 jam | 0,332 | 3,219 | 64,38 | 63,41 ± 0,870 |
| | | 0,311 | 3,105 | 62,10 | |
| | | 0,319 | 3,188 | 63,76 | |
| K(EAA-DVB) terimpregnasi ionofor | Awal | 0,437 | 4,410 | 88,20 | 88,76 ± 0,485 |
| | | 0,441 | 4,452 | 89,04 | |
| | | 0,441 | 4,452 | 89,04 | |
| | 4 jam | 0,195 | 1,903 | 38,06 | 38,19 ± 0,116 |
| | | 0,196 | 1,913 | 38,26 | |
| | | 0,196 | 1,913 | 38,26 | |
| | 8 jam | 0,148 | 1,416 | 28,32 | 28,74 ± 0,420 |
| | | 0,150 | 1,437 | 28,74 | |
| | | 0,152 | 1,458 | 29,16 | |
| | 12 jam | 0,137 | 1,302 | 26,04 | 26,59 ± 0,631 |
| | | 0,143 | 1,364 | 27,28 | |
| | | 0,139 | 1,323 | 26,46 | |
| | 16 jam | 0,101 | 0,929 | 18,58 | 18,99 ± 0,370 |
| | | 0,104 | 0,960 | 19,20 | |
| | | 0,104 | 0,960 | 19,20 | |
| | 20 jam | 0,100 | 0,919 | 18,38 | 17,96 ± 0,420 |
| | | 0,098 | 0,898 | 17,96 | |
| | | 0,096 | 0,877 | 17,54 | |

**Lampiran 6. Perhitungan Kapasitas Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)
Sebagai Resin Penukar Kation Cu²⁺.**

Perhitungan Pertukaran Kation H⁺ oleh ion Cu²⁺.

1. Konsentrasi ion Cu²⁺ (ppm) mula-mula yang digunakan adalah:

$$\begin{aligned}[\text{Cu}^{2+}] &= 88,76 \text{ ppm} \\ &= \frac{88,76 \text{ mg}}{1000 \text{ ml}} \times 25 \text{ ml} \\ &= 2,219 \text{ mg}\end{aligned}$$

2. Konsentrasi Cu²⁺ Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB)

- 1) Konsentrasi ion Cu²⁺ yang tersisa

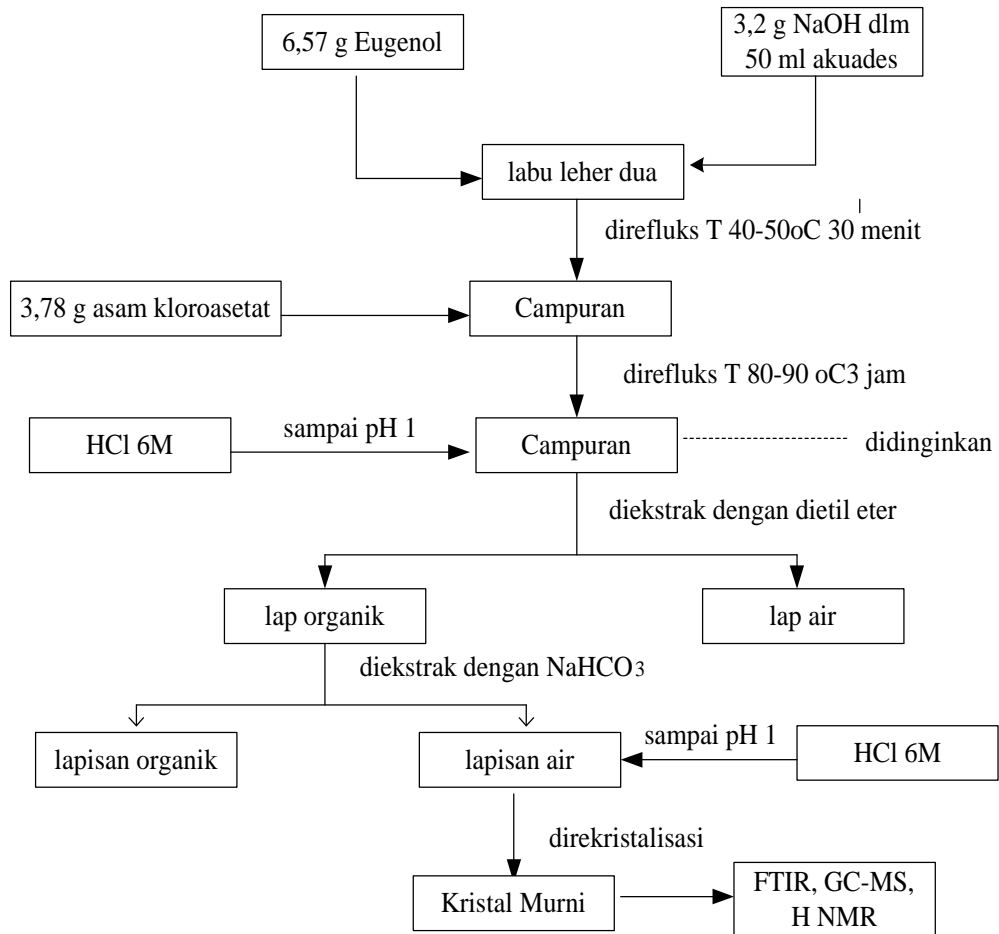
$$\begin{aligned}[\text{Cu}^{2+}] \text{ sisa} &= 63,54666 \text{ ppm} \\ &= \frac{63,54666 \text{ mg}}{1000 \text{ ml}} \times 25 \text{ ml} \\ &= 1,5887 \text{ mg}\end{aligned}$$

- 2) Kapasitas kopoli sebagai penukar kation Cu²⁺

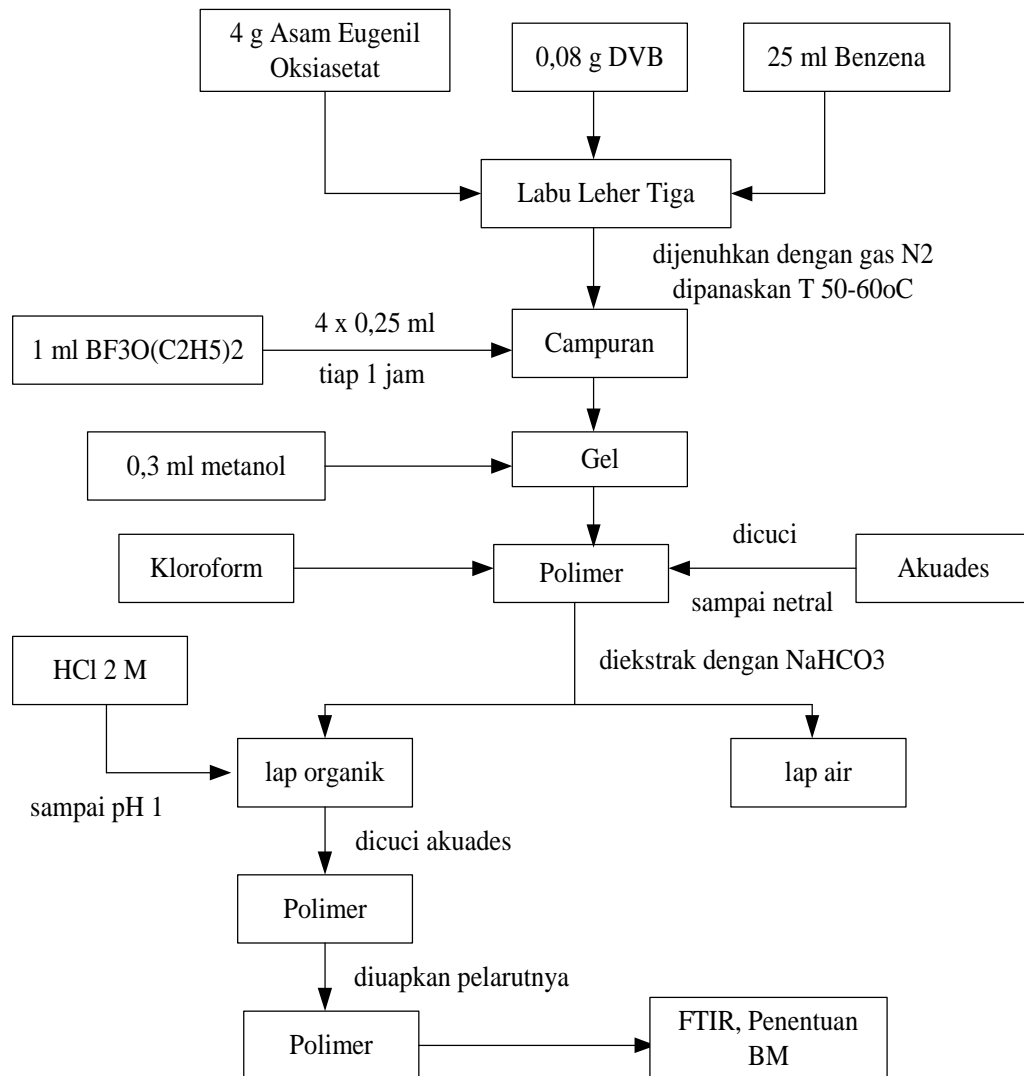
$$\begin{aligned}[\text{Cu}^{2+}] \text{ yang terikat} &= [\text{Cu}^{2+}] \text{ mula-mula} - [\text{Cu}^{2+}] \text{ sisa} \\ &= (2,219 \text{ g} - 1,5887 \text{ g}) \text{ kation Cu}^{2+} \\ &= 0,6303 \text{ g kation Cu}^{2+} / 0,1 \text{ g kopolimer} \\ &= \frac{1}{0,1} \times 0,6303 \text{ g kation Cu}^{2+} / 1 \text{ g kopolimer} \\ &= 6,303 \text{ g kation Cu}^{2+} / 1 \text{ g kopolimer} \\ &= \frac{6,303}{63,5} \text{ mol kation Cu}^{2+} / 1 \text{ g kopolimer} \\ &= 0,09926 \text{ mol kation Cu}^{2+} / 1 \text{ g kopolimer} \\ &= 99,26 \text{ mmol kation Cu}^{2+} / 1 \text{ g kopolimer} \\ &= 198,52 \text{ meq kation Cu}^{2+} / 1 \text{ g kopolimer}\end{aligned}$$

Perhitungan kapasitas pertukaran kation Kopoli(asam eugenil oksiasetat-DVB) terimpregnasi ionofor sama dengan perhitungan di atas.

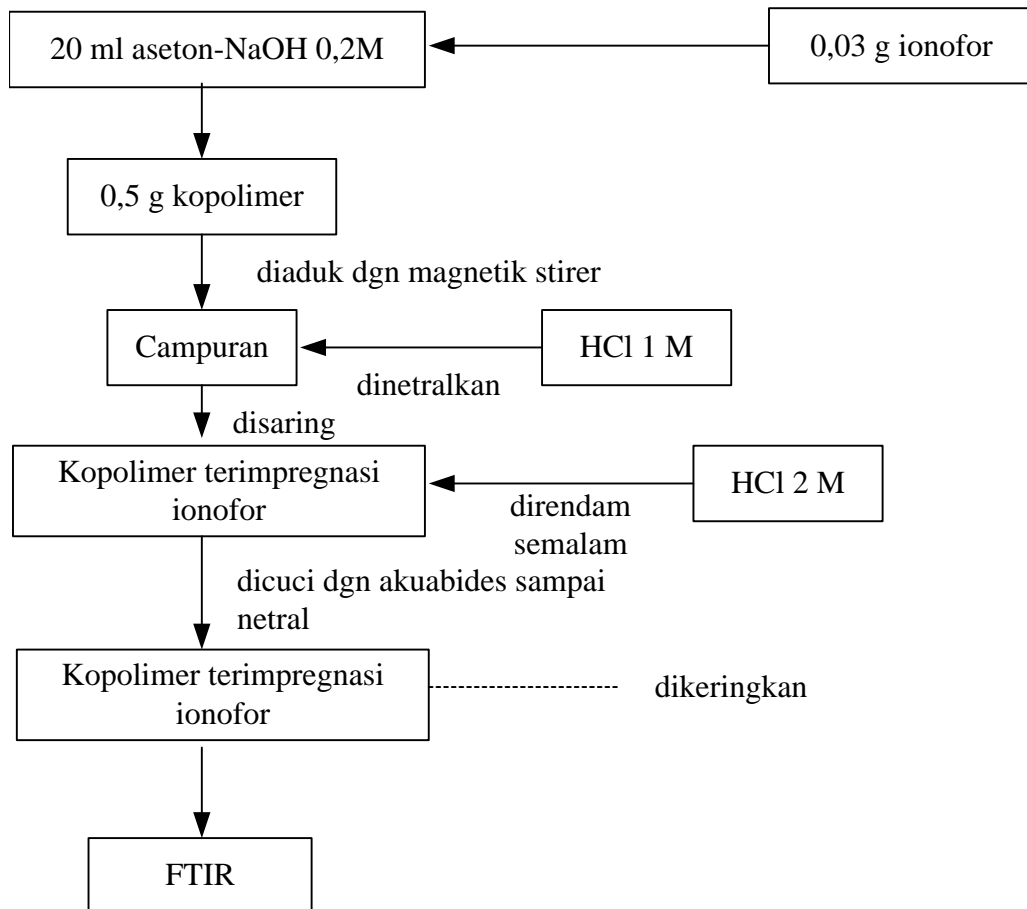
Lampiran 7. Diagram Alir Sintesis Asam Eugenil Oksiasetat



Lampiran 8. Diagram Alir Kopolimerisasi Kopoli(asam eugenil Oksiasetat-DVB)



Lampiran 9. Diagram Alir Impregnasi Turunan Eugenol dengan Ionofor



Lampiran 10. Diagram Alir Uji Kemampuan Kopolimer sebagai Resin Penukar Kation Cu^{2+}

