



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**SINTESIS SORBITAN ESTER ASAM LEMAK SEBAGAI LIGAN  
TERHADAP ION LOGAM  $Zn^{2+}$  DAN  $Pb^{2+}$  PADA SAMPEL *SLUDGE*  
TEGAL**

**SKRIPSI**

**RAEDHITA ARYA KANIGORO**

**1306411713**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**

**PROGRAM STUDI KIMIA**

**DEPOK**

**JUNI 2017**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**SINTESIS SORBITAN ESTER ASAM LEMAK SEBAGAI LIGAN  
TERHADAP ION LOGAM  $Zn^{2+}$  DAN  $Pb^{2+}$  PADA SAMPEL *SLUDGE*  
TEGAL**

**SKRIPSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains**

**RAEDHITA ARYA KANIGORO**

**1306411713**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
PROGRAM STUDI KIMIA  
DEPOK  
JUNI 2017**

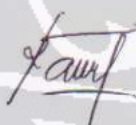
## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,  
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk  
telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Raedhita Arya Kanigoro

NPM : 1306411713

Tanda Tangan :



Tanggal : 16 Juni 2017

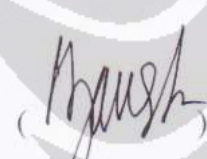
## HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Raedhita Arya Kanigoro  
NPM : 1306411713  
Program Studi : Kimia  
Judul Skripsi : Sintesis Sorbitan Ester Asam Lemak sebagai Ligan  
terhadap Ion Logam  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  pada Sampel  
*Sludge Tegal*


Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

### DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Dr. rer. nat Agustino Zulys, M.Sc. 

Pembimbing II : Prof. Dr. Ing. Misri Gozan, M.Tech 

Penguji : Dr. Endang Saepudin 

Penguji : Rika Tri Yunarti, M.Eng., Ph.D. 

Penguji : Prof. Dr. Endang Asijati W, M.Sc. 

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 16 Juni 2017

## KATA PENGANTAR

*Bismillahirrohmannirrohim.* Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT atas rahmat dan karunia-Nya. Sholawat serta salam tak lupa penulis haturkan kepada nabi besar Muhammad SAW yang atas perjuangannya sehingga penulis saat ini dapat hadir sebagai individu yang merdeka di zaman yang terang benderang dan dapat menyelesaikan penelitian beserta karya tulis/skripsi yang berjudul “*Sintesis Sorbitan Ester Asam Lemak sebagai Ligan terhadap Ion Logam  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  pada Sampel Sludge Tegal*” di waktu yang tepat. Penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk memenuhi salah satu syarat bagi penulis untuk mendapatkan gelar sarjana sains dari Departemen Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Indonesia. Selama proses penulisan dan pengerjaan penelitian ini, penulis telah banyak dibantu dan didukung oleh banyak pihak. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada pihak-pihak yang tercantum di bawah ini :

1. Ibu, Adik-adik, dan segenap keluarga besar penulis yang telah memberikan izin, dukungan moral, material, serta doa yang tiada terputus;
2. Dr. rer. nat. Agustino Zulys dan Prof. Dr. Ing. Misri Gozan, M.Tech selaku dosen pembimbing yang telah memberikan kesempatan kepada penulis untuk banyak belajar dan berkembang lebih capet melalui proses penelitian;
3. Dr. Endang Saepudin selaku kepala Departemen Kimia, Universitas Indonesia;
4. Dr. rer. nat. Budiawan selaku kepala program studi sarjana, Departemen Kimia, Universitas Indonesia;
5. Dr. Helmiyati selaku pemimbing akademis yang telah memberikan sambutan hangat dan pondasi moral mulai dari awal penulis hadir di Departemen Kimia;
6. Pak Zarkoni (Pertamina) yang telah banyak memberikan waktunya untuk penulis dapat berdiskusi tentang penelitian;
7. Mba Elva, Mba Ati, Mba Cucu, Mba Ina, Mba Emma selaku asisten laboratorium pendidikan Departemen Kimia UI, Mba Zia, Mas Arif, Mas Syafar selaku asisten laboratorium *Biorefinery* Departemen Teknik Kimia

UI serta Mba Isti dan Mba Dita selaku asisten laboratorium UI-Chem Departemen Kimia UI yang telah memberikan banyak bantuan terutama sarana prasarana penunjang penelitian;

8. Pak Mul, Pak Kiri, Pak Amin, Mas Edi, Mas Yahya selaku karyawan departemen kimia yang telah banyak membantu dalam mengkondisikan sarana departemen kimia sehingga dapat dengan efektif membantu jalannya penelitian;
9. Kawan-kawan *study group*; Yudhi, Dwi, Intan, Mila, Iska, Thifa, Ayu, Riska, Fila, Aflah, dan Nadya yang banyak membantu dan menopang kontak sosial penulis selama melakukan penelitian;
10. Teman-teman FCC dan anorganik lantai 3; Sela, Arif, Ka Putri, Ranchan, Tari, Trina, Ka Gery, Ka Diki, teman penelitian lantai 3; Zikri, Rara, Recil, Dwindi, Kakak-kakak dan teman lab NIC, BCG, dan SIF, Kawan lantai 4 yang banyak direpotkan, dan kawan TNT Kimia 2013 pada umumnya yang telah menjadi Kimia 2013 terbaik untuk penulis;
11. Keluarga HMDK UI 2015, HMDK UI 2014, PPAA 2016; Ajeng, Ican, Devina, Rizky, Ucup, Tiara yang banyak menjadi inspirasi bagi penulis;
12. Sobat Rumah Sains, terutama Agan, yang banyak menjadi hiburan dan kesempatan berkembang terutama di akhir-akhir masa kemahasiswaan penulis;
13. Kakak-kakak dan teman-teman yang super sekali di MIPA, Ka Yusuf, Ka Sulis, Ka Afip, Ka Radit, Ben, Imam, lainnya yang selalu memberi semangat kepada penulis selama menyelesaikan penelitian ini;
14. Dan pihak lainnya yang tidak mampu penulis tuliskan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa kesempurnaan hanya milik Allah SWT dan kesalahan berasal dari diri penulis sendiri. Karenanya penulis terbuka terhadap kritik dan saran membangun demi lebih baiknya skripsi ini. Sebagai penutup, penulis mengucapkan terima kasih dan semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat.

Depok, 16 Juni 2017

Penulis



**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS  
AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Raedhita Arya Kanigoro  
NPM : 1306411713  
Program Studi : S1 Kimia  
Departemen : Kimia  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Jenis karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty FreeRight*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

“Sintesis Sorbitan Ester Asam Lemak sebagai Ligan terhadap Ion Logam  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  pada Sampel *Sludge* Tegal”

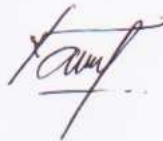
Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 16 Juni 2017

Yang menyatakan



(Raedhita Arya Kanigoro)

## ABSTRAK

Nama : Raedhita Arya Kanigoro

Program Studi : S1 - Kimia

Judul : Sintesis Sorbitan Ester Asam Lemak sebagai Ligan terhadap Ion Logam  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  pada Sampel *Sludge* Tegal

Sorbitan ester asam lemak merupakan surfaktan hasil esterifikasi sorbitan dengan asam lemak. Sorbitan stearat dan sorbitan oleat merupakan senyawa non-polar dan memiliki gugus hidroksi sehingga berpotensi sebagai pengikat ion logam. Pada penelitian ini, disintesis sorbitan stearat dan sorbitan oleat dari sorbitol menggunakan katalis  $H_2SO_4$  dan  $NaOH$  serta aplikasinya sebagai ligan terhadap ion logam  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  pada sampel *sludge* Tegal. Sintesis sorbitan ester dilakukan secara dua tahap yaitu tahap dehidrasi dan tahap esterifikasi masing-masing dengan suhu  $130^{\circ}C$  dan  $190^{\circ}C$ . Sorbitan ester hasil sintesis dikarakterisasi dengan FTIR dan ditentukan nilai asamnya. Dilakukan juga studi pengikatan ion logam oleh sorbitan ester dengan variasi waktu kontak. Studi pembentukan kompleks dilakukan dengan metode job menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Konsentrasi ion logam yang terikat oleh ligan dianalisis menggunakan AAS. Aplikasi sorbitan ester hasil sintesis dilakukan terhadap hasil destruksi basah sampel *sludge* Tegal dengan variasi pH dan volume larutan sampel. Melalui penelitian ini berhasil disintesis sorbitan stearat dan sorbitan oleat dengan nilai asam 29,45 mg/g dan 65,92 mg/g serta kadar asam lemak bebas sebesar 14,94% dan 33,19%. Sorbitan stearat hasil sintesis memiliki kemampuan dalam mengikat ion logam yang paling baik dibandingkan sorbitan oleat dan Span 80. Sorbitan stearat mampu mengikat 30,5% ion  $Zn^{2+}$  dan 42% ion  $Pb^{2+}$  dari larutan destruksi sampel *sludge* Tegal dengan waktu kontak 2 s, kondisi pH 1 dan perbandingan volume logam : ligan sebesar 2 : 1.

**Kata Kunci** : Sorbitan Ester, Sorbitol, Esterifikasi, Dehidrasi, Ligan,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , Destruksi Basah

xiv + 72 halaman : 36 gambar, 3 tabel, 14 lampiran

Daftar Pustaka : 67 (1981-2017)



## ABSTRACT

Name : Raedhita Arya Kanigoro  
Major : Chemistry  
Title : Synthesis of Sorbitan Fatty Acid Esters as Ligand for  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  Metal Ions in Industrial Sludge from Tegal

Sorbitan fatty acid ester is a surfactant made from esterification reaction of sorbitan and fatty acid. Sorbitan stearate and sorbitan oleate have a potential as metal ligand due to their hydroxyl groups and because of their non-polar properties. In this research, synthesis of sorbitan stearat and sorbitan oleat were carried out using sorbitol and catalyzed by  $H_2SO_4$  and  $NaOH$ . Synthesis of both sorbitan esters were done in two steps, the first step was dehydration of sorbitol in  $130^{\circ}C$  and then esterification in  $190^{\circ}C$  heat. The products of the reaction were characterized using FTIR and the acid values were also evaluated. Later on, the sorbitan esters ability to bind with metal ions was studied with varied contact time using AAS to analyze the concentration of metal ion solution. The complex formation study was done with Job's Method using UV-Vis spectrophotometers. We also studied the use of sorbitan esters as ligand for metal ions in solution of industrial sludge from Tegal using wet destruction for solution preparation. The sorbitan ester products has acid values of 25,45 mg/g and 65,9 mg/g for sorbitan stearate and sorbitan oleate respectfully, with 14,94% and 33,19% free fatty acids. Compared to sorbitan oleate and Span 80, the sorbitan stearate product has the best potential to be use as ligand, as it can bind up to 30,5% of  $Zn^{2+}$  ion and 42% of  $Pb^{2+}$  ion from destruction solution of Tegal's industrial sludge with the optimum condition: contact time 2 s, pH 1, and metal : ligand volume ratio is 2 : 1.

**Keywords** : Sorbitan Esters, Sorbitol, Esterification, Dehydration, Ligand,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ , Wet Destruction

xiv + 72 pages : 36 figures, 3 tables, 14 attachments

References : 67 (1981-2017)

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL .....</b>	<b>ii</b>
<b>HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....</b>	<b>iii</b>
<b>HALAMAN PENGESAHAN.....</b>	<b>iv</b>
<b>KATA PENGANTAR.....</b>	<b>v</b>
<b>HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS.....</b>	<b>vii</b>
<b>ABSTRAK .....</b>	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ix</b>
<b>DAFTAR ISI.....</b>	<b>x</b>
<b>DAFTAR GAMBAR.....</b>	<b>xii</b>
<b>DAFTAR TABEL .....</b>	<b>xiii</b>
<b>DAFTAR LAMPIRAN .....</b>	<b>xiv</b>
<b>BAB I PENDAHULUAN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	2
1.3 Tujuan Penelitian.....	2
1.4 Hipotesis.....	3
1.5 Manfaat Penelitian.....	3
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....</b>	<b>4</b>
2.1 Penelitian Acuan.....	4
2.2 Sintesis Sorbitan Ester.....	4
2.2.1 Sorbitol.....	5
2.2.2 1,4-Sorbitan.....	6
2.2.3 Isosorbid.....	6
2.2.4 Sorbitan Ester.....	7
2.2.4.1 Span 60.....	8
2.2.4.2 Span 80.....	9
2.2.5 Asam Oleat .....	9
2.2.6 Asam Stearat .....	10
2.2.7 Reaksi Dehidrasi .....	10
2.2.8 Reaksi Esterifikasi .....	11
2.2.9 Analisis Nilai Asam .....	11
2.3 Ion Seng(II) .....	12
2.3 Ion Timbal(II).....	13
2.4 Metode Job .....	14
2.5 Instrumentasi .....	14
2.5.1 FTIR.....	14
2.5.2 Spektrofotometer UV-Vis.....	15
2.5.3 AAS .....	16
2.5.4 XRF.....	17
<b>BAB III METODE PENELITIAN .....</b>	<b>18</b>
3.1 Lokasi dan Waktu Penelitian.....	18
3.2 Alat dan Bahan .....	18
3.2.1 Alat.....	18
3.2.2 Bahan .....	18
3.3 Prosedur Penelitian.....	18

3.3.1 Sintesis 1,4- Sorbitan .....	18
3.3.1.1 Sintesis 1,4- Sorbitan dengan Reaksi Dehidrasi .....	18
3.3.1.2 Karakterisasi Senyawa 1,4- Sorbitan .....	19
3.3.2 Sintesis Sorbitan Ester .....	19
3.3.2.1 Sintesis Sorbitan Ester dengan Reaksi Esterifikasi .....	19
3.3.2.2 Karakterisasi Sorbitan Ester .....	19
3.3.2.3 Analisis Angka Asam .....	20
3.3.2.4 Variasi Waktu Esterifikasi Sorbitan Ester .....	20
3.3.3 Studi Senyawa Sorbitan Ester sebagai Ligan .....	20
3.3.3.1 Studi Pendahuluan sebagai Ligan .....	20
3.3.3.2 Variasi Waktu Kontak .....	21
3.3.3.3 Penentuan Formula Senyawa Kompleks dengan Metoda Job .....	21
3.3.4 Aplikasi Senyawa Hasil Sintesis sebagai Ligan .....	22
3.3.4.1 Analisis Komposisi pada Sampel <i>Sludge</i> Tegal .....	22
3.3.4.2 Destruksi Sampel .....	22
3.3.4.3 Pengaruh pH Larutan Sampel .....	22
3.3.4.4 Studi Aplikasi Senyawa Hasil Sintesis .....	22
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>23</b>
4.1 Sintesis Sorbitan Ester .....	23
4.1.1 Tahap Reaksi Dehidrasi .....	23
4.1.2 Tahap Esterifikasi .....	25
4.1.2.1 Esterifikasi dengan Asam Stearat .....	26
4.1.2.2 Esterifikasi dengan Asam Oleat .....	27
4.1.3 Karakterisasi Produk Reaksi .....	28
4.1.3.1 Karakterisasi FTIR Senyawa 1,4-Sorbitan .....	28
4.1.3.2 Karakterisasi FTIR Senyawa Sorbitan Stearat .....	29
4.1.3.3 Karakterisasi FTIR Senyawa Sorbitan Oleat .....	30
4.1.4 Pengaruh Waktu Esterifikasi terhadap Sintesis Sorbitan Ester .....	31
4.2 Studi Sorbitan Ester sebagai Ligan .....	32
4.2.1 Studi Pendahuluan .....	32
4.2.2 Pengaruh Waktu Kontak terhadap Kompleks .....	33
4.2.3 Studi Formula Kompleks dengan Metode Job .....	34
4.2.3.1 Metode Job $Zn^{2+}$ dengan Sorbitan Stearat .....	35
4.2.3.2 Metode Job $Pb^{2+}$ dengan Sorbitan Stearat .....	35
4.2.3.3 Metode Job $Zn^{2+}$ dengan Sorbitan Oleat .....	36
4.2.3.4 Metode Job $Pb^{2+}$ dengan Sorbitan Oleat .....	37
4.3. Aplikasi Sorbitan Ester Hasil Sintesis terhadap Sampel <i>Sludge</i> Tegal .....	38
4.3.1 Karakterisasi Sampel dengan XRF .....	38
4.3.2 Tahap Destruksi Sampel .....	38
4.3.3 Pengaruh pH Larutan <i>Sludge</i> terhadap Kompleks .....	39
4.3.4 Aplikasi Sorbitan Ester Hasil Sintesis dengan Variasi Volume .....	42
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN .....</b>	<b>44</b>
5.1 Kesimpulan .....	44
5.2 Saran .....	44
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>45</b>
<b>LAMPIRAN .....</b>	<b>50</b>

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Alur Sintesis Sorbitan Ester Asam Lemak.....	5
Gambar 2.2 Struktur D-Sorbitol.....	5
Gambar 2.3 Struktur Senyawa 1,4-Sorbitan .....	6
Gambar 2.4 Struktur Senyawa Isosorbid .....	7
Gambar 2.5 Struktur Sorbitan Ester.....	8
Gambar 2.6 Span 60.....	8
Gambar 2.7 Span 80.....	9
Gambar 2.8 Struktur Asam Oleat.....	10
Gambar 2.9 Struktur Asam Stearat .....	10
Gambar 2.10 Mekanisme E2 Reaksi Dehidrasi .....	10
Gambar 2.11 Dehidrasi Sorbitol .....	11
Gambar 2.12 Contoh Reaksi Esterifikasi .....	11
Gambar 2.13 Struktur Kompleks $Zn^{2+}$ .....	13
Gambar 2.14 Struktur $[Pb(OH)_4]^{2-}$ simetri $C_2$ .....	13
Gambar 2.15 Tahap-tahap dalam AAS .....	16
Gambar 2.16 Instrumentasi AAS .....	17
Gambar 3.1 Rangkaian Alat Pemekatan dan Esterifikasi .....	19
Gambar 4.1 Hasil Reaksi Dehidrasi .....	24
Gambar 4.2 Mekanisme Reaksi Dehidrasi dan Siklisasi .....	24
Gambar 4.3 Mekanisme Esterifikasi Autokatalisis.....	25
Gambar 4.4 Produk Sintesis Sorbitan Ester .....	27
Gambar 4.5 Spektra FTIR Sorbitan .....	28
Gambar 4.6 Spektra FTIR Sorbitan Stearat .....	29
Gambar 4.7 Spektra FTIR Sorbitan Oleat.....	30
Gambar 4.8 Kurva Pengaruh Waktu Esterifikasi terhadap Nilai Asam.....	31
Gambar 4.9 Grafik Konsentrasi Ion $Zn^{2+}$ Sebelum dan Setelah Penambahan Ligan .....	33
Gambar 4.10 Grafik Konsentrasi Ion Logam $Zn^{2+}$ dan $Pb^{2+}$ yang Terikat oleh Ligan terhadap Waktu Kontak .....	34
Gambar 4.11 Kurva Metode Job $Zn^{2+}$ dengan Sorbitan Stearat.....	35
Gambar 4.12 Kurva Metode Job $Pb^{2+}$ dengan Sorbitan Stearat.....	36
Gambar 4.13 Kurva Metode Job $Zn^{2+}$ dengan Sorbitan Oleat .....	36
Gambar 4.14 Kurva Metode Job $Pb^{2+}$ dengan Sorbitan Oleat .....	37
Gambar 4.15 Kurva Konsentrasi Ion Logam $Zn^{2+}$ yang Terikat Ligan terhadap pH Larutan .....	40
Gambar 4.16 Grafik Konsentrasi Awal Ion Logam terhadap pH Larutan.....	41
Gambar 4.17 Kurva Konsentrasi Ion Logam $Pb^{2+}$ yang Terikat Ligan terhadap pH Larutan .....	41
Gambar 4.18 Grafik Konsentrasi $Zn^{2+}$ yang Terikat oleh Ligan terhadap Volume Larutan Logam .....	42
Gambar 4.19 Grafik Konsentrasi $Pb^{2+}$ yang Terikat oleh Ligan terhadap Volume Larutan Logam.....	43



## DAFTAR TABEL

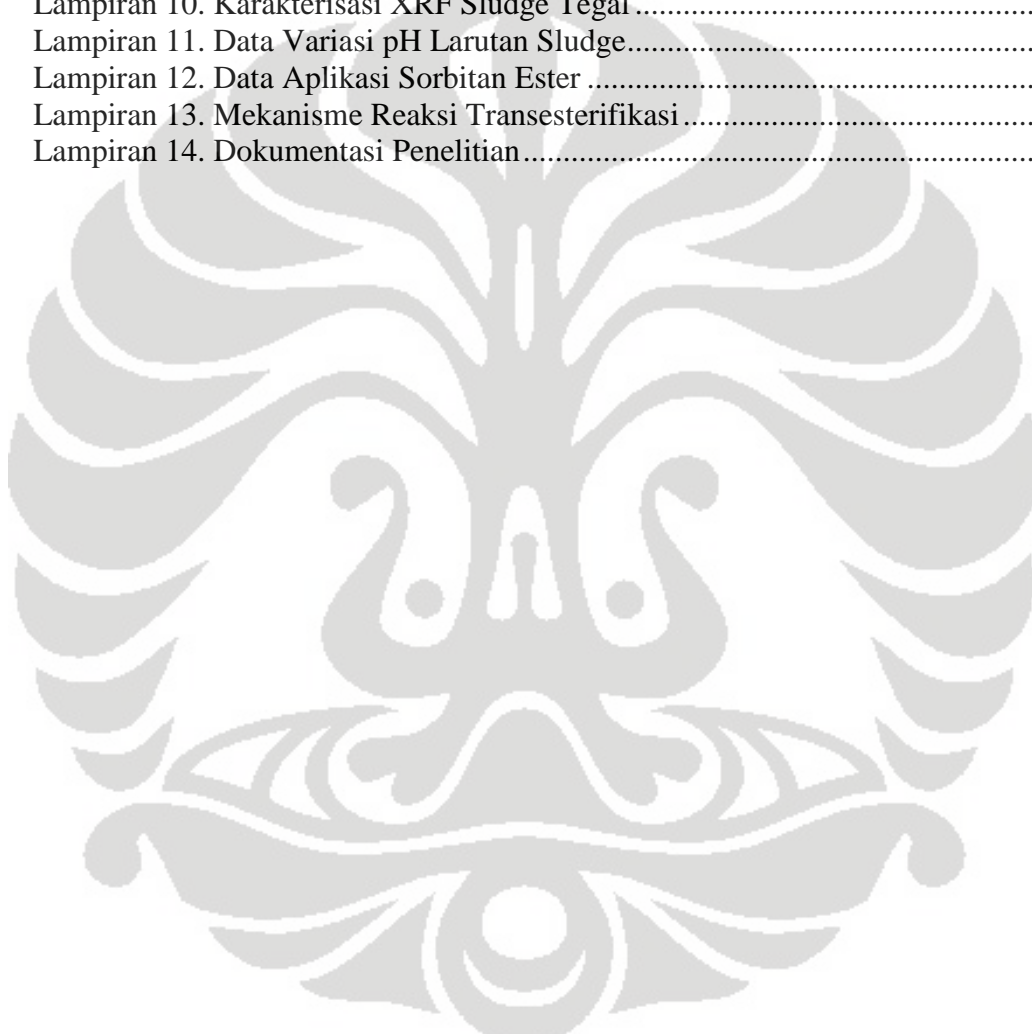
Tabel 3.1 Variasi Volume Metode Job .....	21
Tabel 4.1 Hasil Karakterisasi XRF Sampel Sludge Tegal .....	38
Tabel 4.2 Perhitungan % Yield Destruksi.....	39





## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Bagan Alur Penelitian.....	50
Lampiran 2. Pembuatan Larutan .....	51
Lampiran 3. Preparasi Metode Job.....	52
Lampiran 4. Pembuatan Deret Standar Ion Logam.....	53
Lampiran 5. Perhitungan Mol Sintesis Sorbitan Ester .....	54
Lampiran 6. Data Penentuan Angka Asam Sorbitan Ester .....	56
Lampiran 7. Data Uji Pendahuluan.....	57
Lampiran 8. Data Variasi Waktu Kontak.....	58
Lampiran 9. Data Perhitungan Metode Job.....	60
Lampiran 10. Karakterisasi XRF Sludge Tegal .....	65
Lampiran 11. Data Variasi pH Larutan Sludge.....	66
Lampiran 12. Data Aplikasi Sorbitan Ester .....	68
Lampiran 13. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi.....	70
Lampiran 14. Dokumentasi Penelitian.....	71



# BAB I PENDAHULUAN

## 1.1 Latar Belakang

Sorbitan ester asam lemak/*Sorbitan Fatty Acid Esters* (SFAE) merupakan senyawa ester yang biasa digunakan sebagai surfaktan dan intermediet pada pembuatan polisorbitat melalui reaksi alkoksilasi (Ellis et al., 2002). Sorbitan ester asam lemak aman digunakan pada tubuh manusia dan secara luas digunakan sebagai emulsifier pada bahan pangan, produk farmasi, dan aplikasi lainnya (Mahalati et al., 2009).

Sorbitol merupakan material derivat biomassa dari selulosa yang menjanjikan sebagai penyediaan bahan kimia (Yamaguchi et al., 2011). Dehidrasi sorbitol dapat menghasilkan senyawa kimia yang memiliki nilai, yaitu sorbitan dan isosorbitid. Sorbitan (1,4-sorbitan) merupakan material dasar dalam pembuatan sorbitan ester asam lemak dan polisorbitat (Li et al., 2009).

Salah satu metode sintesis ester sorbitan yaitu dengan menggunakan dua kali tahap sintesis, pertama sorbitol didehidrasi menjadi sorbitan dengan katalis asam, selanjutnya sorbitan diesterifikasi dengan asam lemak menggunakan katalis basa (Smidrkal et al., 2004). Pembuatan sorbitan ester umumnya melalui reaksi esterifikasi menggunakan katalis pada campuran sorbitol dan asam lemak. Katalis yang digunakan juga berfungsi untuk melalukan reaksi eterifikasi sorbitol menjadi sorbitan. Reaksi ini dijaga agar terbentuk lebih dominan produk monosiklik, karena melalui reaksi yang sama dapat pula terbentuk senyawa isosorbitid (Ellis et al., 2002).

Permintaan terhadap surfaktan turunan sorbitan saat ini mencapai lebih dari 10.000 ton di seluruh dunia (Kobayashi dan Fukuoka, 2013). Metode komersil dalam sintesis sorbitan termasuk salah satunya menggunakan asam mineral seperti  $H_2SO_4$  tanpa pelarut dengan distilasi vakum (Robinson et al., 2015). Namun pada reaksi ini terdapat kecenderungan dari senyawa 1,4-sorbitan yang akan lanjut terdehidrasi menjadi isosorbitid sehingga mengurangi % *yield* dari produk 1,4-sorbitan (Kobayashi et al., 2012).

Senyawa sorbitan ester asam lemak, diantaranya sorbitan stearat dan sorbitan oleat, tidak larut dalam air (Slade, 1998). Senyawa ini juga memiliki gugus hidroksi pada strukturnya sehingga berpotensi untuk menjadi ligan terhadap ion-ion logam (Russo dan Salahub, 1996). Sifat kepolaran berupa tidak larut dalam air ini mendukung aplikasinya sebagai pelarut untuk metode ekstraksi (Day dan Underwood, 2002).

Limbah buangan industri, baik padatan maupun cairan, umumnya mengandung logam. Endapan lumpur (*sludge*) yang terbentuk dari proses industri ini mengandung logam beracun pada level yang tidak diinginkan (Nair et al., 2008). *Sludge* yang didapatkan sebagai sampel pada penelitian ini disinyalir memiliki kandungan logam di dalamnya, diantaranya Fe, Zn, Pb, dan lain-lain.

Pada penelitian ini akan disintesis sorbitan ester asam lemak dengan metode dehidrasi sorbitol dilanjutkan dengan esterifikasi senyawa 1,4-sorbitan menggunakan asam stearat dan asam oleat. Selain itu juga dilakukan studi aplikasi senyawa sorbitan ester sebagai ligan terhadap ion  $Pb^{2+}$  dan  $Zn^{2+}$  dari sampel *sludge* Tegal. Melalui penelitian ini diharapkan dapat disintesis dan diketahui karakteristik senyawa sorbitan ester sebagai ligan terhadap ion  $Pb^{2+}$  dan  $Zn^{2+}$ .

## 1.2 Rumusan Masalah

1. Apakah sorbitan stearat dan sorbitan oleat dapat disintesis menggunakan bahan dasar sorbitol, asam stearat, dan asam oleat?
2. Bagaimana karakter sorbitan ester asam lemak sebagai ligan terhadap ion  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$ ?
3. Apakah sorbitan ester asam lemak hasil sintesis dapat digunakan sebagai ligan terhadap ion  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  pada sampel *sludge* Tegal?

## 1.3 Tujuan Penelitian

1. Mensintesis sorbitan stearat dan sorbitan oleat dari sorbitol, asam stearat dan asam oleat.
2. Melakukan studi senyawa sorbitan stearat dan sorbitan oleat sebagai ligan terhadap ion  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  dengan variasi waktu kontak, pH, dan volume larutan logam.

3. Melakukan studi aplikasi sorbitan stearat dan sorbitan oleat hasil sintesis sebagai ligan terhadap ion  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  pada sampel *sludge* Tegal.

#### 1.4 Hipotesis

1. Sorbitan stearat dan sorbitan oleat dapat disintesis dari sorbitol, asam stearat dan asam oleat melalui reaksi dehidrasi dan esterifikasi dengan katalis asam sulfat dan NaOH.
2. Sorbitan stearat dan sorbitan oleat dapat digunakan sebagai ligan terhadap ion  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$ .
3. Sorbitan stearat dan sorbitan oleat hasil sintesis dapat digunakan sebagai ligan terhadap ion logam  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  pada sampel *sludge* dengan waktu kontak, pH, dan volume larutan logam tertentu.

#### 1.5 Manfaat Penelitian

Penulis berharap penelitian ini dapat memberikan kontribusi pada perkembangan ilmu pengetahuan, khususnya pada bidang kimia dalam hal sintesis sorbitan ester asam lemak dan pengaplikasian sebagai ligan terhadap ion-ion logam.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Penelitian Acuan

Pada tahun 2002, Ellis et al., telah melakukan sintesis sorbitan ester asam lemak yang dimuat dalam *United State Patent* dengan judul *Manufacture of Fatty Acid Esters of Sorbitan as Surfactants*. Paten ini menjadi dasar metode sintesis sorbitan ester yang dilakukan pada penelitian ini.

Penelitian tentang sorbitan ester dilanjutkan pada 2004 oleh Smidrcal et al., yang meneliti mengenai tahap sintesis sorbitan ester dan sifat fisika dari produk yang dihasilkan. Penelitian ini dimuat dalam jurnal *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* dengan judul *Two-stage synthesis of sorbitan esters, and physical properties of the products*.

Pada tahun 2009, Mahalati et al., dengan judul *Preparation of Sorbitan Stearate*, telah melakukan sintesis sorbitan stearat melalui metode sintesis dua tahap dan melakukan analisa pengaruh waktu esterifikasi terhadap produk yang dihasilkan.

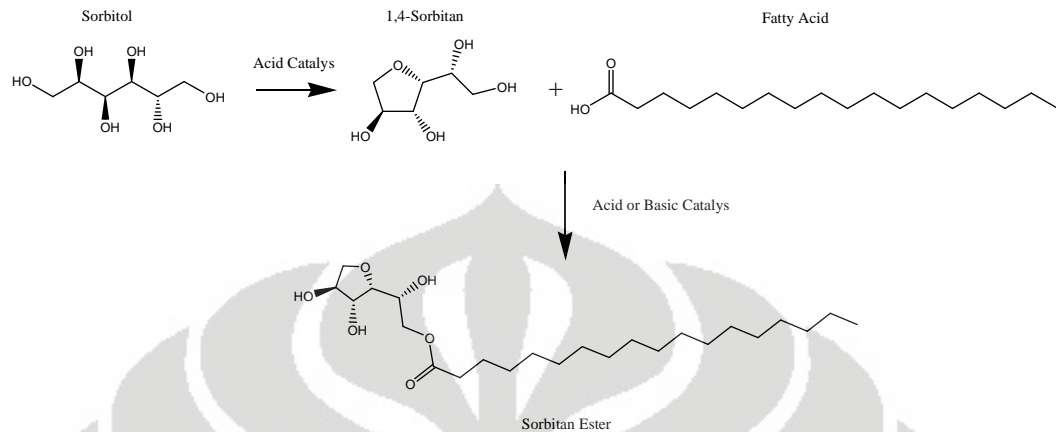
Pada tahun 2014, Qing Wu et al., dengan penelitiannya berjudul *Effective removal of heavy metals from industrial sludge with the aid of a biodegradable chelating ligand GLDA* dalam *Journal of Hazardous Material* melakukan ekstraksi logam Cd, Ni, Co, dan Zn dari sampel *sludge* limbah industri baterai menggunakan ligan *Tetrasodium og N,N-bis(carboxymethyl) glutamic acid* (GDLA).

#### 2.2 Sintesis Sorbitan Ester

Sintesis Sorbitan Ester Asam Lemak (*Sorbitan Fatty Acid Esters/SFAE*) dilakukan dengan mereaksikan sorbitol dengan asam lemak menggunakan sistem katalis yang mengkatalisis baik reaksi eterifikasi internal, yang membentuk produk monosiklik (sorbitan), maupun reaksi esterifikasi yang menghasilkan sorbitan ester. Katalis yang digunakan biasanya merupakan campuran katalis asam dan basa. Katalis asam digunakan untuk reaksi eterifikasi



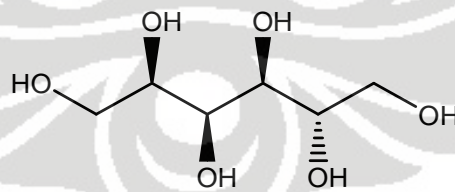
sedangkan katalis basa digunakan untuk reaksi esterifikasi (Ellis et al., 2002). Secara umum proses sintesis sorbitan ester dapat dilihat pada gambar 2.1.



Gambar 2.1 Alur Sintesis Sorbitan Ester Asam Lemak

### 2.2.1 Sorbitol

Sorbitol pertama kali ditemukan pada tahun 1872 oleh Joseph Boosingault, seorang ahli kimia Perancis, dari biji bunga Ros. Sorbitol merupakan senyawa poliol dengan formula  $C_6H_{14}O_6$ . Sorbitol dikenal juga sebagai heksitol, yaitu senyawa monosakarida polihidrik alkohol yang struktur molekulnya mirip glukosa dengan seluruh gugus aldehidnya merupakan gugus hidroksi. Sorbitol memiliki berat molekul sebesar 182,17 g/mol, titik didih  $295^{\circ}C$  dan titik leleh  $75^{\circ}C$ . Sorbitol memiliki berat jenis 1,489 g/mL, larut dalam air dan tidak larut dalam pelarut organik (Fisher Scientific, 2007).



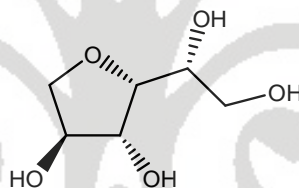
Gambar 2.2 Struktur D-Sorbitol

Sorbitol berbentuk kristal putih, yang tidak berbau, mudah mengalir, dan sedikit higroskopik. Sorbitol juga tersedia dalam bentuk larutan sirup jernih. Sorbitol memiliki rasa yang manis dan sejuk, kira-kira setara dengan setengah dari manisnya sukrosa (Ullman, 2002).

Aplikasi sorbitol saat ini sebagai bahan pemanis pada produk pangan, bahan baku vitamin C, pengabsorpsi mineral, serta stabilisator vitamin dan antibiotik pada bidang farmasi. Selain itu, sorbitol juga digunakan sebagai pelembab kosmetik, penyegar pada pasta gigi, dan bahan baku surfaktan (Pulungan, 2010). Sorbitol secara komersial diproduksi dari hidrogenasi glukosa dan tersedia dalam bentuk kristal maupun cairan.

### 2.2.2 1,4-Sorbitan

1,4-Sorbitan atau 1,4-Anhydro-D-sorbitol merupakan senyawa turunan sorbitol hasil reaksi dehidrasi dan merupakan senyawa antara pada reaksi sorbitol menjadi isosorbid. 1,4-sorbitan merupakan senyawa eter siklik segi lima. Senyawa ini memiliki formula  $C_6H_{12}O_5$  dengan massa molekul 164,16 g/mol, titik leleh  $112^{\circ}C$ , titik didih  $442,5^{\circ}C$ , dan massa jenis 1,6 g/mL (Santa Cruz Biotechnology, 2014).

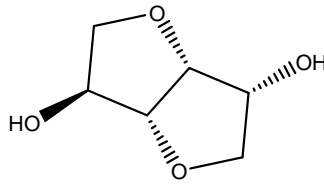


Gambar 2.3 Struktur Senyawa 1,4-Sorbitan

Aplikasi utama dari 1,4-sorbitan adalah dalam produksi surfaktan seperti sorbitan ester (Span) dan polisorbat (Tween). Kedua surfaktan ini merupakan agen pengemulsi yang cukup banyak digunakan dengan total permintaannya mencapai 10000 ton pada tahun 2012 (Kobayashi dan Fukuoka, 2013).

### 2.2.3 Isosorbid

Isosorbid (1,4:3,6-dianhydro-d-sorbitol) merupakan senyawa heterosiklik 1,4:3,6-dianhidroheksitol yang didapatkan dari penurunan glukosa melalui dehidrasi sorbitol dengan intermediet berupa sorbitan. Isosorbid berbentuk bubuk putih dengan formula  $C_6H_{10}O_4$  dan massa molekul 146,14 g/mol. Isosorbid memiliki massa jenis 1,5 g/mL, titik leleh  $63^{\circ}C$  dan titik didih  $372,1^{\circ}C$  (Chemspider, 2015).



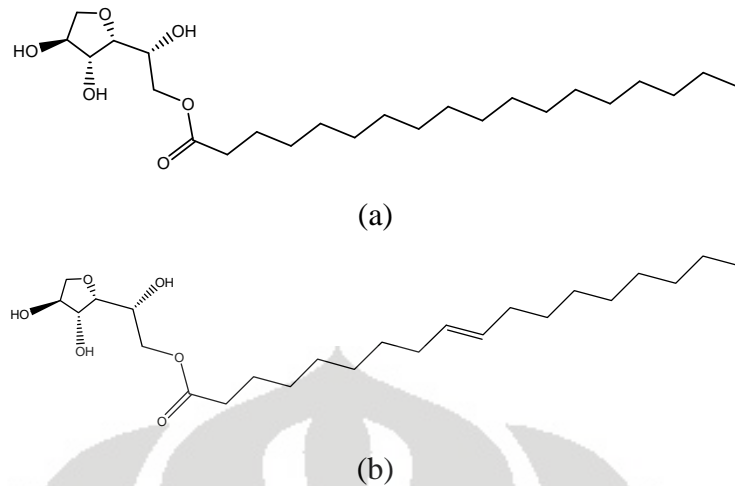
Gambar 2.4 Struktur Senyawa Isosorbid

Isosorbid dapat disintesis dari biomassa sehingga menjadi senyawa kimia potensial untuk menggantikan produk berdasar bahan fosil. Aplikasi senyawa ini diantaranya sebagai monomer untuk pembuatan polimer dan meterial lain, pelarut organik, kesehatan dan farmasi, dan sebagai bahan aditif pada bahan bakar. Aplikasi lainnya adalah sebagai surfaktan, *ionic liquid*, dan pembentuk kiral pada sintesis organik, namun dalam tahap investigasi (Rose dan Palkovits, 2012).

#### 2.2.4 Sorbitan Ester

Sorbitan ester merupakan surfaktan nonionik berupa ester dari sorbitan (1,4-Anhydro-D-sorbitol) dan asam lemak. Sorbitan ester biasa digunakan sebagai agen pengemulsi pada pembentukan emulsi, krim, dan salep (*ointment*) pada bidang farmasi dan kosmetik. Ketika digunakan langsung, sorbitan ester membentuk emulsi *water-in-oil* yang stabil, namun biasanya penggunaannya dicampurkan bersama polisorbitat dengan proporsi yang bervariasi untuk membentuk emulsi atau krim dengan tekstur dan konsistensi yang bermacam-macam. Sorbitan ester juga digunakan sebagai emulsifier dan stabilisator pada bahan pangan. Contoh sorbitan ester diantaranya sorbitan monostearat (Span 60), sorbitan tristearat (Span 65), sorbitan monooleat (Span 80) dan sorbitan monolaurat (Span 20) (Croda, 2010).

Senyawa sorbitan ester asam lemak memiliki gugus hidroksi pada strukturnya sehingga dapat menjadi ligan dengan mengikat ion-ion logam (Russo dan Salahub, 1996). Sebagai contoh sorbitan ester adalah sorbitan stearat dan sorbitan oleat yang merupakan senyawa tidak larut dalam air (Slade, 1998), sehingga memiliki potensi untuk diaplikasikan sebagai pelarut pada ekstraksi (Day dan Underwood, 2002).



Gambar 2.5 Struktur Sorbitan Ester; (a). Sorbitan Monostearat, dan (b). Sorbitan Monooleat.

#### 2.2.4.1 Span 60

Span 60 merupakan senyawa sorbitan monostearat komersil, memiliki bentuk padatan berwarna putih, dan umumnya digunakan sebagai surfaktan atau agen pengemulsi. Sorbitan monostearat sendiri merupakan senyawa ester dari sorbitan dan asam stearat dengan rumus molekul  $C_{24}H_{46}O_6$  dengan berat molekul 43,6 g/mol dan titik leleh  $57^{\circ}C$  (Sciencelab, 2013). Span 60 larut pada toluen, metanol, dan etanol. Span 60 tidak larut dalam air namun terdispersi pada air hangat.



Gambar 2.6 Span 60

Sumber : <http://img.indonetwork.xyz/>

#### 2.2.4.2 Span 80

Span 80 merupakan nama dagang dari senyawa sorbitan monooleat. Span 80 berwujud cair dan kental serta berwarna kekuningan. Sama seperti Span 60, Span 80 juga umumnya digunakan sebagai surfaktan dan emulsifier. Span 80 atau sorbitan monooleat memiliki rumus molekul  $C_{24}H_{44}O_6$  dengan berat molekul 428,61 g/mol (Sciencelab, 2013). Span 80 larut dalam dietil eter dan minyak mineral namun tidak larut dalam air dan terdispersi dalam air dingin.



Gambar 2.7 Span 80

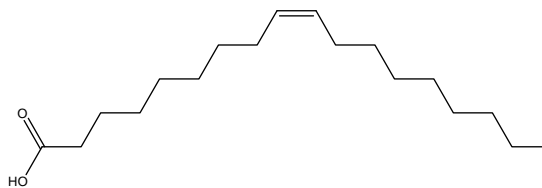
(Sumber : <http://www.grchem.com/>)

#### 2.2.5 Asam Oleat

Asam oleat merupakan asam lemak tak jenuh yang banyak terkandung diantaranya dalam minyak zaitun dan limbah industri sawit. Asam lemak ini tersusun dari 18 atom C dengan satu buah ikatan rangkap pada C ke-9 dan bersifat non polar. Asam oleat memiliki formula  $C_{18}H_{34}O_2$ , titik leleh pada  $13^{\circ}C$ , titik didih pada  $390,06^{\circ}C$  dan massa molekul sebesar 282,461 g/mol (Chemspider, 2015).

Di Indonesia, asam oleat dapat diperoleh dari kelapa sawit. Jumlah asam oleat dalam minyak kelapa sawit sekitar 39% - 45% disamping asam lemak lainnya (asam miristat 1,1% - 2,5%, asam palmitat 40% - 46%, asam stearat 3,6% - 4,7%, dan asam linoleat 7% - 11%) (Ketaren, 1986).

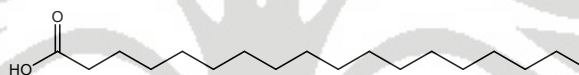




Gambar 2.8 Struktur Asam Oleat

### 2.2.6 Asam Stearat

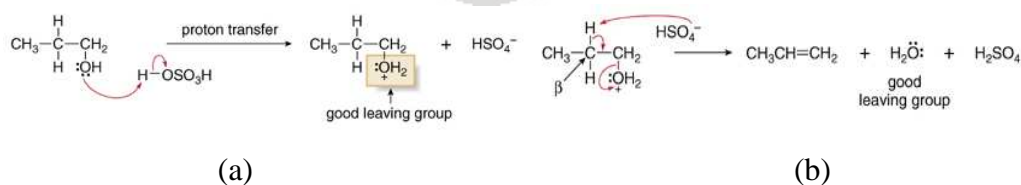
Asam stearat atau asam oktadekanoat merupakan asam lemak jenuh yang banyak diperoleh dari minyak hewani. Kata stearat berasal dari bahasa Yunani *stear*, yang berarti "lemak padat". Asam stearat berwujud padat pada suhu ruang. Asam lemak ini memiliki formula  $C_{18}H_{36}O_2$ , massa molekul 284,48 g/mol, titik leleh  $69,4^\circ C$  dan titik didih  $350^\circ C$  (Sciencelab, 2013). Dalam bidang industri, asam stearat digunakan sebagai bahan pembuatan lilin, sabun, plastik, kosmetik, dan pelunak karet.



Gambar 2.9 Struktur Asam Stearat

### 2.2.7 Reaksi Dehidrasi

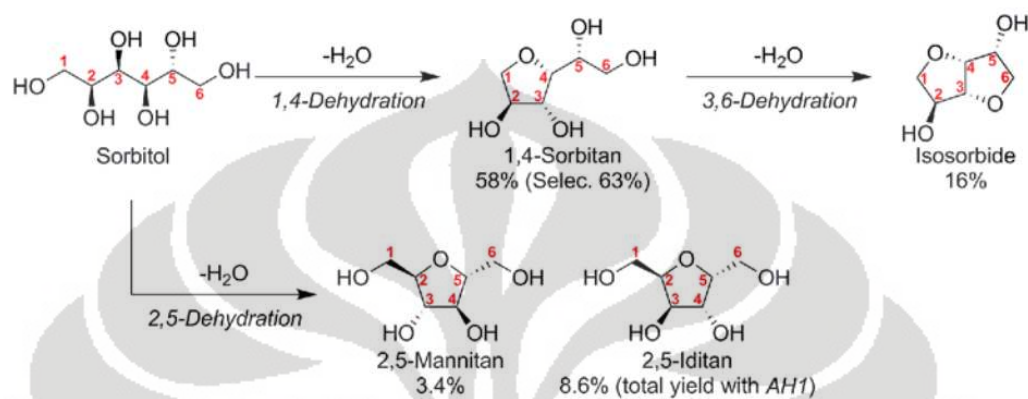
Reaksi dehidrasi merupakan reaksi pelepasan molekul air ( $H_2O$ ) dari suatu molekul. Dehidrasi merupakan reaksi eliminasi  $\beta$  ketika unsur OH dan H dilepaskan dari posisi  $\alpha$  dan  $\beta$  suatu rantai atom karbon. Reaksi dehidrasi biasanya dilakukan menggunakan  $H_2SO_4$  dan asam kuat lain, atau  $POCl_3$  dengan kehadiran basa amina. Pada alkohol rantai primer, reaksi dehidrasi mengikuti mekanisme E2, yaitu mekanisme dengan dua tahap; pembentukan  $H_2O^+$  dan pembentukan ikatan  $\pi$  (Smith, 2011). Sebagai agen dehidrasi yang umum digunakan adalah asam sulfat, asam fosfat, aluminium oksida, dan sebagainya.



Gambar 2.10 Mekanisme E2 Reaksi Dehidrasi (a). Pembentukan  $-OH^{2+}$ , (b).  
Pembentukan ikatan  $\pi$ .

(Sumber : Smith, 2011)

Pada reaksi dehidrasi senyawa D-Sorbitol, dapat terjadi siklisasi sehingga membentuk senyawa yang bukan alkena seperti sorbitan dan mannitan. Senyawa ini pun nantinya dapat terdehidrasi lagi menghasilkan beberapa turunan dari d-sorbitol seperti isosorbid. Menurut Yabushita et al. (2015), siklisasi yang terjadi pada pembentukan 1,4-sorbitan mengikuti mekanisme  $S_N1$ .



Gambar 2.11 Dehidrasi Sorbitol

(Sumber : Yabushita et al., 2015)

### 2.2.8 Reaksi Esterifikasi

Reaksi esterifikasi adalah reaksi pembentukan ester dari suatu asam karboksilat dan alkohol. Secara umum reaksi esterifikasi dijelaskan seperti gambar 2.10. Pada reaksi esterifikasi sorbitan/anhidro sorbitol dengan asam lemak, maka akan terbentuk sorbitan ester. Faktor yang memengaruhi reaksi ini diantaranya adalah keberadaan katalis dan temperatur reaksi. Sorbitan ester asam lemak dibuat dengan mereaksikan anhidro sorbitol yang mengandung satu atau lebih sorbitan dengan asam lemak menggunakan katalis basa pada temperatur sekitar 215<sup>0</sup>C namun tidak melebihi temperatur tersebut (Stockburger, 1981).



Gambar 2.12 Contoh Reaksi Esterifikasi

### 2.2.9 Analisis Nilai Asam

Nilai asam merupakan banyaknya KOH (dalam mg) yang dibutuhkan untuk menetralkan satu gram sampel dalam kondisi tertentu. Nilai asam adalah

penentuan gugus karboksil bebas pada sampel. Sebagian gugus anhidrat juga dapat ikut dihitung, namun jumlahnya cukup kecil pada sampel dengan nilai asam yang rendah. Pada sampel dengan nilai asam yang tinggi, maka jumlah gugus anhidrat ini harus ditentukan secara terpisah. Nilai asam ditentukan menggunakan rumus :

$$\text{Acid Value} = 56,1 \frac{a N}{P} \quad (2.1)$$

Dengan : a = volume larutan KOH (mL)

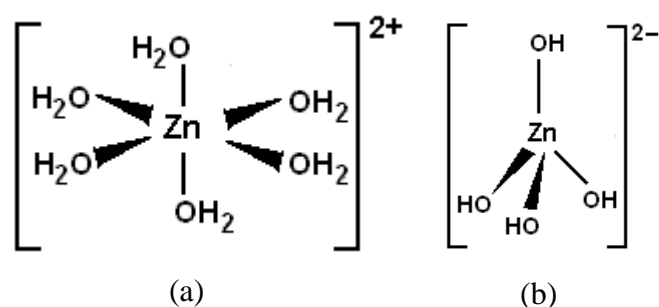
N = Normalitas dari larutan KOH (M)

P = Massa sampel (g)

### 2.3 Ion Seng (II)

Seng (*Zinc/Zn*) merupakan unsur transisi golongan 12b dengan nomor atom 30 dan massa atom relatif 65,39 g/mol. Seng merupakan unsur paling melimpah ke-24 di kerak bumi dengan komposisi sekitar 75 ppm (Emsley, 2001). Seng memiliki konfigurasi elektron  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$  dan cukup reaktif serta merupakan reduktor kuat. Seng secara umum memiliki keadaan oksidasi +2. Sifat kimiawi seng mirip dengan logam-logam transisi periode pertama seperti nikel dan tembaga yaitu bersifat diamagnetik dan hampir tak berwarna. Jari-jari ion seng dan magnesium juga hampir identik, karenanya garam kedua senyawa ini akan memiliki struktur kristal yang sama (Greenwood dan Earnshaw, 1997).

Ion  $\text{Zn}^{2+}$  memiliki dua kondisi ikatan dengan keberadaan anion  $\text{OH}^-$  bergantung pada banyaknya hidroksil yang ada secara stoikiometri. Ketika stoikiometri  $\text{OH}^-$  cukup, maka akan terbentuk ikatan dengan  $\text{Zn}^{2+}$  menjadi  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  yang merupakan senyawa larut dalam air. Namun apabila jumlah  $\text{OH}^-$  berlebih pada sistem, maka akan terbentuk produk kompleks  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  yang juga larut dalam air (Sullivan, 2012). Pembentukan kompleks ini dapat dibalik reaksinya dengan penambahan ion  $\text{Zn}^{2+}$ . Selain itu dalam air,  $\text{Zn}^{2+}$  akan membentuk kompleks dengan air membentuk  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  (Brown, 2017).



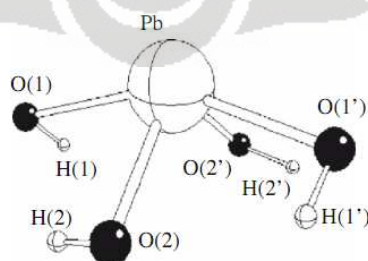
Gambar 2.13 Struktur Kompleks  $Zn^{2+}$ ; (a). Kompleks  $Zn^{2+}$  dengan Air.; (b). Kompleks  $Zn^{2+}$  dengan  $OH^-$ .

(Sumber : Brown, 2017)

### 2.3 Ion Timbal(II)

Timbal (*Lead/Pb*) merupakan senyawa logam yang termasuk dalam golongan 4a pada tabel periodik dan memiliki bilangan oksidasi +2 (umumnya berikatan ionik) dan +4 (umumnya berikatan kovalen) (Rayner-Canham dan Overton, 2010). Timbal memiliki nomor atom 86 dan massa atom relatif 207,2 g/mol. Timbal termasuk senyawa logam berat yang bersifat toksik terhadap tubuh manusia dan kadar maksimumnya hanya dibolehkan 0,1 ppm (Singh et al., 2011).

Ion logam  $Pb^{2+}$  membentuk kompleks dengan ion klorida menjadi beberapa senyawa yaitu  $PbCl^+$ ,  $PbCl_2$ ,  $PbCl_3^-$ , dan  $PbCl_4^{2-}$  (Ward et al., 2000). Struktur geometri dari kompleks Pb(II) sangat bergantung pada bilangan koordinasi dari atom Pb(II) dan hambatan sterik dari ligannya. Karena itu, kompleks Pb dengan bilangan koordinasi 2 sampai 5 biasanya memiliki geometri *hemidirected*, sedangkan untuk bilangan koordinasi 9 sampai 10 memiliki geometri *holodirected* (Davodovich et. al., 2008). Kompleks  $[Pb(OH)_4]^{2-}$  stabil pada geometri simetri  $C_2$  (Breza et. al., 2009) seperti pada gambar 2.12.



Gambar 2.14 Struktur  $[Pb(OH)_4]^{2-}$  simetri  $C_2$

(Sumber : Breza et. al., 2009)



## 2.4 Metode Job

Metode job merupakan metode yang umum digunakan dalam penentuan formula dan bilangan koordinasi senyawa kompleks dengan menentukan perbandingan stoikiometri antara dua reaktan dengan cara pengamatan terhadap larutan dengan variasi fraksi mol (Harvey, 2000). Metode ini didasarkan pada konsep reaktan pembatas. Pada metode ini, jumlah mol larutan adalah tetap sedangkan perbandingan mol antara ligan dengan logam divariasikan.

Jika sebuah reaksi kompleks memiliki  $(n_M)_i$  dan  $(n_L)_i$  sebagai mol logam dan mol ligan pada larutan-i, maka didapatkan;

$$\text{Mol total; } n_{tot} = (n_L)_i + (n_M)_i \quad (2.2)$$

$$\text{Fraksi mol ligan; } (X_L)_i = \frac{(n_L)_i}{n_{tot}} \quad (2.3)$$

$$\text{Fraksi mol logam; } (X_M)_i = 1 - (X_L)_i \quad (2.4)$$

Sehingga apabila suatu senyawa kompleks memiliki formula  $ML_a^{b+/b-}$ , maka nilai  $a$  (bilangan koordinasi) dapat ditentukan dengan persamaan berikut;

$$\text{Bilangan koordinasi; } a = \frac{(X_L)_i}{1-(X_L)_i} \quad (2.5)$$

Pengukuran senyawa produk atau reaktan biasanya dilakukan dengan instrumentasi UV-Vis dengan melihat absorbansi pada panjang gelombang maksimum produk (kompleks) ataupun reaktan. Perhitungan berdasarkan produk dilakukan dengan melihat varian yang menghasilkan mol produk dengan absorbansi tertinggi. Namun apabila perhitungan berdasarkan reaktan, maka fraksi mol yang merupakan reaktan pembatas adalah pada absorbansi terendah atau titik minimum absorbansi dimana titik setelahnya dianggap konstan (kompleks sudah dalam keadaan jenuh).

## 2.5 Instrumentasi

### 2.5.1 FTIR

*Fourier Transform Infra Red* (FTIR) merupakan suatu metode spektroskopi infra merah. Spektroskopi *infra red* (IR) dapat mengidentifikasi kandungan gugus kompleks dalam senyawa tetapi tidak dapat menentukan molekular unsur penyusunnya. Pada spektroskopi IR, radiasi IR dilewatkan pada sampel. Sebagian dari radiasi IR diserap oleh sampel dan sebagian lainnya



diteruskan. Molekul akan menyerap radiasi IR yang langsung menuju molekul apabila frekuensi dari suatu vibrasi spesifik sama dengan frekuensi radiasi IR tersebut. Spektrum yang dihasilkan menggambarkan absorpsi dan transmisi molekular membentuk sidik jari molekular suatu sampel. Menurut Dachriyanus (2004), spektroskopi IR pada umumnya digunakan untuk menentukan gugus fungsi suatu senyawa organik dan mengetahui informasi struktur suatu senyawa organik dengan membandingkan daerah sidik jarinya. Ini dikarenakan tidak ada dua spektrum inframerah yang mempunyai kode yang sama, kecuali untuk senyawa yang sama (Satiadarma, 2004).

Cahaya tampak terdiri dari beberapa rentang frekuensi elektromagnetik yang berbeda dimana setiap frekuensi bisa dilihat sebagai warna yang berbeda. Radiasi IR juga mengandung beberapa luas frekuensi tetapi tidak dapat dilihat oleh mata. Pengukuran pada spektrum IR dilakukan pada daerah cahaya IR tengah (*mid-infrared*) yaitu pada panjang gelombang 2,5-50  $\mu\text{m}$  atau bilangan gelombang 4000-200  $\text{cm}^{-1}$ . Energi yang dihasilkan oleh radiasi ini akan menyebabkan vibrasi atau getaran pada molekul. Pita absorpsi IR sangat khas dan spesifik untuk setiap tipe ikatan kimia atau gugus fungsi. Metode ini sangat berguna untuk mengidentifikasi senyawa organik dan organometalik.

Jika suatu frekuensi tertentu dari radiasi IR dilewatkan pada sampel suatu senyawa organik maka akan terjadi penyerapan frekuensi oleh senyawa tersebut. Detektor yang ditempatkan pada sisi lain dari senyawa akan mendeteksi frekuensi yang dilewatkan pada sampel yang tidak diserap oleh senyawanya. Banyaknya frekuensi yang melewati senyawa (yang tidak diserap) akan diukur sebagai persen transmisi.

Instrumentasi FTIR pada karakterisasi senyawa ester sorbitan digunakan untuk mengidentifikasi gugus-gugus fungsi yang terdapat pada senyawa produk sintesis seperti gugus hidroksi (-OH), gugus karboksi (C=O), dan gugus eter (C-O-C) yang secara teoritis terdapat pada senyawa produk sintesis.

### 2.5.2 Spektrofotometer UV-Vis

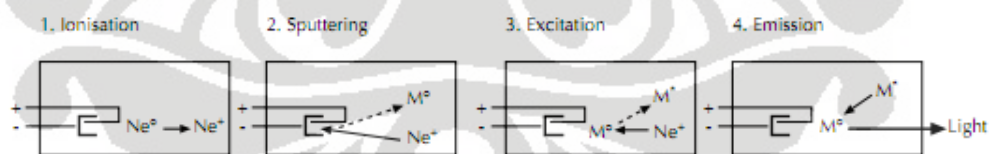
Spektroskopi UV memiliki dasar berupa serapan foton oleh molekul pada daerah spektrum UV yang bergantung pada struktur elektronik dari molekul. Spektrum UV sendiri terdiri dari pita serapan pada daerah panjang gelombang

200-400 nm sedangkan spektrum sinar tampak memiliki rentang panjang gelombang 400-750 nm (Gauglitz dan Vo-Dinh, 2003). Terdapat 3 faktor bagaimana suatu molekul dapat menyerap sinar UV dan sinar tampak, yaitu terjadinya *plasmon resonance* pada nanopartikel, transisi elektronik gugus kromofor senyawa organik, dan eksitasi orbital d-d pada kompleks ion logam dan eksitasi akibat serapan elektron atau ion logam.

Spektrofotometer UV-Vis dengan jenis *double beam* memiliki komponen instrumen yang terdiri dari sumber cahaya, monokromator, chopper, grid mirror, detektor dan display. Ciri khas spektrofotometer jenis *double beam* adalah memiliki *chopper* yang berfungsi mengatur arah radiasi cahaya dari sumber menuju sampel atau blanko. Data yang diterima detektor adalah absorbansi atau transmitan radiasi yang berdasarkan hukum Lambert-Beer.

### 2.5.3 AAS

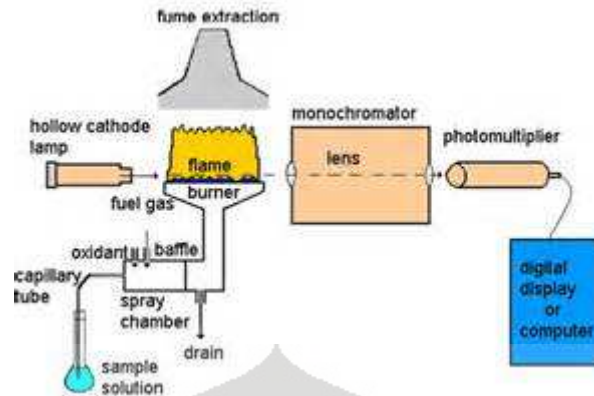
AAS atau *Atomic Absorption Spectroscopy* merupakan metode penentuan kuantitatif kadar unsur kimia menggunakan penyerapan radiasi cahaya oleh atom bebas. Gelombang cahaya yang ditembakkan mengeksitasi atom, absorpsi cahaya oleh atom tersebut diukur dan dikaitkan dengan konsentrasi. Proses ini terdiri dari 4 tahap yaitu ionisasi, *sputtering*, eksitasi, dan emisi. Keempat tahap ini diberikan pada gambar 2.13.



Gambar 2.15 Tahap-tahap dalam AAS

(Sumber : Welz dan Sperling, 1999)

Instrumentasi AAS terdiri dari beberapa komponen diantaranya sumber cahaya, tempat sampel, monokromator, dan detektor. Penyusunan instrumen diberikan pada gambar 2.14.



Gambar 2.16 Instrumentasi AAS

(Sumber : delloyd.50megs.com)

#### 2.5.4 XRF

Spektrometri XRF (*X-Ray Fluorescence*) merupakan metode analisis yang menggunakan prinsip pengukuran tenaga dan intensitas sinar-X suatu unsur pada cuplikan hasil eksitasi sumber radioisotop. Spektrometer XRF didasarkan pada lepasnya elektron bagian dalam dari atom karena kontak dengan sumber radiasi. Spektrometer XRF melakukan pengukuran intensitas pendar sinar-X karakteristik yang dipancarkan oleh atom unsur dalam sampel (Vivi, 2012).

Analisis kualitatif menggunakan XRF memperoleh hasil yang ditunjukkan oleh puncak spektrum yang mewakili jenis unsur sesuai dengan energi sinar-X karakteristiknya. Sedangkan analisis kuantitatif diperoleh dengan cara perbandingan intensitas sampel melalui pembuatan deret standar. Dalam analisis kuantitatif dengan XRF, faktor-faktor yang berpengaruh antara lain matriks bahan, kondisi vakum, dan konsentrasi unsur dalam bahan serta pengaruh dari unsur yang memiliki energi karakteristik yang berdekatan dengan energi karakteristik unsur yang dianalisis (Kriswarini et al., 2010).

## BAB III

### METODE PENELITIAN

#### 3.1 Lokasi dan Waktu Penelitian

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Penelitian Departemen Kimia Universitas Indonesia dan Laboratorium *Biorefinery* Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, Depok. Kegiatan penelitian ini berlangsung dari bulan Maret sampai dengan Juni 2017.

#### 3.2 Alat dan Bahan

##### 3.2.1 Alat

Pada penelitian ini digunakan peralatan antara lain; peralatan gelas kimia, rangkaian distilasi, rangkaian refluks, *hotplate stirrer* (IKA), buret, *sentrifuge*, pengaduk magnet, pH meter (ATC), vortex (MAXI MIX II), spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu UV-2450), instrumentasi AAS (Balai Penelitian Tanah, Bogor), instrumentasi FTIR (Shimadzu IR), dan instrumentasi XRF (Departemen Fisika FMIPA UI, Depok).

##### 3.2.2 Bahan

Pada penelitian ini digunakan bahan-bahan antara lain; sorbitol teknis 70% (Bratako), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% (Tedia), NaOH (Merck), asam oleat 90% (Clorogreen), asam stearat 90% (Clorogreen), Span 60 (Clorogreen), Span 80 (Clorogreen), KOH (Merck), HNO<sub>3</sub> pekat (Merck), toluen (Mallinckrodt), HCl pekat (Tedia), etanol (Merck), indikator PP, aqua DM (Bratako).

#### 3.3 Prosedur Penelitian

##### 3.3.1 Sintesis 1,4- Sorbitan

###### 3.3.1.1 Sintesis 1,4- Sorbitan dengan Reaksi Dehidrasi

Sintesis senyawa 1,4-Sorbitan dilakukan mengikuti prosedur sintesis oleh Yabushita et al. (2015). Sebanyak 100 mL sorbitol 70% dilakukan pemekatan pada suhu 110<sup>0</sup>C sampai berkurang volumenya sebanyak 30% menggunakan rangkaian alat pemekatan (Gambar 3.1). Kemudian dilakukan reaksi dehidrasi



terhadap sorbitol hasil pemekatan dengan ditambahkan 0,2 mL asam sulfat 98%. Reaksi dilakukan pada suhu 130<sup>0</sup>C selama 45 menit dengan pengadukan.

### 3.3.1.2 Karakterisasi Senyawa 1,4- Sorbitan

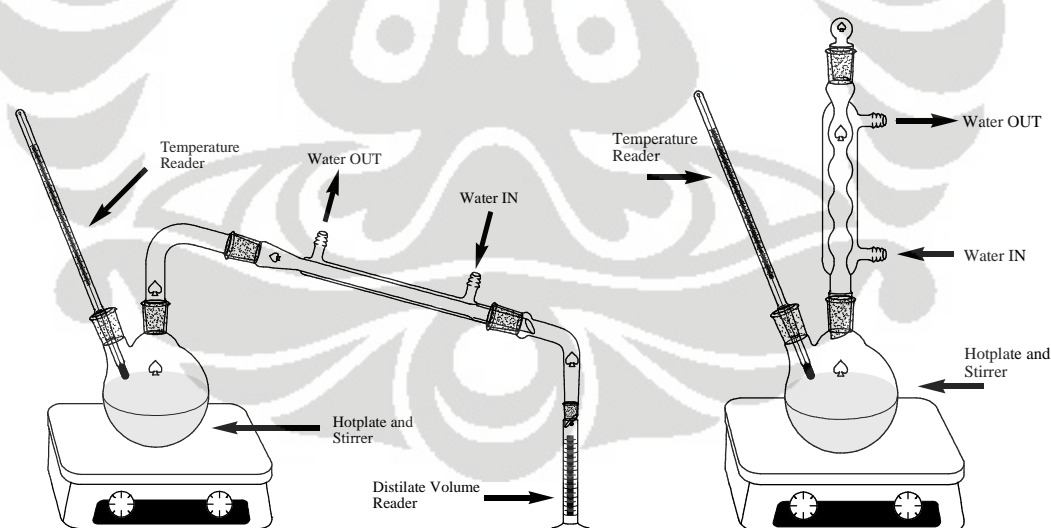
Karakterisasi senyawa hasil dehidrasi dilakukan menggunakan FTIR untuk melihat karakteristik ikatan yang terbentuk. Spektra FTIR yang didapatkan dibandingkan dengan spektra FTIR sorbitol untuk melihat perubahan puncak yang terjadi.

### 3.3.2 Sintesis Sorbitan Ester

Sintesis ester sorbitan dengan asam oleat dan asam stearat dilakukan mengikuti prosedur yang dilakukan oleh Ellis et. al. (2002) sebagai berikut:

#### 3.3.2.1 Sintesis Sorbitan Ester dengan Reaksi Esterifikasi

Sebanyak 67,78 g asam stearat dan/atau 75,14 mL asam oleat ditambahkan dalam labu bulat yang berisi 20 mL sorbitan hasil sintesis. Kemudian ditambahkan 1 mL larutan NaOH 5 M. Reaksi dilakukan pada suhu 190<sup>0</sup>C selama 6 jam menggunakan rangkaian esterifikasi (Gambar 3.1) dan disertai pengadukan. Setelah itu, campuran didinginkan pada suhu ruang.



Gambar 3.1 Rangkaian Alat Pemekatan dan Esterifikasi

#### 3.3.2.2 Karakterisasi Sorbitan Ester

Karakterisasi senyawa dilakukan menggunakan FTIR. Analisis dengan FTIR dilakukan untuk menentukan gugus yang terdapat pada senyawa hasil

sintesis dan dibandingkan dengan senyawa sorbitan ester komersil (Span 60 dan Span 80).

### **3.3.2.3 Analisis Angka Asam**

Analisis angka asam dilakukan sebagai analisis terhadap sorbitan ester menggunakan metode titrasi. Sebanyak 0,2 g sampel dimasukkan ke labu erlenmeyer. Kemudian ditambahkan 5 mL toluen dan diaduk sampai larutan bercampur sempurna. Dilakukan titrasi menggunakan larutan KOH 0,1 N dalam etanol dengan phenolptalein sebagai indikator.

### **3.3.2.4 Variasi Waktu Esterifikasi Sorbitan Ester**

Variasi waktu esterifikasi dilakukan untuk mengetahui pengaruh waktu esterifikasi terhadap produk sorbitan ester yang dihasilkan. Sebanyak 20,33 g asam stearat dan/atau 22,54 mL asam oleat ditambahkan dalam labu bulat berisi 6 mL sorbitan hasil sintesis. Kemudian ditambahkan 0,3 mL larutan NaOH 5 M. Reaksi dilakukan pada suhu 190<sup>0</sup>C dengan variasi waktu 1, 2, 3, 4, dan 6 jam menggunakan rangkaian refluks dan disertai pengadukan. Campuran didinginkan pada suhu ruang. Selanjutnya dibuat kurva pengaruh waktu esterifikasi terhadap nilai asam.

### **3.3.3 Studi Senyawa Sorbitan Ester sebagai Ligan**

#### **3.3.3.1 Studi Pendahuluan sebagai Ligan**

Studi pendahuluan dilakukan menggunakan senyawa sorbitan stearat dan sorbitan oleat hasil sintesis. Larutan sorbitan stearat dibuat dengan melarutkan sebanyak 1,25 g sorbitan stearat dalam 25 mL etanol hangat. Larutan standar Zn diperoleh dari destruksi basah serbuk Zn dengan HNO<sub>3</sub> pekat. Uji pendahuluan dilakukan dengan mencampurkan sorbitan stearat dan sorbitan oleat sebanyak 1 mL masing-masing dengan 5 mL larutan standar Zn<sup>2+</sup> 1000 ppm. Campuran kemudian disaring untuk memisahkan padatnya, filtrat yang didapat diukur konsentrasinya menggunakan AAS.

### 3.3.3.2 Variasi Waktu Kontak

Variasi waktu kontak dilakukan terhadap campuran ligan dan standar logam 1000 ppm. Sebagai ligan digunakan Span 80. Sebanyak 1 mL Span 80 dicampurkan dengan 5 mL larutan standar Pb dan Zn 1000 ppm. Larutan diaduk menggunakan vortex dengan variasi waktu 2, 5, dan 10 detik, kemudian disaring. Filtrat hasil penyaringan ditentukan kadarnya menggunakan AAS.

### 3.3.3.3 Penentuan Formula Senyawa Kompleks dengan Metoda Job

Penentuan formula senyawa kompleks dilakukan dengan metode job menggunakan larutan 0,01 M sorbitan stearat dan 0,01 M sorbitan oleat sebagai ligan dan larutan 0,01 M  $Pb^{2+}$  dan 0,01 M  $Zn^{2+}$  dalam etanol sebagai logam. Larutan 0,01 M sorbitan stearat dan sorbitan oleat dibuat menggunakan Span 60 dan Span 80 dengan pelarut etanol. Kemudian dilakukan variasi volume pencampuran logam dan ligan serta diukur absorbansi campurannya menggunakan spektrometer UV-Vis. Variasi volume pencampuran diberikan pada tabel 3.1.

Tabel 3.1 Variasi Volume Metode Job

Volume Larutan 0,01 M Logam dalam Etanol (mL)	Volume Larutan 0,01 M Ligan dalam Etanol (mL)	Volume $HNO_3$ 0,01 M (mL)
8	0	2
7	1	2
6	2	2
5	3	2
4	4	2
3	5	2
2	6	2
1	7	2
0	8	2

### 3.3.4 Aplikasi Senyawa Hasil Sintesis sebagai Ligan

#### 3.3.4.1 Analisis Komposisi pada Sampel *Sludge* Tegal

Sampel *sludge* yang diperoleh dianalisis menggunakan XRF untuk mengetahui komposisi kandungan logamnya.

#### 3.3.4.2 Destruksi Sampel

Destruksi sampel *sludge* Tegal dilakukan dengan menimbang sebanyak 2 g padatan sampel pada labu erlenmeyer dan dipanaskan pada suhu 300°C. Kemudian ke dalam erlenmeyer ditambahkan 12 mL aqua regia (campuran HCl pekat dan HNO<sub>3</sub> pekat dengan perbandingan 3:1) hingga volume berkurang setengahnya. Selanjutnya ditambahkan HNO<sub>3</sub> pekat secara bertahap sampai seluruh padatan larut.

#### 3.3.4.3 Pengaruh pH Larutan Sampel

Larutan dengan variasi pH dibuat dari larutan sampel *sludge* Tegal hasil destruksi dengan penambahan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atau NaOH menggunakan pH meter. Larutan jenuh sorbitan stearat dibuat dengan melarutkan sebanyak 1,25 g Span 60 dalam 25 mL etanol hangat, sedangkan sebagai sorbitan oleat digunakan Span 80. Sebanyak 1 mL larutan jenuh sorbitan stearat dan sorbitan oleat dicampurkan dengan 5 mL larutan sampel *sludge* dengan variasi pH, kemudian diaduk dan disaring. Pengukuran kadar ion logam Zn<sup>2+</sup> dan Pb<sup>2+</sup> pada larutan sampel sebelum dan setelah pencampuran dilakukan menggunakan AAS.

#### 3.3.4.4 Studi Aplikasi Senyawa Hasil Sintesis

Sebanyak 1 mL sorbitan stearat dan sorbitan oleat hasil sintesis dicampurkan dengan variasi volume larutan sampel *sludge* Tegal. Dilakukan juga studi aplikasi menggunakan Span 80 sebagai pembanding. Campuran kemudian diaduk dan disaring. Pengukuran kadar ion logam Zn<sup>2+</sup> dan Pb<sup>2+</sup> pada larutan sampel sebelum dan setelah pencampuran dilakukan menggunakan AAS.



## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **4.1 Sintesis Sorbitan Ester**

Sintesis sorbitan ester dilakukan melalui beberapa tahap. Pertama dilakukan pemekatan terhadap sorbitol teknis (70%), kemudian dilanjutkan dengan reaksi dehidrasi senyawa sorbitol menjadi sorbitan. Tahap berikutnya adalah reaksi esterifikasi senyawa sorbitan yang didapat dari tahap sebelumnya dengan asam lemak untuk membentuk sorbitan ester.

##### **4.1.1 Tahap Reaksi Dehidrasi**

Senyawa 1,4-sorbitan yang disintesis merupakan senyawa eter turunan sorbitol yang dihasilkan melalui reaksi dehidrasi. Reaksi dehidrasi merupakan reaksi pelepasan molekul air ( $H_2O$ ) dari suatu senyawa. Bahan dasar reaksi ini adalah sorbitol, namun karena sorbitol yang digunakan adalah sorbitol teknis dengan kadar 70%, maka perlu dilakukan pemekatan terlebih dahulu untuk mengurangi kadar airnya. Pemekatan dilakukan terhadap sorbitol teknis 70% menggunakan labu bulat dan kondensor pada suhu  $110^{\circ}C$  hingga volume campuran berkurang sebanyak 30% dari volume awal.

Larutan yang tersisa pada labu bulat adalah sorbitol dengan kadar air yang sudah jauh berkurang. Sorbitol ini tidak berwarna namun pada suhu ruang akan memiliki wujud yang lebih kental dari sorbitol teknis. Pemekatan tidak dapat dilakukan pada suhu lebih dari  $115^{\circ}C$  karena pada suhu tinggi dapat terjadi reaksi dehidrasi sorbitol tanpa katalis yang akan menghasilkan sorbitan dan isosorbid. Reaksi dehidrasi tanpa menggunakan katalis ini ditandai dengan perubahan warna campuran menjadi kuning kecoklatan dan akan menghasilkan produk yang tidak sempurna. Pada tahap selanjutnya, yaitu dehidrasi dengan katalis asam, produk yang tidak sempurna ini akan lebih cenderung membentuk isosorbid.

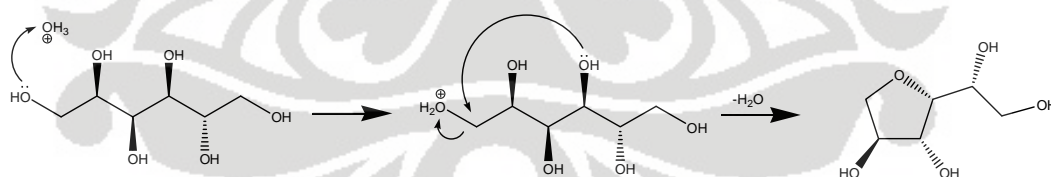
Setelah itu, dilakukan tahap dehidrasi sorbitol menjadi 1,4-sorbitan mengikuti prosedur sintesis yang dilakukan oleh Yabushita et al. (2015). Pertama, suhu reaksi pada labu bulat diatur hingga  $130^{\circ}C$ , kemudian katalis berupa  $H_2SO_4$

98% ditambahkan ke dalam campuran dan direaksikan selama 45 menit dengan perbandingan mol sorbitol :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yaitu 1 mol : 6,5 mmol. Yabushita (2015) telah melakukan optimasi waktu reaksi dehidrasi yaitu 45 menit. Pada waktu tersebut senyawa 1,4-sorbitan memiliki kadar yang paling tinggi yaitu sebanyak 60%. Sehingga produk reaksi dehidrasi yang didapatkan merupakan campuran senyawa hasil dehidrasi sorbitol. Produk campuran sorbitan yang diperoleh berwarna kuning keemasan, larut dalam air, dan berwujud kental pada suhu ruang (Gambar 4.1). Senyawa ini kemudian dikarakterisasi dengan FTIR.



Gambar 4.1 Hasil Reaksi Dehidrasi

Reaksi dehidrasi dan siklisasi yang terjadi pada sorbitol menggunakan katalis asam mengikuti mekanisme  $\text{S}_{\text{N}}1$  (Yabushita et al., 2015). Mekanisme reaksinya ditampilkan pada gambar 4.2.

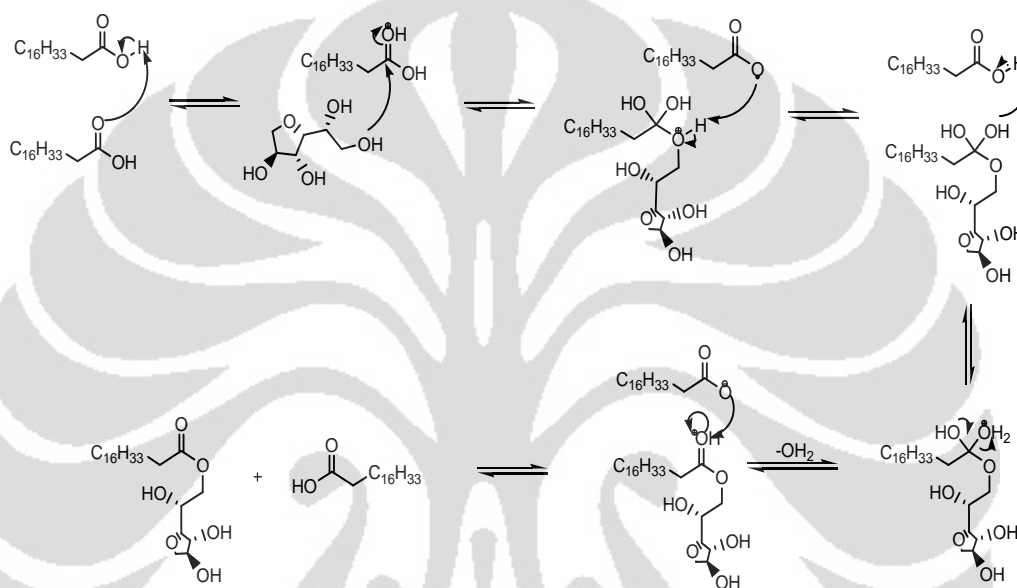


Gambar 4.2 Mekanisme Reaksi Dehidrasi dan Siklisasi

Gugus hidoksil pada senyawa sorbitol akan terprotonasi dengan adanya katalis asam. Kemudian gugus hidoksil pada C-4 akan menyerang karbon C-1 sehingga menghasilkan siklik internal dengan melepas  $\text{H}_2\text{O}$ . Demikian mekanisme terbentuknya senyawa 1,4-sorbitan yang menghasilkan produk samping berupa air.

#### 4.1.2 Tahap Esterifikasi

Sorbitan ester asam lemak disintesis melalui reaksi esterifikasi antara sorbitan dengan asam lemak. Reaksi dilakukan pada suhu  $190^{\circ}\text{C}$  dengan sistem refluks. Temperatur  $190^{\circ}\text{C}$  digunakan karena apabila temperatur reaksi di bawah  $180^{\circ}\text{C}$  maka reaksi akan berlangsung lambat dan esterifikasi yang terjadi tidak sempurna. Sedangkan apabila temperatur terlalu tinggi, maka warna produk reaksi akan semakin jauh berubah ke arah yang tidak diinginkan (Stockburger, 1981).



Gambar 4.3 Mekanisme Esterifikasi Autokatalisis

Reaksi esterifikasi dilakukan dengan menggunakan katalis basa. Smidrcal et al. (2004) menjelaskan bahwa katalis basa yang digunakan bukan untuk mengkatalisis reaksi esterifikasi, namun digunakan untuk mengkatalisis reaksi transesterifikasi. Reaksi esterifikasi terjadi dengan autokatalisis, yaitu reaksi yang dikatalisis oleh reaktan reaksi tersebut, dalam hal ini reaksi esterifikasi yang terjadi dikatalisis oleh asam lemak. Reaksi autokatalisis dapat terjadi pada temperatur  $160\text{-}200^{\circ}\text{C}$  (De et al., 2002). Mekanisme esterifikasi autokatalisis ditampilkan pada gambar 4.3 dengan asam stearat sebagai asam lemaknya, untuk sintesis sorbitan oleat memiliki mekanisme yang serupa. Esterifikasi dengan autokatalisis menyebabkan hambatan sterik antara gugus OH vinil dengan gugus asil asam lemak, sehingga esterifikasi akan lambat berjalan. Reaksi transesterifikasi oleh katalis basa dilakukan untuk membuka hambatan sterik yang

terjadi. Sementara itu menurut Smidrkal et al. (2004), penambahan katalis basa disini jumlahnya sangat kecil sehingga tidak akan mempengaruhi autokatalisis dan reaksi esterifikasi akan tetap berjalan.

Pada reaksi esterifikasi ini digunakan dua asam lemak secara terpisah, yaitu asam stearat dan asam oleat. Kedua asam lemak ini dipilih karena sorbitan ester dengan asam lemak rantai panjang akan memiliki sifat yang lebih nonpolar dibanding asam lemak rantai pendek. Sifat kepolaran ini nantinya akan berpengaruh pada kemampuan pemisahan sorbitan ester sebagai ligan ketika dilakukan aplikasi terhadap ion logam. Selain itu, asam stearat dan asam oleat merupakan asam lemak rantai panjang yang cukup mudah dan murah didapatkan sehingga mendukung untuk produksi skala besar.

Tahap esterifikasi dilakukan dengan perbandingan mol sorbitan : mol asam lemak sebesar 1 : 1,1. Reaksi dilakukan dengan jumlah asam lemak berlebih agar sorbitan yang digunakan habis bereaksi. Ini dikarenakan pada sintesis sorbitan ester, beberapa asam lemak tidak bereaksi dengan sorbitan dan tetap sebagai asam lemak bebas pada produk sintesis (Ellis et al., 2002).

#### **4.1.2.1 Esterifikasi dengan Asam Stearat**

Esterifikasi sorbitan dengan asam stearat akan menghasilkan senyawa produk berupa sorbitan stearat. Senyawa sorbitan yang telah disintesis sebelumnya direaksikan dengan asam stearat dan ditambahkan 2,5 mmol NaOH per 1 mol sorbitan (Smidrkal et al., 2004). Reaksi esterifikasi dilakukan menggunakan sistem refluks.

Produk reaksi esterifikasi menghasilkan campuran yang berwarna gelap. Senyawa sorbitan stearat hasil sintesis berwujud padat pada suhu ruang sehingga selanjutnya dilakukan perlakuan menggunakan mortal dan alu agar menjadi bubuk. Hasil akhir dari sintesis didapatkan wujud padatan bubuk berwarna cokelat dan memiliki nilai asam 29,45 mg/g atau apabila dikonversi maka senyawa hasil sintesis memiliki kadar asam lemak bebas sebesar 14,94%. Nilai asam sorbitan stearat ini lebih besar daripada nilai asam sorbitan stearat komersil (Span 60) yaitu 12,62 mg/g dengan kadar asam lemak bebas sebesar 6,4%. Warna dari Span 60



komersil adalah putih, berbeda dengan sorbitan stearat hasil sintesis. Perbedaan warna ini kemungkinan karena reaksi dilakukan pada temperatur tinggi menyebabkan terjadi proses *browning* pada reaktan. Menurut Ellis et al. (2002) untuk menghindari warna produk yang gelap maka perlu ditambahkan karbon dekolerasi (*decolorizing carbon*).

Selain itu, pada produk terdapat endapan hitam kental yang tidak larut air maupun aseton. Endapan ini merupakan hasil interaksi antar sesama sorbitan yang tidak teresterifikasi (Beshouri dan Adamski, 1994). Keberadaan endapan ini dapat dianalisis secara kualitatif bahwa semakin lama reaksi esterifikasi berlangsung pada temperatur yang tepat maka semakin sedikit endapan hitam yang terbentuk. Endapan ini kemudian dipisahkan menggunakan spatula ketika campuran sudah dingin dan padat.

#### 4.1.2.2 Esterifikasi dengan Asam Oleat

Esterifikasi menggunakan asam oleat dilakukan menggunakan sorbitan hasil sintesis dan asam oleat 90%. Reaksi menggunakan NaOH 5 M sebagai katalis dengan perbandingan mol yang sama seperti sintesis sorbitan stearat. Reaksi dilakukan pada suhu  $190^{\circ}\text{C}$  dengan sistem refluks. Sorbitan oleat hasil sintesis berwujud kental pada suhu ruang dan berwarna coklat pekat kehitaman.



Gambar 4.4 Produk Sintesis Sorbitan Ester; (a). Sorbitan Stearat, (b). Sorbitan Oleat

Produk hasil esterifikasi bersifat cair pada suhu ruang. Campuran ini kemudian dilakukan sentrifugasi untuk memisahkan produk sorbitan oleat dengan

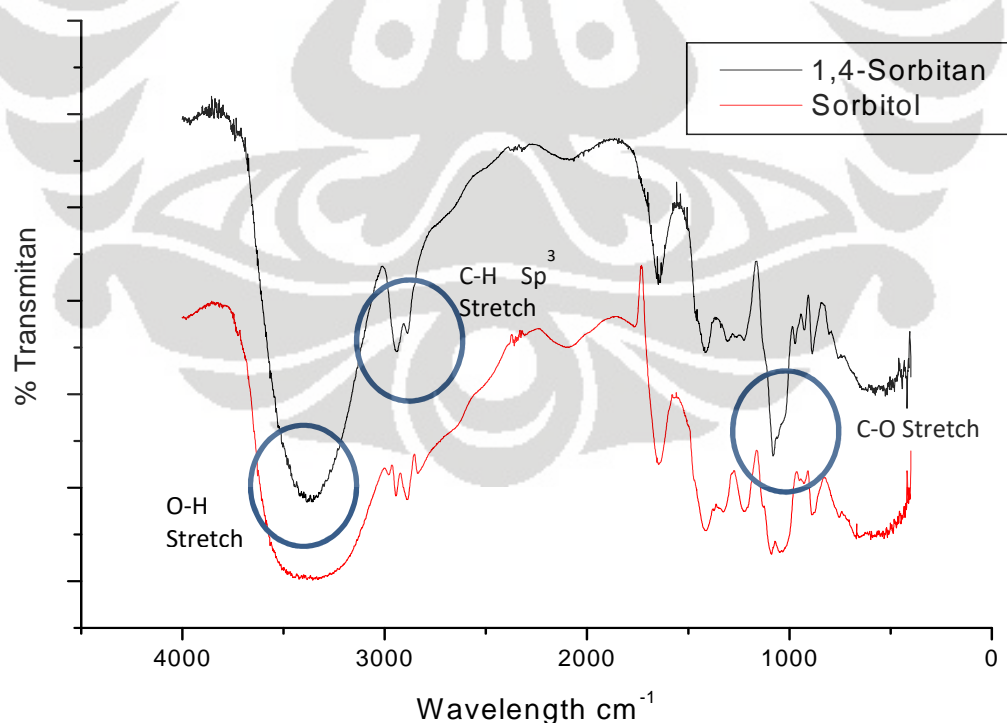
endapan sorbitan. Cairan kemudian ditampung dan ditentukan angka asamnya. Senyawa produk esterifikasi memiliki angka asam 65,92 mg/g yang masih cukup jauh dibandingkan dengan Span 80/sorbitan oleat komersil yang memiliki angka asam 8,42 mg/g. Dari nilai asam ini, didapatkan kadar asam lemak bebas dari sorbitan oleat hasil sintesis adalah sebesar 33,19%. Warna produk juga cukup berbeda karena produk sorbitan oleat komersil berwarna kuning transparan.

#### 4.1.3 Karakterisasi Produk Reaksi

Senyawa 1,4-sorbitan, sorbitan stearat, dan sorbitan oleat hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi menggunakan FTIR dengan membandingkan spektrumnya dengan sorbitol dan sorbitan ester komersil (Span 60 dan Span 80).

##### 4.1.3.1 Karakterisasi FTIR Senyawa 1,4-Sorbitan

Karakterisasi senyawa 1,4-Sorbitan dilakukan menggunakan FTIR menghasilkan spektrum pada gambar 4.5. Spektrum ini kemudian dibandingkan dengan spektrum senyawa sorbitol sebagai reaktan untuk mengetahui pergeseran-pergeseran puncak yang terjadi sebagai indikasi berjalannya reaksi dan terbentuk produk 1,4-sorbitan.

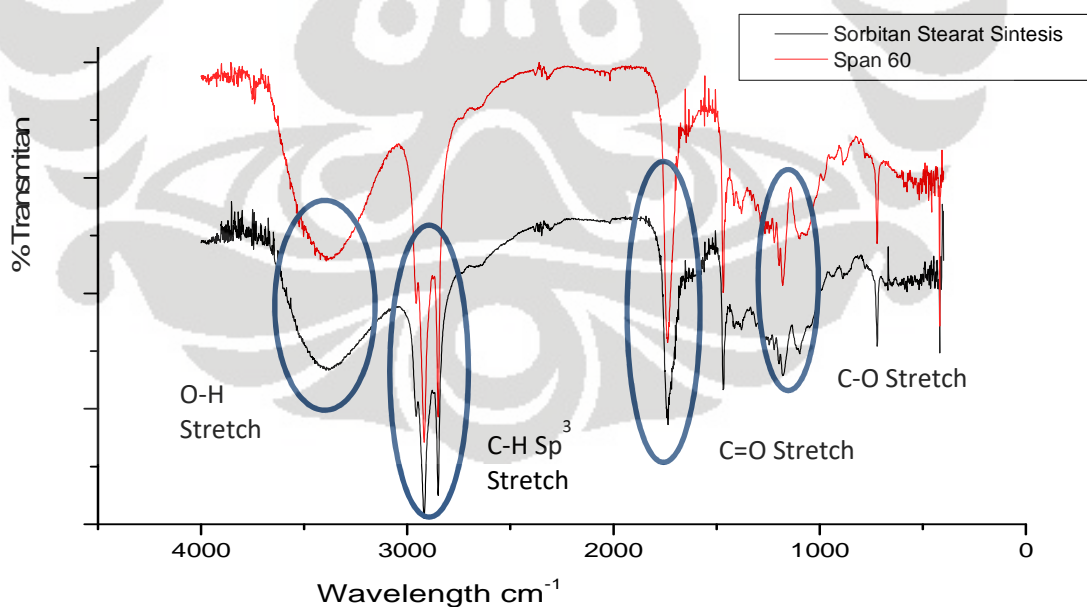


Gambar 4.5 Spektra FTIR Sorbitan

Gambar 4.5 menampilkan spektrum 1,4-sorbitan berwarna hitam dan spektrum sorbitol berwarna merah. Pada spektrum tersebut terdapat puncak yang menggambarkan gugus fungsi pada senyawa 1,4-sorbitan diantaranya pada daerah gelombang  $3300\text{ cm}^{-1}$  terdapat puncak khas untuk gugus hidroksi (-OH), pada daerah gelombang  $3000\text{ cm}^{-1}$  terdapat puncak khas dari gugus C-H hibridisasi  $\text{Sp}^3$ . Kedua puncak ini terdapat baik pada spektrum 1,4-sorbitan maupun sorbitol. Ini dikarenakan kedua senyawa secara struktur memiliki kedua gugus tersebut. Selain itu pada bilangan gelombang  $1100\text{ cm}^{-1}$  terdapat puncak khas ikatan C-O-C pada gugus eter. Puncak ini muncul pada spektrum senyawa 1,4-sorbitan namun tidak ada pada spektrum sorbitol. Keberadaan puncak ini menunjukkan bahwa senyawa 1,4-sorbitan secara kualitatif telah berhasil disintesis.

#### 4.1.3.2 Karakterisasi FTIR Senyawa Sorbitan Stearat

Padatan sorbitan stearat hasil sintesis kemudian dianalisis menggunakan FTIR menghasilkan spektrum pada gambar 4.6. Hasil karakterisasi kemudian dibandingkan dengan spektrum sorbitan stearat komersil/Span 60. Spektrum sorbitan stearat hasil sintesis digambarkan oleh garis hitam sedangkan spektrum Span 60 berupa garis merah.



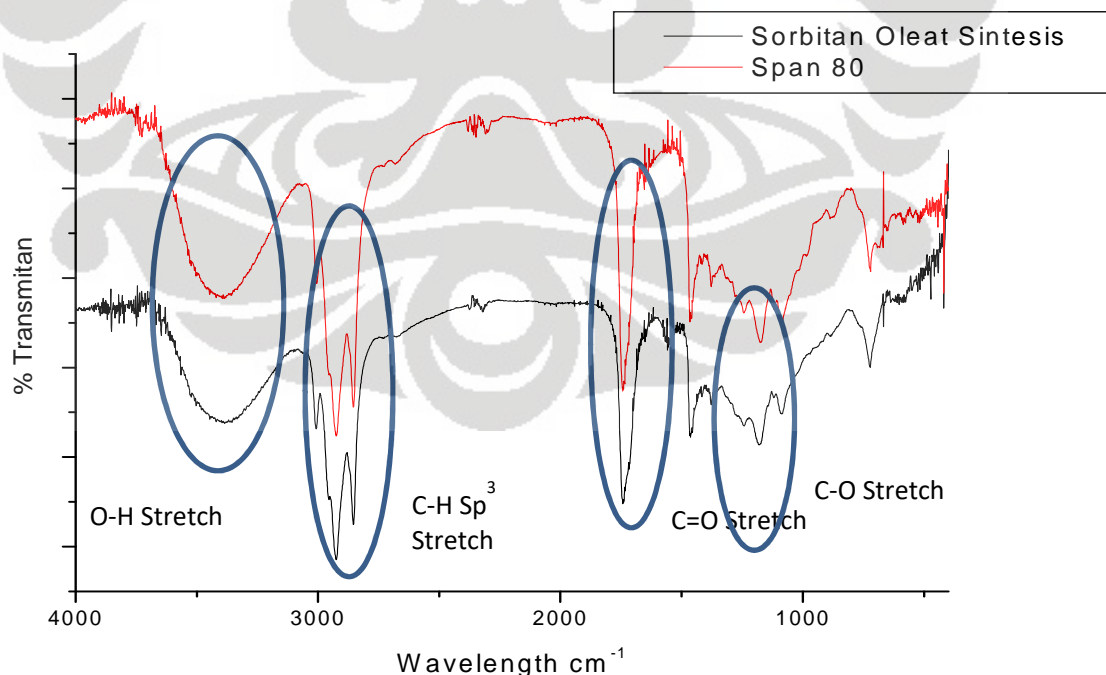
Gambar 4.6 Spektra FTIR Sorbitan Stearat

Puncak pada daerah 3300 dan 2900  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan *stretching* dari gugus hidroksil dan *stretching* ikatan  $\text{sp}^3$  dari C-H pada sorbitan stearat. Sementara itu, terdapat puncak pada bilangan gelombang 1700  $\text{cm}^{-1}$  yang merupakan puncak C=O *stretching* dari gugus karbonil yang terdapat pada senyawa. Pada daerah 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$  juga terdapat puncak untuk C-O *stretching* dari ikatan C-O-C ester yang wujudnya berupa puncak ganda.

Dari gambar 4.6 apabila dibandingkan maka tidak terdapat perbedaan puncak yang signifikan antara spektrum sorbitan stearat hasil sintesis dengan spektrum Span 60. Ini menunjukkan bahwa senyawa sorbitan stearat telah berhasil disintesis secara kualitatif.

#### 4.1.3.3 Karakterisasi FTIR Senyawa Sorbitan Oleat

Sorbitan oleat yang telah disentrifugasi kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR yang ditampilkan pada gambar 4.7. Garis hitam merupakan spektrum dari sorbitan oleat hasil sintesis sedangkan garis merah merupakan spektrum dari Span 80 yang merupakan sorbitan oleat komersil. Spektrum sorbitan oleat hasil sintesis dibandingkan terhadap spektrum Span 80 sebagai analisis kualitatif bahwa senyawa sorbitan oleat telah berhasil disintesis.



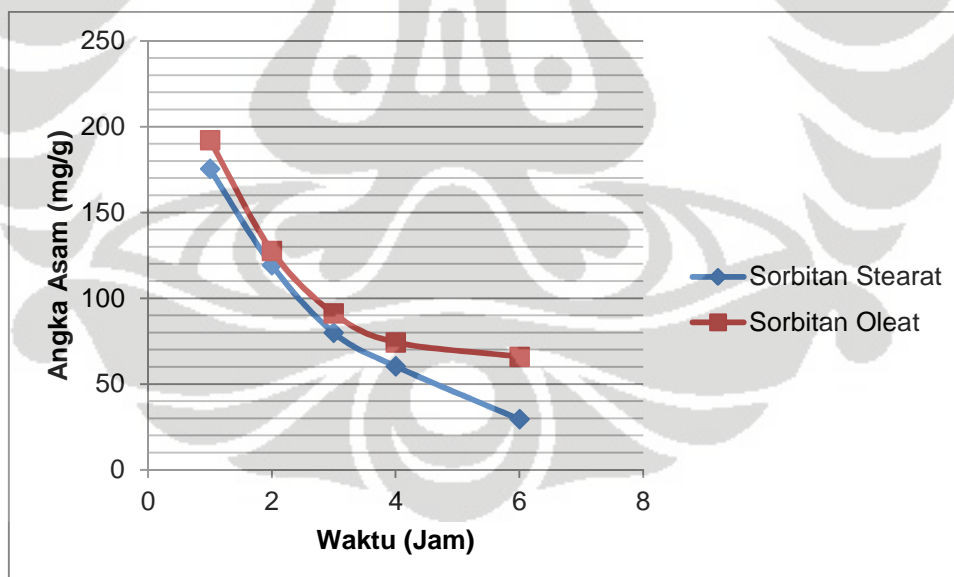
Gambar 4.7 Spektra FTIR Sorbitan Oleat



Pada gambar 4.7, terlihat puncak khas sorbitan oleat yaitu pada daerah 3300, 2900, 1200 dan 1700  $\text{cm}^{-1}$  yang menggambarkan gugus hidroksil dengan puncak yang melebar, *stretching* bentuk  $\text{sp}^3$  dari ikatan C-H, *stretching* gugus C-O ester dan *stretching* dari gugus karboksil. Apabila dibandingkan spektrum sorbitan oleat hasil sintesis dengan spektrum Span 80, maka tidak terlihat perbedaan puncak yang signifikan sehingga dapat dikatakan bahwa sorbitan oleat secara kualitatif berhasil disintesis.

#### 4.1.4 Pengaruh Waktu Esterifikasi terhadap Sintesis Sorbitan Ester

Pengaruh waktu esterifikasi dilakukan dengan variasi waktu reaksi menjadi 1, 2, 3, 4, dan 6 jam. Produk hasil reaksi kemudian ditentukan nilai asamnya (*Acid Value*) untuk menggambarkan jumlah konversi asam lemak yang teresterifikasi menjadi sorbitan stearat atau sorbitan oleat. Didapatkan kecenderungan bahwa semakin lama waktu esterifikasi maka nilai asam semakin kecil yang berarti senyawa produk yang dihasilkan semakin baik (konversi asam lemak semakin besar). Pengaruh waktu esterifikasi terhadap nilai asam ditampilkan pada gambar 4.8.



Gambar 4.8 Kurva Pengaruh Waktu Esterifikasi terhadap Nilai Asam

Melalui gambar 4.8, terlihat bahwa sorbitan stearat dengan waktu esterifikasi 1 jam memberikan nilai asam 175,31 mg/g dengan kadar asam lemak bebas sebesar 88,9%, cukup jauh berbeda dari waktu esterifikasi 6 jam yang memberikan nilai asam 29,45 mg/g dengan kadar asam lemak bebas 14,94%. Kecenderungan yang sama terlihat pada sintesis sorbitan oleat, dengan waktu esterifikasi 1 jam memberikan nilai asam sebesar 192,14 mg/g yang apabila dikonversi maka memberikan kadar asam lemak bebas sebesar 96,74%. Cukup jauh berbeda dengan waktu esterifikasi 6 jam yang menghasilkan nilai asam 65,92 mg/g dengan kadar asam lemak bebas sebesar 33,19%. Hasil ini sejalan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Mahalati et al., pada tahun 2009 yaitu semakin lama waktu yang digunakan untuk esterifikasi maka semakin kecil nilai angka asamnya sehingga semakin banyak asam lemak yang terkonversi menjadi sorbitan ester.

## **4.2 Studi Sorbitan Ester sebagai Ligan**

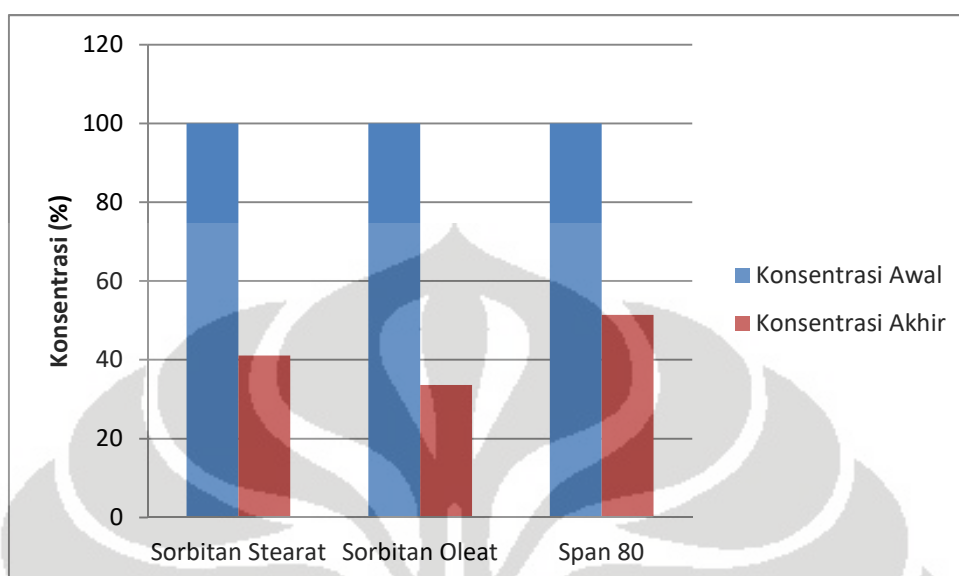
Pada penelitian ini juga dilakukan studi terhadap sorbitan ester sebagai ligan. Studi yang dilakukan diantaranya studi pendahuluan, studi pengaruh waktu kontak, dan studi pembentukan kompleks dengan metode job.

### **4.2.1 Studi Pendahuluan**

Studi pendahuluan dilakukan untuk mengetahui apakah senyawa sorbitan ester yang disintesis memiliki kemampuan sebagai ligan dan dapat mengikat ion logam. Uji pendahuluan dilakukan terhadap ion logam  $Zn^{2+}$  menggunakan senyawa sorbitan stearat dan sorbitan oleat hasil sintesis serta Span 80 sebagai pembanding. Uji pendahuluan dilakukan dengan mengukur dan membandingkan konsentrasi ion logam pada larutan sebelum dan sesudah penambahan ligan.

Uji pendahuluan terhadap ion  $Zn^{2+}$  dilakukan menggunakan larutan standar Zn 1000 ppm yang dipreparasi melalui destruksi serbuk Zn dengan  $HNO_3$  pekat. Senyawa sorbitan ester ditambahkan ke dalam larutan logam dengan perbandingan volume ligan : volume larutan logam adalah 1 : 5 mL. Campuran kemudian diaduk dan dipisahkan padatnya dengan kertas saring. Filtrat yang didapat diencerkan dan dianalisis dengan AAS. Data yang didapat kemudian dibandingkan dengan data konsentrasi awal logam untuk mendapatkan nilai

banyaknya ion logam yang terikat oleh ligan. Hasil uji pendahuluan terhadap ion  $Zn^{2+}$  ditampilkan melalui gambar 4.9.

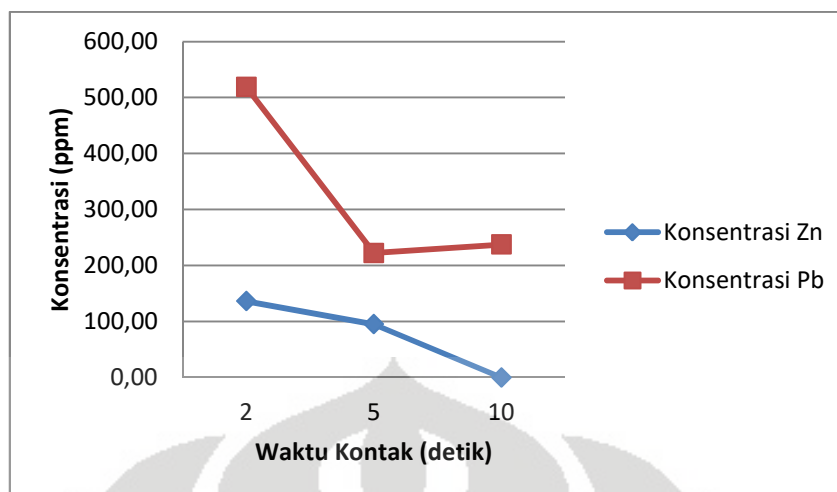


Gambar 4.9 Grafik Konsentrasi Ion  $Zn^{2+}$  Sebelum dan Setelah Penambahan Ligan

Gambar 4.9 menunjukkan bahwa baik senyawa sorbitan stearat, sorbitan oleat, maupun Span 80 berpengaruh terhadap konsentrasi ion logam  $Zn^{2+}$  sehingga dapat digunakan sebagai ligan. Terdapat perbedaan konsentrasi yang cukup besar pada ion  $Zn^{2+}$  sebelum dan sesudah penambahan ligan. Pengurangan konsentrasi terbesar terdapat pada senyawa sorbitan oleat yang dapat menyerap 66,36% ion  $Zn^{2+}$ . Nilai ini lebih tinggi dibandingkan penyerapan yang dilakukan oleh sorbitan stearat (58,91%) dan Span 80 (48,61%).

#### 4.2.2 Pengaruh Waktu Kontak terhadap Kompleks

Studi pengaruh waktu kontak terhadap pembentukan kompleks dilakukan dengan mencampurkan 1 mL ligan dengan 5 mL larutan standar logam. Studi pengaruh waktu kontak ini dilakukan menggunakan Span 80 sebagai ligan dan larutan standar  $Zn^{2+}$  1000 ppm dan  $Pb^{2+}$  1000 ppm sebagai larutan logamnya. Pencampuran dilakukan menggunakan vortex dengan variasi waktu. Konsentrasi logam yang terikat oleh ligan ditampilkan pada gambar 4.10.



Gambar 4.10 Grafik Konsentrasi Ion Logam  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  yang Terikat oleh Ligan terhadap Waktu Kontak

Melalui grafik tersebut didapatkan waktu kontak optimum dari ion  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  adalah pengadukan selama 2 detik menggunakan vortex. Secara umum semakin lama waktu kontak maka konsentrasi ion logam yang terikat oleh ligan semakin sedikit. Ini dikarenakan waktu kontak yang terlalu lama menyebabkan senyawa sorbitan ester sebagai ligan lebih cenderung untuk mengikat air sehingga meningkatkan konsentrasi ion logam pada larutan dan menurunkannya konsentrasi ion logam yang terikat. Pengikatan air ini terlihat secara kualitatif yaitu bentuk sorbitan ester menjadi lebih padat ketika waktu kontak semakin lama dilakukan, selain itu volume filtrat yang didapatkan setelah penyaringan juga menjadi lebih sedikit.

#### 4.2.3 Studi Formula Kompleks dengan Metode Job

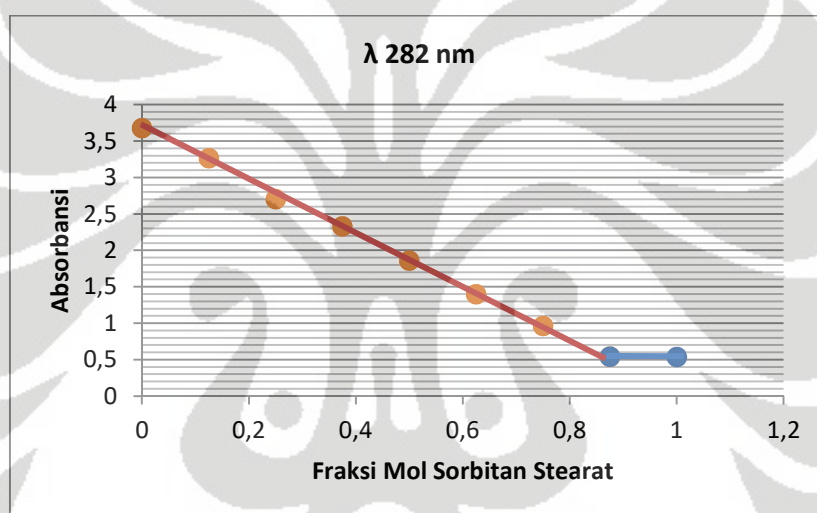
Metode job dilakukan untuk mengetahui formula kompleks yang terbentuk dengan melakukan penentuan bilangan koordinasi kompleks tersebut. Metode job pada penelitian ini dilakukan dengan variasi volume larutan pembentuk kompleks yaitu  $Pb^{2+}$  0,01M,  $Zn^{2+}$  0,01M, Span 60 0,01M, dan Span 80 0,01M dalam etanol. Campuran yang didapatkan ditentukan panjang gelombang maksimumnya menggunakan spektrofotometer UV-Vis, kemudian dilakukan *plot* absorbansi terhadap fraksi mol ligan dan ditentukan titik potongnya. Campuran dibuat dengan variasi volume mengikuti tabel 3.1. Penambahan  $HNO_3$  berfungsi untuk



memertahankan suasana asam pada campuran agar tidak terjadi pengendapan ion logam yang dapat terjadi pada suasana basa.

#### 4.2.3.1 Metode Job $Zn^{2+}$ dengan Sorbitan Stearat

Panjang gelombang maksimum logam  $Zn^{2+}$  didapatkan pada 282 nm. Pada metode job ini digunakan panjang gelombang dari logam karena panjang gelombang kompleks yang terbentuk tidak terdeteksi, sehingga penentuan titik potong menggunakan penurunan konsentrasi logam sampai didapatkan data yang konstan. Data konstan dapat terjadi karena kompleks yang terbentuk sudah jenuh sehingga konsentrasi logam tidak akan berkurang. Grafik penentuan metode job  $Zn^{2+}$  dengan sorbitan stearat ditampilkan pada gambar 4.11.

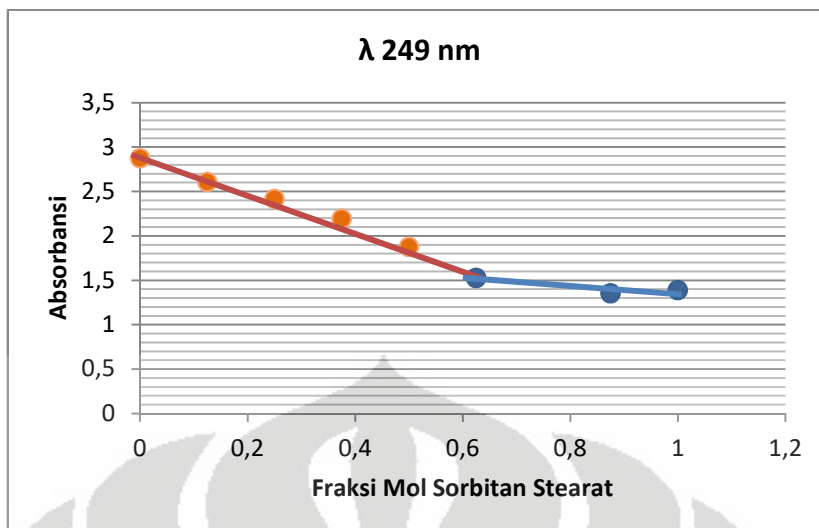


Gambar 4.11 Kurva Metode Job  $Zn^{2+}$  dengan Sorbitan Stearat

Analisa metode job menghasilkan kompleks  $Zn^{2+}$  dengan sorbitan stearat memiliki rasio logam : ligan sebesar 0,13 : 0,87 dengan bilangan koordinasi 6. Ini berarti satu ion  $Zn^{2+}$  berikatan dengan 6 molekul sorbitan stearat.

#### 4.2.3.2 Metode Job $Pb^{2+}$ dengan Sorbitan Stearat

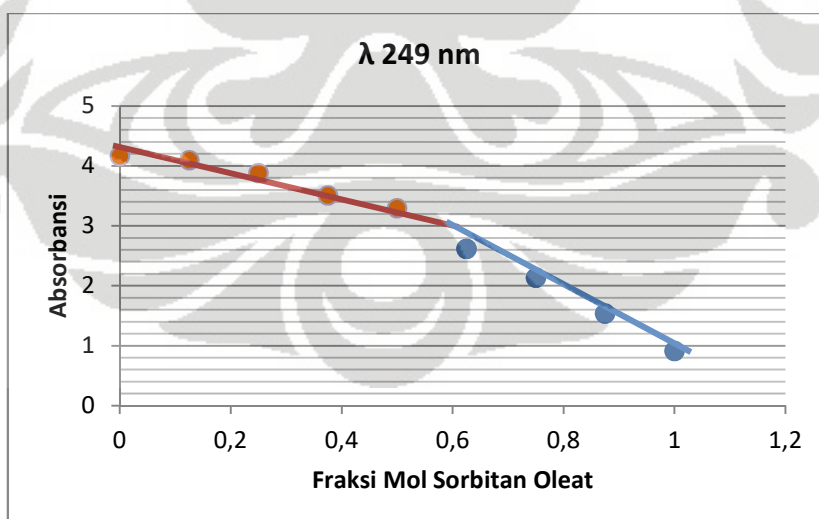
Analisa metode job kompleks  $Pb^{2+}$  dengan sorbitan stearat yang ditampilkan pada gambar 4.12 dilakukan pada panjang gelombang 249 nm. Analisa tersebut menghasilkan perbandingan logam : ligan sebesar 0,32 : 0,68 dengan bilangan koordinasi 2. Sehingga satu ion  $Pb^{2+}$  akan berikatan dengan 2 molekul sorbitan stearat.



Gambar 4.12 Kurva Metode Job  $Pb^{2+}$  dengan Sorbitan Stearat

#### 4.2.3.3 Metode Job $Zn^{2+}$ dengan Sorbitan Oleat

Dari kurva metode job  $Zn^{2+}$  dengan sorbitan oleat (Gambar 4.13) didapatkan titik potong pada fraksi mol 0,54 sehingga memberikan perbandingan logam : ligan yaitu 0,46 : 0,54 dengan bilangan koordinasi 1. Metode job dilakukan pada panjang gelombang 249 nm yang merupakan panjang gelombang maksimum logam. Melalui analisa ini didapatkan bahwa satu ion logam  $Zn^{2+}$  berikatan dengan satu molekul sorbitan oleat.

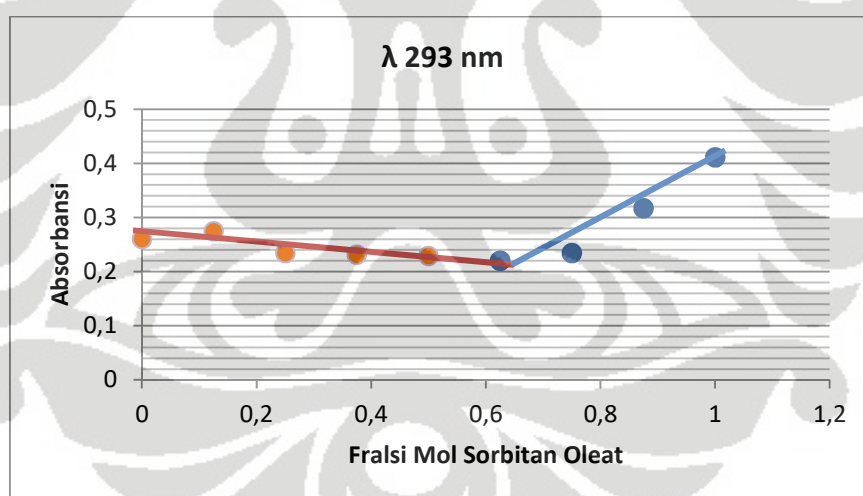


Gambar 4.13 Kurva Metode Job  $Zn^{2+}$  dengan Sorbitan Oleat

#### 4.2.3.4 Metode Job $Pb^{2+}$ dengan Sorbitan Oleat

Kurva metode job kompleks  $Pb^{2+}$  dengan Sorbitan Oleat yang ditampilkan melalui gambar 4.14 dilakukan pada panjang gelombang 293 nm. Panjang gelombang ini merupakan panjang gelombang maksimum untuk ligan sehingga kurva yang didapatkan memiliki tren yang sedikit berbeda dengan kurva metode job kompleks lainnya. Pada kompleks ini dapat digunakan panjang gelombang ligan karena puncak panjang gelombang maksimum ion  $Pb^{2+}$  berada pada sekitar 250 nm sedangkan puncak panjang gelombang maksimum ligan sorbitan oleat berada pada 293 nm sehingga analisa metode job dapat menggunakan panjang gelombang ligan.

Hal ini berbeda dengan kompleks sorbitan oleat dengan  $Zn^{2+}$ . Ion  $Zn^{2+}$  memiliki panjang gelombang maksimum pada 250 nm dan 270 nm. Ini menyebabkan puncak panjang gelombang maksimum sorbitan oleat tidak tampak karena tertumpuk oleh puncak  $Zn^{2+}$  sehingga analisa metode job tidak dapat menggunakan pada panjang gelombang maksimum sorbitan oleat.



Gambar 4.14 Kurva Metode Job  $Pb^{2+}$  dengan Sorbitan Oleat

Analisa metode job melalui kurva kompleks pada gambar 4.17 menghasilkan rasio logam : ligan sebesar 0,34 : 0,66 dengan memberikan bilangan koordinasi yaitu 2. Sehingga satu ion  $Pb^{2+}$  berikatan dengan 2 molekul sorbitan oleat.

### 4.3. Aplikasi Sorbitan Ester Hasil Sintesis terhadap Sampel *Sludge* Tegal

Aplikasi sorbitan ester dilakukan terhadap larutan *sludge* yang telah didestruksi dari padatnya. Sampel *sludge* yang digunakan merupakan limbah industri pengolahan logam di Tegal, Jawa Tengah. Sample *sludge* yang didapat sebelumnya dianalisis komposisinya dengan XRF dan dilakukan destruksi basah untuk memperoleh larutan logam dalam bentuk ionnya. Selain itu dilakukan pula variasi pH terhadap larutan *sludge* hasil destruksi untuk mengetahui pengaruh pH terhadap penarikan ion logam oleh ligan.

#### 4.3.1 Karakterisasi Sampel dengan XRF

Sampel *sludge* yang didapatkan ditentukan komposisi logamnya dengan XRF. Hasil karakterisasi pada tabel 4.1 menunjukkan bahwa komposisi terbanyak dalam sampel *sludge* Tegal adalah Zn dengan kadar 43,78% diikuti oleh S (6,394%) dan Pb (4,957%).

Tabel 4.1 Hasil Karakterisasi XRF Sampel *Sludge* Tegal

Senyawa	Konsentrasi (%)	Senyawa	Konsentrasi (%)
Zn	43,780	Cu	0,264
S	6,394	P	0,195
Pb	4,957	Ni	0,130
Fe	2,897	K	0,106
Al	0,959	Ga	0,101
Si	0,434	Ti	0,063
Ca	0,325	Sn	0,063

#### 4.3.2 Tahap Destruksi Sampel

Tahap destruksi sampel dilakukan dengan menimbang sebanyak 2 g sampel *sludge* Tegal, kemudian dilakukan destruksi basah menggunakan aqua regia dan HNO<sub>3</sub> pekat. Destruksi sampel yang dilakukan menyisakan padatan putih yang merupakan silika. Hasil destruksi menghasilkan warna kuning pudar dikarenakan keberadaan ion klorida berlebih. Larutan hasil destruksi kemudian diencerkan sampai 100 mL dengan aqua DM sehingga didapatkan larutan sampel *sludge* Tegal.



Tabel 4.2 Perhitungan % Yield Destruksi

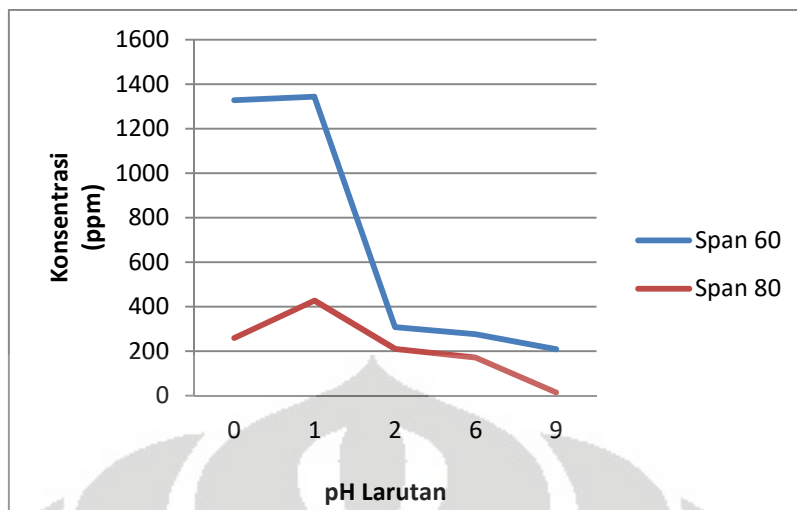
Logam	Konsentrasi Larutan Sampel <i>Sludge</i> (ppm)		% Yield Destruksi (%)
	Padatan	Destruksi	
Zn	8756	4400	50,25
Pb	991,4	138,35	13,96

Tabel 4.2 menunjukkan perbandingan konsentrasi ion logam antara padatan dan larutan hasil destruksi. Konsentrasi pada padatan didapatkan dari kadar hasil karakterisasi XRF yang dikonversi terhadap konsentrasi 20.000 ppm *sludge*. Sedangkan nilai konsentrasi pada hasil destruksi didapatkan dari konversi menggunakan faktor pengenceran terhadap konsentrasi pada perhitungan dengan AAS. Hasilnya didapat bahwa hanya 50,25% Zn dan 13,96% Pb yang berhasil terdestruksi. Hasil ini dapat terjadi disebabkan oleh metode destruksi yang kurang tepat untuk sampel *sludge* yang digunakan. Pada penelitian selanjutnya dapat dikembangkan dengan melakukan variasi metode destruksi yang lebih baik untuk melarutkan semua logam yang terdapat pada sampel *sludge* Tegal.

#### 4.3.3 Pengaruh pH Larutan *Sludge* terhadap Kompleks

Studi pengaruh kondisi keasaman larutan terhadap kompleks dilakukan untuk mendapatkan kondisi pH yang memiliki penarikan ion logam maksimum. Karena seperti diketahui bahwa ligan akan lebih baik dalam mengikat ion logam apabila berada pada kondisi pH basa, namun pH basa dapat mengendapkan ion-ion logam yang terdapat pada sampel *sludge* sehingga senyawa kompleks sulit terbentuk.

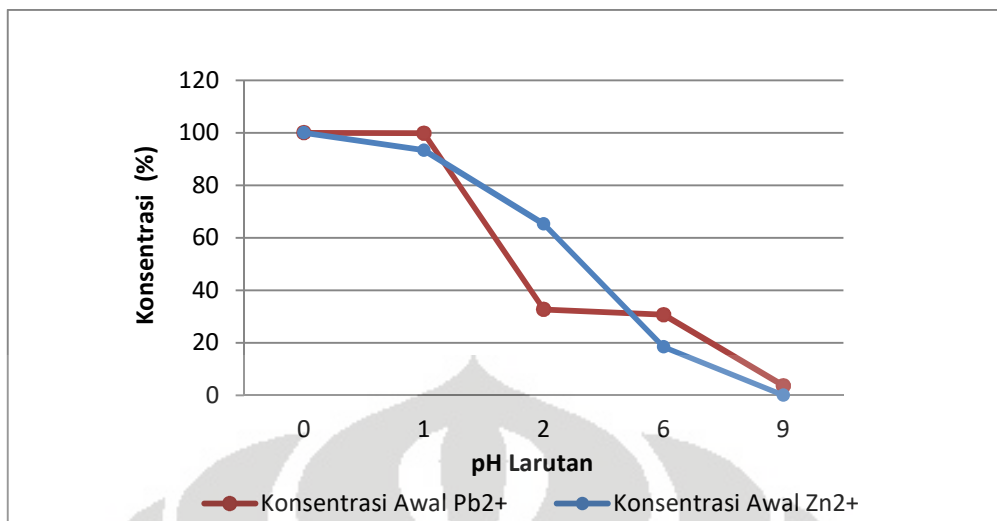
Studi pengaruh pH dilakukan dengan memvariasikan pH larutan sampel *sludge* Tegal hasil destruksi asam. Pengaturan pH larutan dilakukan menggunakan pH meter dengan penambahan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M dan NaOH 5 M sampai. Variasi pH yang dilakukan terdiri dari pH 0, 1, 2, 6, 9. pH 0 merupakan larutan *sludge* tanpa penambahan basa maupun asam. Larutan ini ketika dilakukan pengecekan pH dengan pH meter memberikan angka 0,2.



Gambar 4.15 Kurva Konsentrasi Ion Logam  $Zn^{2+}$  yang Terikat Ligan terhadap pH Larutan

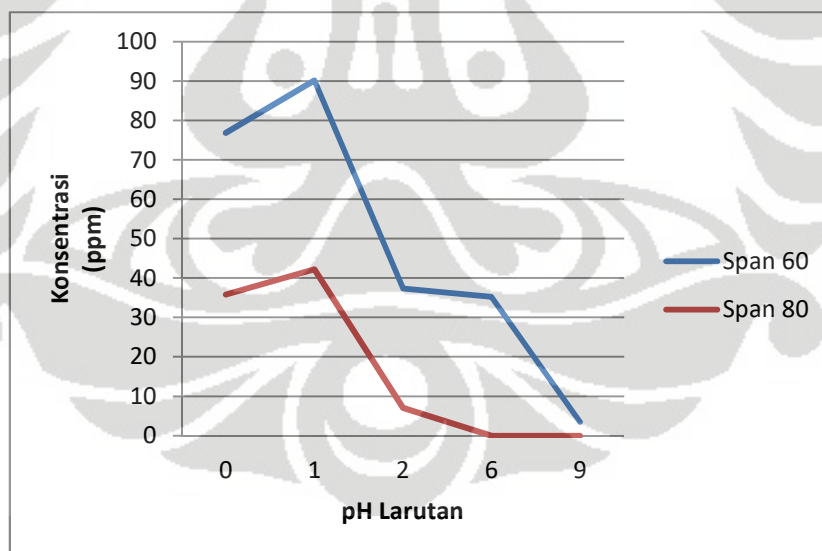
Dari gambar 4.15, dapat dilihat bahwa konsentrasi ion  $Zn^{2+}$  yang terikat dengan ligan paling banyak pada pH 1 baik untuk ligan Span 60 (sorbitan stearat) maupun Span 80 (sorbitan oleat). Penurunan konsentrasi yang terjadi pada pH lebih tinggi disebabkan adanya pengendapan ion-ion logam pada larutan sampel *sludge* sehingga mengurangi kemampuan pengikatan yang dimiliki ligan. Sedangkan pada pH 0, pengikatan ion logam oleh ligan kurang baik karena berada pada kondisi terlalu asam.

Pengendapan ion logam yang terjadi dikarenakan keberadaan basa terutama basa kuat yang menyebabkan terbentuknya hidroksi logam dan membuat logam-logam kandungan pada larutan sampel *sludge* mengendap, termasuk diantaranya  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$ . Pengendapan ion logam ini dapat dilihat pada gambar 4.16 yang menampilkan konsentrasi awal ion logam  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  terhadap pH larutan. Sebagai contoh pada pH 2, konsentrasi awal ion logam  $Zn^{2+}$  adalah sekitar 65%, yang berarti 35% ion logam sisanya telah mengendap. Semakin basa pH maka semakin banyak ion logam yang mengendap.



Gambar 4.16 Grafik Konsentrasi Awal Ion Logam terhadap pH Larutan

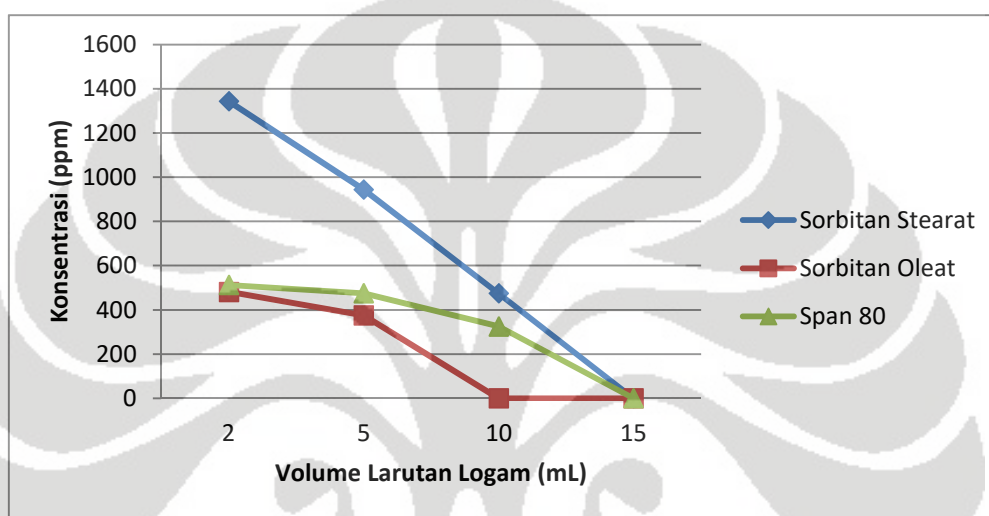
Pada gambar 4.17, ditampilkan konsentrasi ion logam Pb<sup>2+</sup> yang terikat oleh ligan terhadap pH larutan. Hasilnya didapatkan bahwa konsentrasi ion logam Pb<sup>2+</sup> paling besar adalah pada pH 1. Kurva kemudian memiliki kecenderungan semakin tinggi pH maka semakin sedikit ion logam yang terikat dan semakin banyak ion logam yang mengendap.



Gambar 4.17 Kurva Konsentrasi Ion Logam Pb<sup>2+</sup> yang Terikat Ligan terhadap pH Larutan

#### 4.3.4 Aplikasi Sorbitan Ester Hasil Sintesis dengan Variasi Volume

Aplikasi sorbitan ester hasil sintesis sebagai ligan dilakukan terhadap larutan *sludge* hasil destruksi menggunakan sorbitan stearat, sorbitan oleat, dan Span 80 sebagai pembanding. Pencampuran ligan dengan larutan *sludge* dilakukan dengan variasi volume larutan *sludge* yaitu 2, 5, 10 dan 15 mL larutan *sludge* berbanding 1 mL ligan. Variasi volume dilakukan untuk mengetahui seberapa banyak ion logam yang dapat ditarik oleh ligan.

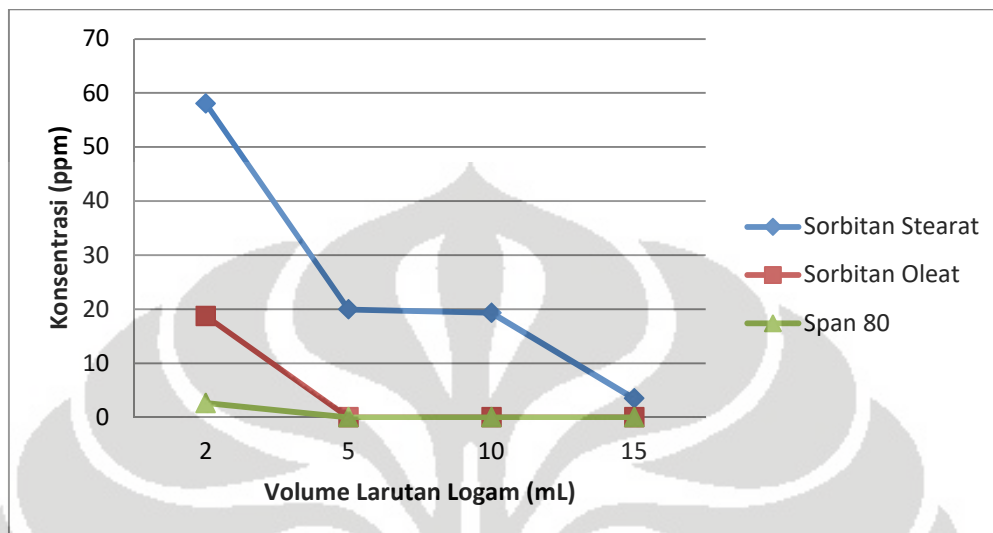


Gambar 4.18 Grafik Konsentrasi  $Zn^{2+}$  yang Terikat oleh Ligan terhadap Volume Larutan Logam

Melalui grafik konsentrasi terhadap volume pada gambar 4.18, didapatkan bahwa pada perbandingan volume larutan logam dengan ligan sebesar 2 : 1, senyawa sorbitan stearat hasil sintesis mampu mengikat 1343,75 ppm atau 30,5% ion logam  $Zn^{2+}$  dari larutan sampel *sludge*. Nilai pengikatan ini paling tinggi dibanding ligan lainnya yaitu 481,25 ppm (10,9%) untuk sorbitan oleat hasil sintesis dan 512,5 ppm (11,6%) untuk Span 80. Dari data tersebut juga didapatkan kecenderungan bahwa semakin banyak volume larutan logam, maka semakin sedikit konsentrasi ion logam yang dapat ditarik oleh ligan. Untuk senyawa sorbitan stearat, volume larutan logam 5 mL dan 10 mL berbanding 1 mL larutan ligan, dapat menarik ion  $Zn^{2+}$  sebanyak 943,75 dan 475 ppm. Kecenderungan ini terjadi pula pada senyawa sorbitan oleat dan Span 80, yaitu semakin banyak volume larutan logam maka semakin sedikit ion logam yang dapat ditarik oleh



ligan. Sedangkan pada perbandingan volume larutan logam dan ligan sebesar 15 : 1, nilai konsentrasi penarikan mencapai angka nol yang berarti tidak terjadi penarikan ion logam oleh ligan.



Gambar 4.19 Grafik Konsentrasi  $Pb^{2+}$  yang Terikat oleh Ligan terhadap Volume Larutan Logam

Grafik pada gambar 4.19 memperlihatkan bahwa senyawa sorbitan stearat hasil sintesis dapat menarik ion logam  $Pb^{2+}$  sebanyak 58,05 ppm atau 42% dari total konsentrasi  $Pb^{2+}$  pada larutan *sludge* hasil destruksi dengan perbandingan volume larutan logam dan ligan sebesar 2 : 1. Senyawa sorbitan stearat memiliki kemampuan penarikan ion logam  $Pb^{2+}$  yang paling baik dibandingkan senyawa sorbitan oleat dan Span 80. Variasi volume larutan logam memberikan kecenderungan yaitu semakin banyak larutan logam maka semakin sedikit ion logam yang dapat ditarik oleh ligan.

Senyawa sorbitan oleat dan Span 80 memberikan nilai konsentrasi penarikan yang relatif kecil. Ini berarti senyawa sorbitan oleat dan Span 80 tidak mampu untuk menarik ion logam  $Pb^{2+}$  dengan konsentrasi pada sampel yang kecil. Terdapat beberapa kemungkinan yang penyebab hal ini terjadi, diantaranya konsentrasi ion logam yang kecil dan kompetisi dengan ion logam lain yang terdapat dalam larutan *sludge*. Namun untuk membuktikan hal ini perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai konsentrasi minimum ion logam yang dapat ditarik oleh ligan dan selektivitas dari ligan tersebut.

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Senyawa sorbitan stearat dan sorbitan oleat berhasil disintesis dari bahan dasar sorbitol, asam stearat, dan asam oleat melalui reaksi dehidrasi dan esterifikasi menggunakan katalis asam sulfat dan NaOH. Senyawa sorbitan stearat yang disintesis memiliki nilai asam 29,45 mg/g dan kadar asam lemak bebas sebesar 14,94%, sedangkan sintesis senyawa sorbitan oleat menghasilkan nilai asam sebesar 65,92 mg/g dan kadar asam lemak bebas sebesar 33,19%.

Senyawa sorbitan ester asam lemak dapat mengikat ion logam  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  dengan waktu kontak optimum selama 2 detik menggunakan vortex. Senyawa sorbitan stearat hasil sintesis memiliki kemampuan mengikat ion logam  $Zn^{2+}$  dan  $Pb^{2+}$  pada sampel *sludge* Tegal yang paling baik dibandingkan dengan senyawa sorbitan oleat dan Span 80. Sorbitan stearat hasil sintesis mampu mengikat 30,5% ion  $Zn^{2+}$  dan 42% ion  $Pb^{2+}$  dari larutan sampel *sludge* Tegal hasil destruksi dengan kondisi pH 1 dan perbandingan volume logam dengan ligan sebesar 2 : 1.

#### 5.2 Saran

Kedepannya, dapat dilakukan pemurnian terhadap sorbitan ester hasil sintesis untuk meningkatkan kualitas produk yang didapatkan. Perlu dilakukan juga analisis bagaimana pengaruh konsentrasi katalis yang digunakan untuk sintesis. Metode destruksi yang digunakan terhadap sampel *sludge* juga diperlukan untuk dikembangkan dengan menggunakan metode destruksi lainnya. Selain itu, diperlukan juga penelitian lebih lanjut mengenai penelitian lebih lanjut mengenai konsentrasi minimum ion logam yang dapat ditarik oleh ligan dan selektivitas dari ligan yang digunakan.

## DAFTAR PUSTAKA

- Beshouri, Sharon M., and Robert P. Adamski (1994). *Sorbitan Ester Purification Process*. US Patent 5,306,831.
- Breza, Martin, Lukáš Bucinsky, Stanislava Šoralová, and Stanislav Biskupic (2009). *On The Origin of The Hemidirected Geometry of Tetracoordinated Lead(II) Compounds*. *Chemical Physics* Vol. 368, 14-19.
- Brown, Phil (2017). *Zinc Chemistry*. [online] Available at : <http://www.docbrown.info/page07/transition10Zn.htm> (Accessed June 6, 2017).
- Buschmann, Hans-Jurgen (1985). *Nonionic Surfactants as Ligands for The Complexation of Alkali and Alkaline-Earth Cations In Methanol*. *Polyhedron* Vol. 4, 2039-2042.
- Chemspider (2015a). *(+)-D-Isosorbide*. [online] Available at : <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.12077.htm> (Accessed January 28, 2017).
- Chemspider (2015b). *Oleic Acid*. [online] Available at : <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.393217.html> (Accessed February 2, 2017).
- Croda (2010). *Span and Tween*. East Yorkshire : Croda Europe Ltd.
- Dachriyanus, (2004). *Analisis Struktur Senyawa Organik secara Spektrofotometri, Cetakan Pertama*. Padang : CV. Trianda Anugrah Pratama.
- Davidovich, Ruven L., Vitalie Stavila, Dimitry V, Marinin, Elena I. Volt, and Kenton H. Whitmire (2009). *Stereochemistry of Lead(II) Complexes with Oxygen Donor Ligands*. *Coordination Chemistry Reviews* Vol. 253, 1316-1352.
- Day, R. A. and A. L. Underwood (2002). *Analisis Kimia Kuantitatif* (6th ed.). Jakarta : Erlangga.
- De, Bijay Krishna, Dipak Kumar Bhattacharyya, and Kushal Bandyopadhyay (2002). *Bio- and Auto-Catalytic Esterification of High Acid Mowrah Fat and Palm Kernel Oil*. *European Journal of Lipid Science and Technology* Vol. 104, 167-173.
- Dewi, Diana Candra (2012). *Determinasi Kadar Logam Timbal (Pb) dalam Makanan Kaleng menggunakan Destruksi Basah dan Destruksi Kering*. *Alchemy* Vol. 2, 12-25.
- Ellis, J. M. H., J. J. Lewis, and R. J. Beattie (2002). *Manufacture of Fatty Acid Esters of Sorbitan as Surfactans*. US Patent 6,362,353.

- Emsley, John (2001). *Nature's Building Blocks : An A-Z Guide to The Elements*. New York : Oxford University Press.
- Fisher Scientific (2007). *Material Safety Data Sheet D-Sorbitol*. New Jersey: Fisher Scientific.
- Gauglitz, G. and Tuan Vo-Dinh (2003). *Handbook of Spectroscopy*. Weinheim : WILEY.
- Giacometti, J., C. Milin, N. Wolf, and F. Giacometti (1996). *Process for Preparing Nonionic Surfactant Sorbitan Fatty Acid Esters with and without Previous Sorbitol Cyclization*. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* Vol. 44 No. 12, 3950-3954.
- Greenwood, N. N., and A. Earnshaw (1997). *Chemistry of The Elements* (2nd ed.). Madras : Elsevier.
- Harvey, D. (2000). *Modern Analytical Chemistry*. New York : Mc Graw Hill.
- Hasenhuettle, Gerard L., and Richard W. Hartel (1997). *Food Emulsifiers and Their Applications*. Dordrecht : Springer Science+Business Media.
- International Journal of Toxicology (1985). *Final Report on the Safety Assessment of Sorbitan Stearate, Sorbitan Laurate, Sorbitan Sesquioleate, Sorbitan Oleate, Sorbitan Tristearate, Sorbitan Palmitate, and Sorbitan Trioleate*. *Journal of The American College of Toxicology* Vol. 4, 65-121.
- IR-frequencies*. (n. d.). [online] Available at : <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRfrequencies.html> (Accessed May 26, 2017).
- Ketaren, S. (1986). *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta : UI-Press.
- Kobayashi, H., H. Yokoyama, B. Feng, and A. Fukuoka (2012). *Dehydration of Sorbitol to Isosorbide over H-beta Zeolites with High Si/Al Ratios*. *Green Chemistry* Vol. 17, 2732-2735.
- Kobayashi, H. and A. Fukuoka (2013). *Synthesis and Utilization of Sugar Compounds Derived from Lignocellulosic Biomass*. *Green Chemistry* Vol. 15, 1740-1763.
- Kriswarini, Rosika, Dian Anggraini, and Agus Djamaludin (2010, November). *Validasi Metoda XRF (X-Ray Fluorescence) secara Tunggal dan Simultan untuk Analisis Unsur Mg, Mn, dan Fe dalam Paduan Aluminium*. Paper presented at Seminar Nasional VI SDM Teknologi Nuklir, Yogyakarta, Indonesia.
- Li, X., Y. Su, X. Zhou, and X. Mo (2009). *Distribution of Sorbitan Monooleate in Poly(l-lactide-co--caprolactone) Nanofibers from Emulsion Electrospinning*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* Vol. 69, 221-224.



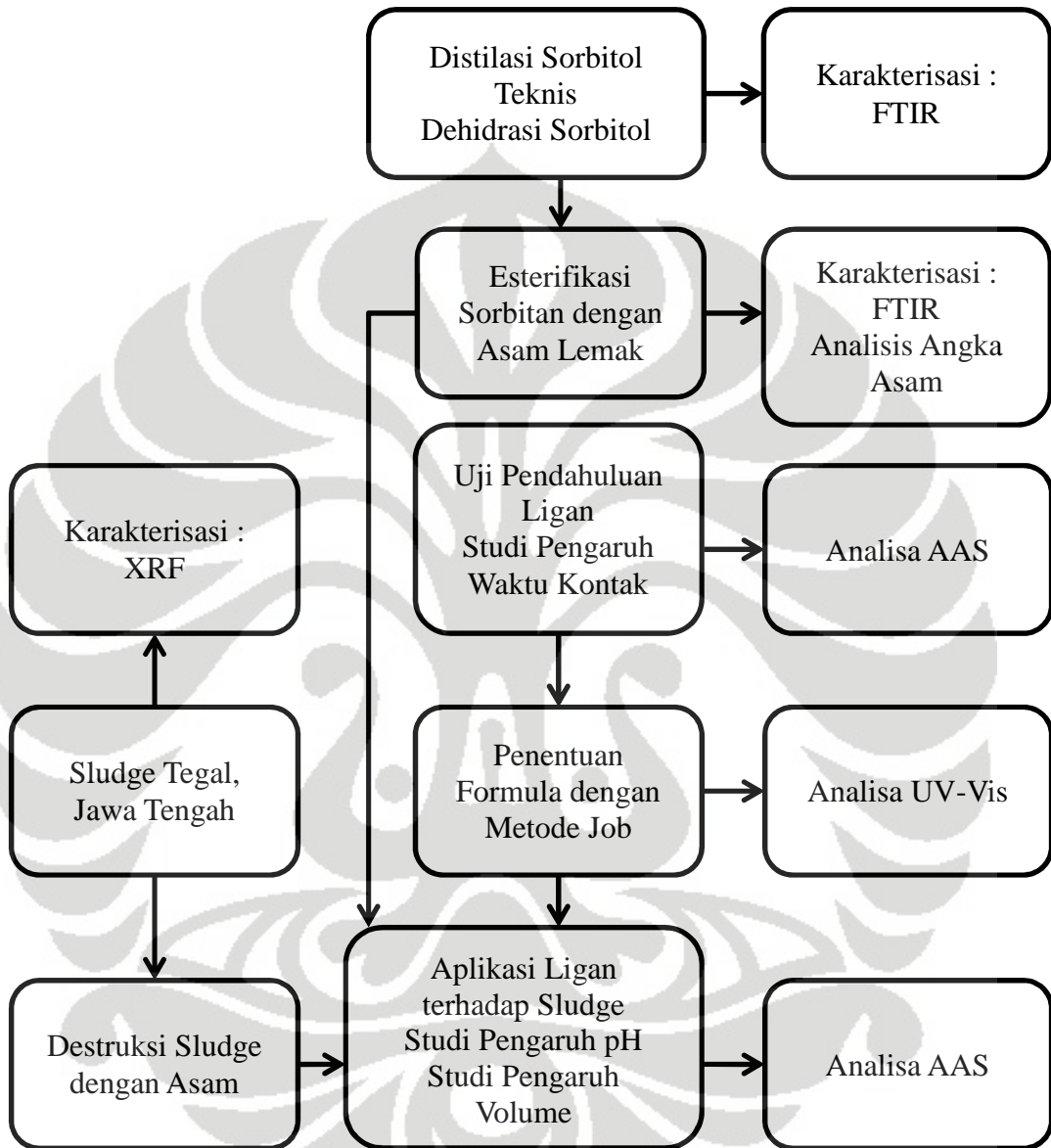
- Mahalati, A. A., I. Alemzadeh, and M. Vossoughi (2009). *Preparation of Sorbitan Stearate*. Article. Sharif University of Technology, Tehran, Iran.
- Nair, Anupa, Asha A. Juwarkar, and Sukumar Devotta (2008). *Study of Speciation of Metals in An Industrial Sludge and Evaluation of Metal Chelators for Their Removal*. Journal of Hazardous Materials Vol. 152, 545-553.
- Nasution, M. I. (2011). *Pembuatan Sorbitan Monooleat dari Sorbitol Dan Asam Oleat dengan Kapasitas 20.000 Ton/tahun*. S1 thesis. Universitas Sumatera Utara, Medan, Indonesia.
- Ningtyas, Diah Probo, Siti Ari Budhiyanti, and Latif Sahubawa (2013). *Pengaruh Katalis Basa (NaOH) pada Tahap Reaksi Transesterifikasi terhadap Kualitas Biofuel dari Minyak Tepung Ikan Sardin*. Jurnal Teknosains Vol. 2, 103-114.
- Piispanen, Peter S. (2002). *Synthesis and Characterization of Surfactants Based on Natural Products*. Thesis. Kungl Tekniska Högskolan, Stockholm, Sweden.
- Pulungan, I. R. M. (2010). *Pembuatan Sorbitol dari Sirup Glukosa dengan Proses Hidrogenasi Katalitik Kapasitas 60 Ton/Hari*. S1 thesis. Universitas Sumatera Utara, Medan, Indonesia.
- Qing Wu, Yanrui Cui, Qilu Li, and Jianhui Sun (2014). *Effective Removal of Heavy Metals from Industrial Sludge with The Aid of Biodegradable Chelating Ligand GLDA*. Journal of Hazardous Materials Vol. 283, 748-754.
- Ramanathan, E. (2005). *Dictionary of Chemistry*. Chennai : Sura Books.
- Rayner-Canham, Geoff., and Tina Overton (2010). *Descriptive Inorganic Chemistry* (5th ed.). New York : W.H. Freeman and Company.
- Robinson, J. M., A. M. Walde, M. D. Reno, R. Kidd, S. R. B. Hinsz, and J. Urquieta (2015). *Solvent- and Microwave-Assisted Dehydrations of Polyols to Anhydro and Dianhydro Polyols*. Energy and Fuels Vol. 29, 6529-6535.
- Rohman, Abdul (2007). *Kimia Farmasi Analis*. Yogyakarta : Pustaka Pelajar.
- Rose, M. and R. Palkovits (2012). *Isosorbide as a Renewable Platform Chemical for Versatile Applications—Quo Vadis?*. ChemSusChem Vol. 5, 167-176.
- Russo, Nino, and Dennis R. Salahub (1996). *Metal-Ligand Interactions Structure and Reactivity*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers.
- Sa'adah, Zumrotus, Mohammad Alauhdin, and Endang Susilaningsih (2015). *Perbandingan Metode Destruksi Kering dan Basah untuk Analisis Logam Seng (Zn) dalam Susu Bubuk menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)*. Article. Universitas Negeri Semarang, Semarang, Indonesia.

- Sakinah, Ayu (2016). *Pengaruh Penggunaan Ball Mill Terhadap Ukuran Partikel Pada Pembuatan Kitosan Nano Dengan Menggunakan Ultrasonic Bath*. S1 thesis. Universitas Sumatera Utara, Medan, Indonesia.
- Santa Cruz Biotechnology (2014). *Safety Data Sheet*. [online] Available at : <https://www.scbt.com/scbt/search?Ntt=isosorbide> (Accessed January 28, 2017).
- Sastrohamidjojo, H. (1985). *Spektroskopi*. Yogyakarta : Penerbit Liberty.
- Satiadarma, K. (2004). *Asas Pengembangan Prosedur Analisis* (1st ed.). Bandung : Penerbit Airlangga.
- Sciencelab (2013a). *Material Safety Data Sheet Stearic Acid MSDS*. [online] Available at : <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927609> (Accessed February 2, 2017).
- Sciencelab (2013b). *Material Safety Data Sheet Sorbitan Monooleate MSDS*. [online] Available at : <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927282> (Accessed July 3, 2017).
- Sciencelab (2013c). *Material Safety Data Sheet Sorbitan Monostearate MSDS*. [online] Available at : <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9925058> (Accessed July 3, 2017).
- Schoot, Hans, Alan E. Royce, and Suk Kyu Han (1983). *Effect of Inorganic Additives on Solutions of Nonionic Surfactants*. *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 98, 196-201.
- Silver, Richard S., and Gerard L. Hasenhuettl (1997). *Method for Preparing Polyol Fatty Acid Polyesters by Transesterification*. US Patent 5,586,085.
- Singh, Reena, Neetu Gautam, Anurag Mishra, and Rajiv Gupta (2011). *Heavy Metals and Living Systems : An Overview*. *Indian Journal of Pharmatology* Vol. 43, 246-253.
- Slade, Philip E. (1998). *Handbook of Fiber Finish Technology*. New York : Marcel Dekker.
- Smidrkal, J., R. Cervenkova, and V. Filip (2004). *Two-stage Synthesis of Sorbitan Esters, and Physical Properties of The Products*. *European Journal of Lipid Science and Technology* Vol. 106, 851-855.
- Smith, Janice G. (2011). *Organic Chemistry Third Edition*. New York: McGraw-Hill.
- Somasundaran, P. (2006). *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* (2nd ed.). New York : CRC Press.

- Stockburger, George J. (1981). *Process for Preparing Sorbitan Esters*. US Patent 4,297,290.
- Sullivan, Randy (2012). *Zinc Zomplex Ion Formation*. [online] Available at : <http://chemdemos.uoregon.edu/demos/Zinc-Complex-Ion-Formation> (Accessed June 6, 2017).
- The United State Pharmacopeial Convention (2010). *Sorbitol Sorbitan Solution*. [online] Available at : [http://www.usp.org/sites/default/files/usp\\_pdf/EN/USPNF/sorbitolSorbitanSolution.pdf](http://www.usp.org/sites/default/files/usp_pdf/EN/USPNF/sorbitolSorbitanSolution.pdf) (Accessed April 18, 2017).
- Ullman (2002). *Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition*. Germany : Wiley-VCH.
- Vivi, Sulistyowati (2012). *Pengaruh Konsentrasi Asam Sulfat dan Kecepatan Putar terhadap Adsorpsi Zirkonium Sulfat dalam Resin Penukar Anion menggunakan Continous Annular Chromatography (CAC)*. S1 thesis. Universitas Negeri Yogyakarta, Yogyakarta, Indonesia.
- Wang Yun-yan, Chai Li-yuan, Chang Hao, Peng Xiao-yu, and Shu Yu-de (2008). *Equilibrium of Hydroxyl Complex Ions in  $Pb^{2+}$ - $H_2O$  System*. Trans. Nonferrous Met. Soc. China Vol. 19, 458-462.
- Ward, C. Herb, Donald F. Lowe, Karen L. Duston, and Carroll L. Oubre (2000). *Remediation of Firing Range Impact Berms*. New York : CRC Press.
- Welz, Bernhard, and Michael Sperling (1999). *Atomic Absorption Spectrometry* (3rd ed.). Weinheim : Wiley-VCH.
- Yabushita, M., H. Kobayashi, A. Shrotri, K. Hara, S. Ito, and A. Fukuoka (2015). *Sulfuric Acid-Catalyzed Dehydration of Sorbitol: Mechanistic Study on Preferential Formation of 1,4-Sorbitan*. Bulletin of the Chemical Society of Japan vol. 88 no. 7, 996-1002.
- Yabushita, Mizuho (2016). *A Study on Catalytic Conversion of Non-Food Biomass into Chemicals*. Hokkaido University, Sapporo : Springer.
- Yamaguchi, A., N. Hiyoshi, O. Sato, and M. Shirai (2011). *Sorbitol Dehydration in High Temperature Liquid Water*. Green Chemistry Vol. 13, 873-881.
- Yu, Hwa-Yeal, Bu-Hyun Moon, and Chang-Sik Ju (2008). *Synthesis of Highly Pure 1,4-Sorbitan for Preparation of Anti-Fogging Agent*. Journal of The Environmental Sciences Vol 17, 351-357.

## LAMPIRAN

Lampiran 1. Bagan Alur Penelitian





## Lampiran 2. Pembuatan Larutan

## 1. Pembuatan Larutan NaOH 5 M

- a. Menimbang tepat 20 g NaOH pelet pada botol timbang;
- b. Melarutkan NaOH dengan aquades, memindahkan secara kuantitatif ke dalam labu ukur 100 mL;
- c. Mengencerkan sampai batas dengan aquades.

## 2. Pembuatan Larutan Jenuh Sorbitan Stearat

- a. Menimbang 1,25 g Sorbitan Stearat/Span 60, dilarutkan dalam 25 mL etanol;
- b. Campuran diaduk dengan pengaduk magnet pada suhu 45°C selama 60 menit;
- c. Campuran disaring dengan kertas saring, filtrat yang didapatkan adalah larutan jenuh sorbitan stearat;
- d. Sebelum penggunaan, larutan jenuh dipanaskan terlebih dahulu pada suhu 45°C selama 30 menit.

3. Pembuatan Larutan Standar  $Zn^{2+}$  1000 ppm

- a. Menimbang dengan tepat 0,1 g serbuk Zn dalam erlenmeyer 100 mL;
- b. Memanaskan erlenmeyer pada *hotplate* dengan suhu 250°C, menambahkan 10 mL  $HNO_3$  pekat, tunggu sampai padatan larut dan volume  $HNO_3$  berkurang setengahnya;
- c. Memindahkan larutan secara kuantitatif ke dalam labu ukur 100 mL, mengencerkan sampai tanda batas dengan aqua dm.

4. Pembuatan Larutan Standar  $Pb^{2+}$  1000 ppm

- a. Menimbang secara tepat 0,1598 g  $Pb(NO_3)_2$  dengan botol timbang, melarutkan dengan aqua dm hingga larut;
- b. Memindahkan larutan secara kuantitatif ke dalam labu ukur 100 mL, mengencerkan sampai tanda batas dengan aqua dm.

## 5. Pembuatan Larutan KOH 0,1 N

- a. Menimbang tepat 1,4 g KOH pelet pada botol timbang;
- b. Melarutkan padatan dengan etanol, memindahkan secara kuantitatif ke dalam labu ukur 250 mL;
- c. Mengencerkan sampai batas dengan etanol.

## Lampiran 3. Preparasi Metode Job

1. Pembuatan Larutan  $Zn^{2+}$  0,01 M
  - a. Menimbang dengan tepat 0,0654 g serbuk Zn dalam erlenmeyer 100 mL;
  - b. Memanaskan erlenmeyer pada hotplate dengan suhu  $250^{\circ}C$ , menambahkan 10 mL  $HNO_3$  pekat, tunggu sampai padatan larut dan volume  $HNO_3$  berkurang setengahnya;
  - c. Memindahkan larutan secara kuantitatif ke dalam labu ukur 100 mL, mengencerkan sampai tanda batas dengan etanol.
2. Pembuatan Larutan  $Pb^{2+}$  0,01 M
  - a. Menimbang secara tepat 0,3312 g  $Pb(NO_3)_2$  dengan botol timbang, melarutkan dengan etanol hingga larut;
  - b. Memindahkan larutan secara kuantitatif kedalam labu ukur 100 mL, mengencerkan sampai tanda batas dengan etanol.
3. Pembuatan Larutan Span 60 0,01 M
  - a. Menimbang secara tepat 0,4383 g Span 60 dengan botol timbang, melarutkan dengan etanol hingga larut pada suhu  $45^{\circ}C$  menggunakan *hotplate*;
  - b. Memindahkan larutan secara kuantitatif kedalam labu ukur 100 mL, mengencerkan sampai tanda batas dengan etanol hangat.
4. Pembuatan Larutan Span 80 0,01 M
  - a. Menimbang secara tepat 0,4360 g Span 80 dengan botol timbang, melarutkan dengan etanol hingga larut pada suhu  $45^{\circ}C$  menggunakan *hotplate*;
  - b. Memindahkan larutan secara kuantitatif kedalam labu ukur 100 mL, mengencerkan sampai tanda batas dengan etanol hangat.

## Lampiran 4. Pembuatan Deret Standar Ion Logam

1. Pembuatan Deret Standar  $Zn^{2+}$ 

- a. Membuat larutan 100 ppm dari larutan induk 1000 ppm  $Zn^{2+}$  dengan mengencerkan 1 mL  $Zn^{2+}$  1000 ppm dalam labu ukur 10 mL dengan aqua dm;
- b. Membuat larutan 15 ppm dari larutan 100 ppm  $Zn^{2+}$  dengan mengencerkan 1,5 mL  $Zn^{2+}$  100 ppm dalam labu ukur 10 mL dengan aqua dm;
- c. Membuat larutan standar 0,12; 0,3; 0,6; 0,9; 1,2; dan 1,5 ppm dengan mengencerkan sebanyak 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; dan 2,5 mL larutan  $Zn^{2+}$  15 ppm dalam labu ukur 25 mL dengan aqua dm.

2. Pembuatan Deret Standar  $Pb^{2+}$ 

- a. Membuat larutan 100 ppm dari larutan induk 1000 ppm  $Pb^{2+}$  dengan mengencerkan 2,5 mL  $Pb^{2+}$  1000 ppm dalam labu ukur 25 mL dengan aqua dm;
- b. Membuat larutan standar 1, 6, 12, 18, 24, dan 30 ppm dengan mengencerkan sebanyak 0,25; 1,5; 3; 4,5; 6; dan 7,5 mL larutan  $Pb^{2+}$  100 ppm dalam labu ukur 25 mL dengan aqua dm.

## Lampiran 5. Perhitungan Mol Sintesis Sorbitan Ester

Perhitungan mol mengikuti perbandingan mol sintesis sebagai berikut :

1 mol Sorbitol : 1,1 mol Asam Lemak : 6,5 mmol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 25 mmol NaOH

1. Pemekatan 100 mL sorbitol teknis 70% :

$$\begin{aligned} n_{\text{sorbitol}} &= \frac{V_{\text{sorbitol}} \times \rho_{\text{sorbitol}}}{mr_{\text{sorbitol}}} \times \text{kadar sorbitol} \\ &= \frac{100 \text{ ml} \times 1,49 \text{ g/ml}}{182,17 \text{ g/mol}} \times 70\% = 0,5725 \text{ mol} \end{aligned}$$

2. Dehidrasi sorbitol dengan asam sulfat 98% :

$$\begin{aligned} n_{\text{asam sulfat}} &= \frac{6,5 \text{ mmol sorbitan}}{1 \text{ mol sorbitol}} \times n_{\text{sorbitol}} \\ &= \frac{6,5 \text{ mmol}}{1000 \text{ mmol}} \times 0,5725 \text{ mol} = 0,0037 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{\text{asam sulfat}} &= \frac{n_{\text{asam sulfat}} \times mr_{\text{asam sulfat}}}{\rho_{\text{asam sulfat}}} \\ &= \frac{0,0037 \text{ mol} \times 98,079 \text{ g/mol}}{1,84 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \times 98\%} = 0,202 \text{ ml} \end{aligned}$$

3. Mol 20 mL sorbitan untuk esterifikasi

$$\begin{aligned} V_{\text{sintesis}} &= \frac{n_{\text{sorbitol}} \times mr_{\text{sorbitan}}}{\rho_{\text{sorbitan}}} = \frac{0,5725 \text{ mol} \times 164,16 \text{ g/mol}}{1,6 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} \\ &= 58,743 \text{ ml} \end{aligned}$$

$$n_{\text{sorbitan}} = \frac{V_{\text{sorbitan}} \times n_{\text{sorbitol}}}{V_{\text{sintesis}}} = \frac{20 \text{ ml} \times 0,5725 \text{ mol}}{58,743 \text{ ml}} = 0,1949 \text{ mol}$$

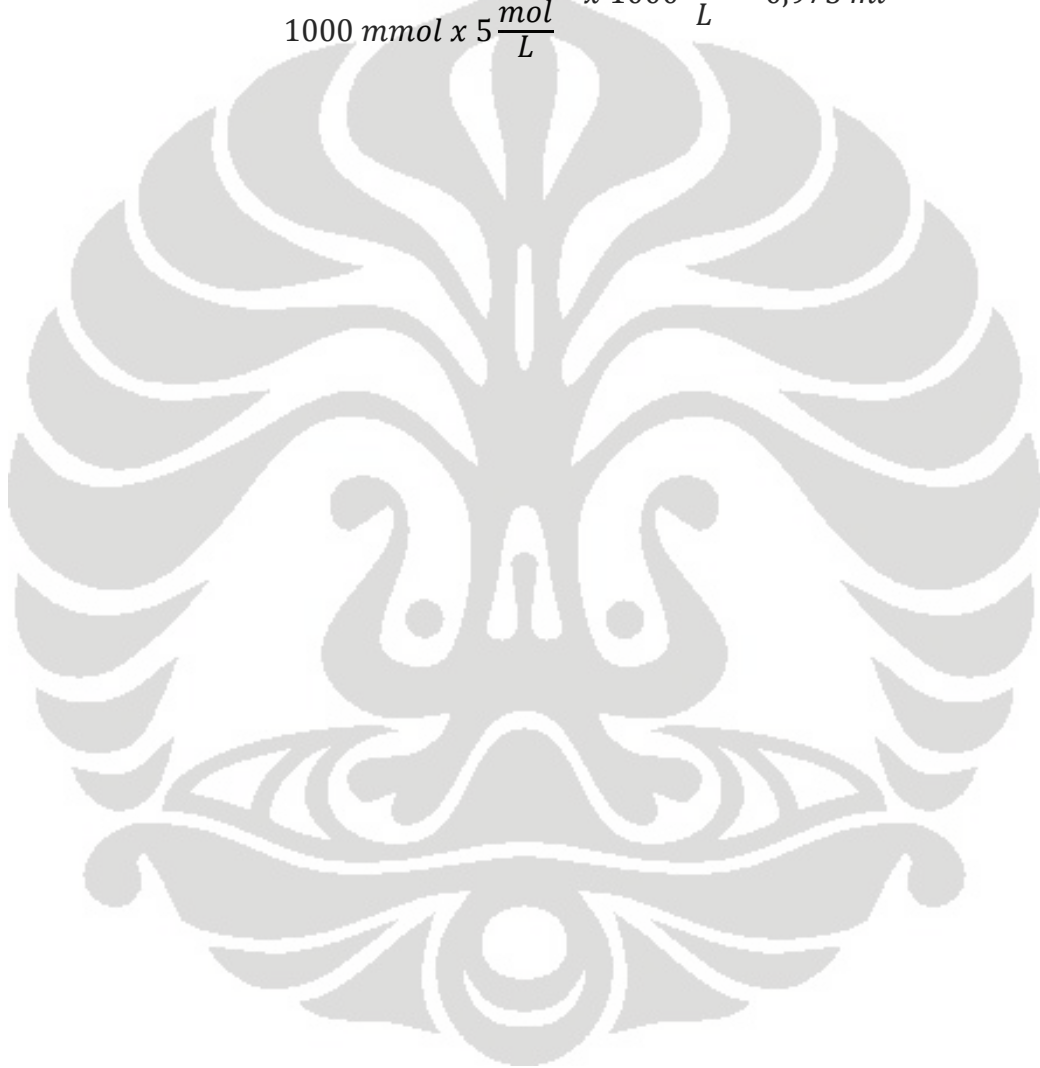
4. Esterifikasi dengan asam lemak dan sorbitan

$$\begin{aligned} m_{\text{asam stearat}} &= \frac{1,1 \times n_{\text{sorbitan}} \times mr_{\text{asam stearat}}}{\text{kadar asam stearat}} \\ &= \frac{1,1 \times 0,1949 \text{ mol} \times 284,484 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{90\%} = 67,78 \text{ g} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
 \text{Vasam oleat} &= \frac{1,1 \times n \text{ sorbitan} \times \text{mr asam oleat}}{\rho \text{ asam oleat} \times \text{kadar asam oleat}} \\
 &= \frac{1,1 \times 0,1949 \text{ mol} \times 282,261 \text{ g/mol}}{0,895 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \times 90\%} = 75,138 \text{ ml}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 V_{\text{NaOH } 5 \text{ M}} &= \frac{2,5 \text{ mmol} \times n \text{ sorbitan}}{1 \text{ mol} \times M \text{ NaOH}} \times 1000 \frac{\text{ml}}{\text{L}} \\
 &= \frac{2,5 \text{ mmol} \times 0,1949 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol} \times 5 \frac{\text{mol}}{\text{L}}} \times 1000 \frac{\text{ml}}{\text{L}} = 0,975 \text{ ml}
 \end{aligned}$$



## Lampiran 6. Data Penentuan Angka Asam Sorbitan Ester

## 1. Penentuan Angka Asam Sorbitan Stearat

Kode Sampel	Waktu (Jam)	V KOH (mL)	Vrata-rata (mL)	Angka Asam	Kadar Asam Lemak Bebas (%)
1.1	1	6,4	6,25	175,31	88,90
1.2		6,1			
2.1	2	4,2	4,25	119,21	60,45
2.2		4,3			
3.1	3	2,7	2,85	79,94	40,54
3.2		3			
4.1	4	2,3	2,15	60,31	30,58
4.2		2			
5.1	6	1,1	1,05	29,45	14,94
5.2		1			
STD.1		0,4	0,45	12,62	6,4
STD.2		0,5			

## 2. Penentuan Angka Asam Sorbitan Oleat

Kode Sampel	Waktu (Jam)	V KOH (mL)	Vrata-rata (mL)	Angka Asam	Kadar Asam Lemak Bebas (%)
1.1	1	6,7	6,85	192,14	96,74
1.2		7			
2.1	2	4,6	4,55	127,63	64,26
2.2		4,5			
3.1	3	3,3	3,25	91,16	45,90
3.2		3,2			
4.1	4	2,6	2,65	74,33	37,43
4.2		2,7			
5.1	6	2,4	2,35	65,92	33,19
5.2		2,3			
STD.1		0,3	0,3	8,42	4,24
STD.2		0,3			

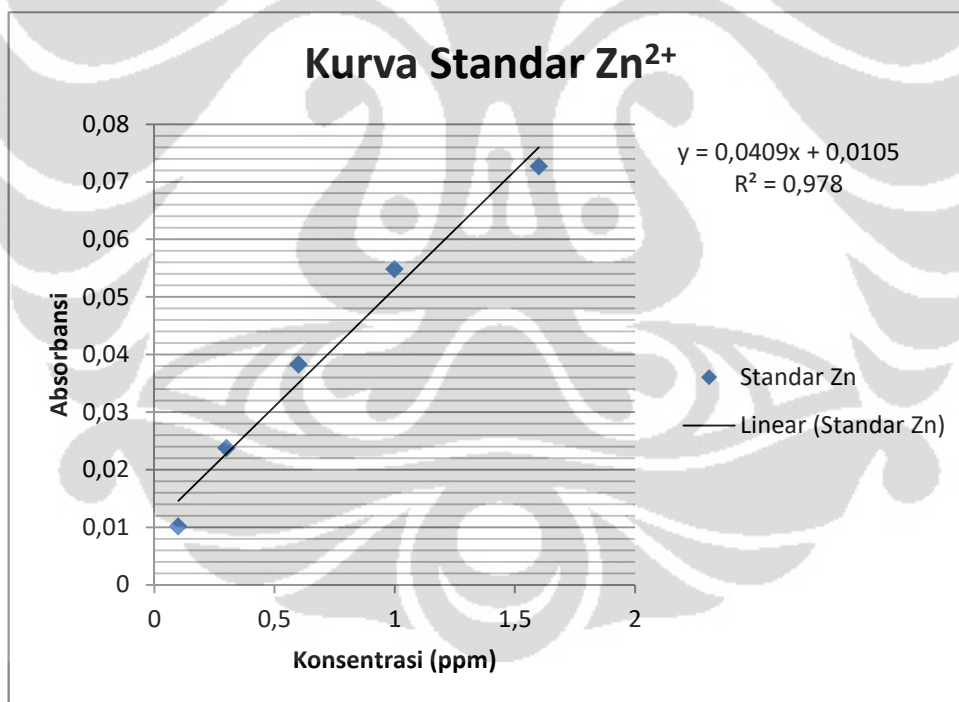
$$\text{Kadar Asam Lemak Bebas} = \frac{Mr_{\text{asam lemak}} \times \text{Angka Asam}}{1000 \times 56,1} \times 100\%$$

## Lampiran 7. Data Uji Pendahuluan

1. Uji Pendahuluan terhadap Ion  $Zn^{2+}$ 

Kode Sampel	Konsentrasi (ppm)	Konsentrasi Aktual (ppm)	Absorbansi
Std	0,1	-0,0078	0,0102
Std	0,3	0,3246	0,0238
Std	0,6	0,6789	0,0383
Std	1	1,0846	0,0549
Std	1,6	1,5196	0,0727
Kontrol		0,6887	0,0387
Sorbitan Stearat		0,283	0,0221
Sorbitan Oleat		0,2317	0,02
Span 80		0,3539	0,025

$$\text{Faktor Pengenceran} = \frac{1000 \text{ ppm}}{0,8 \text{ ppm}} = 1250 \times$$

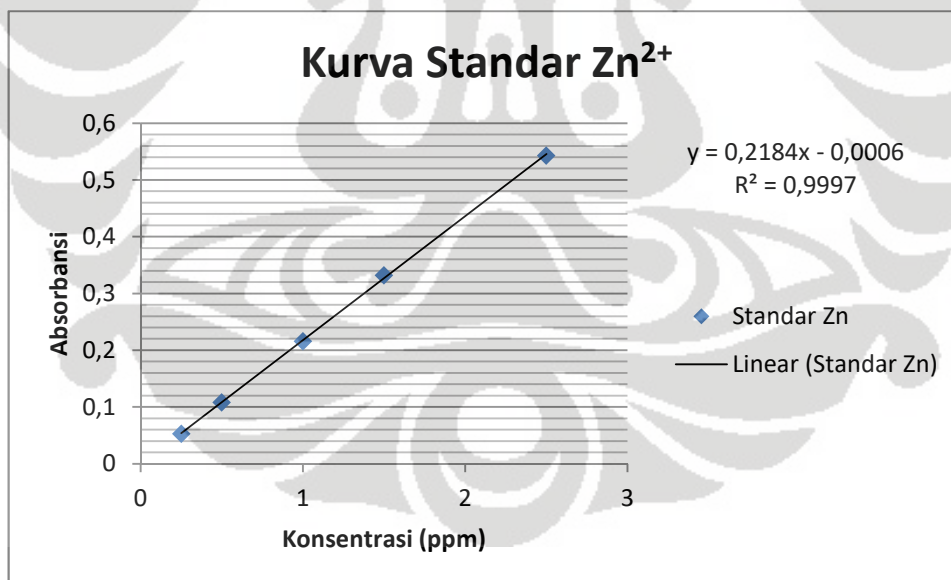


## Lampiran 8. Data Variasi Waktu Kontak

1. Terhadap Ion  $Zn^{2+}$ 

Kode Sampel	Konsentrasi (ppm)	Konsentrasi Aktual (ppm)	Absorbansi
Std	0,25	1,697	0,0532
Std	0,5	4,054	0,1084
Std	1	8,378	0,2159
Std	1,5	12,529	0,3324
Std	2,5	19,271	0,5432
Kontrol		0,926	0,2005
0 s		0,863	0,1869
2 s		0,817	0,1769
5 s		0,85	0,184
10 s		0,938	0,2029
20 s		0,932	0,2018

$$\text{Faktor Pengenceran} = \frac{1000 \text{ ppm}}{0,8 \text{ ppm}} = 1250 x$$

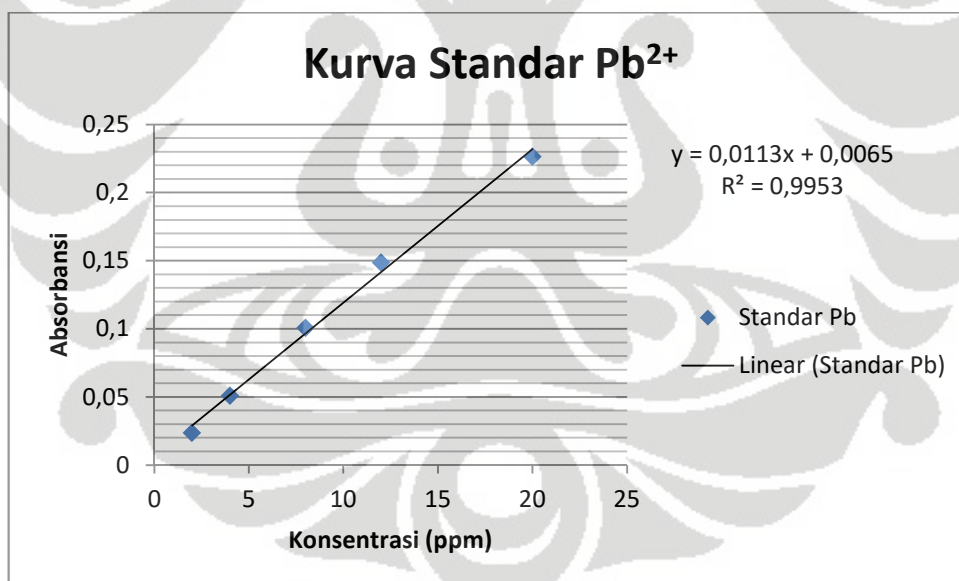




2. Terhadap Ion  $Pb^{2+}$ 

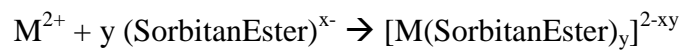
Kode Sampel	Konsentrasi (ppm)	Konsentrasi Aktual (ppm)	Absorbansi
Std	2	1,697	0,0237
Std	4	4,054	0,0509
Std	8	8,378	0,1008
Std	12	12,529	0,1487
Std	20	19,271	0,2265
Kontrol		14,288	0,169
0 s		5,05	0,0624
2 s		6,506	0,0792
5 s		10,956	0,1294
10 s		10,726	0,1279
20 s		7,607	0,0919

$$\text{Faktor Pengenceran} = \frac{1000 \text{ ppm}}{15 \text{ ppm}} = 66,67 \times$$



## Lampiran 9. Data Perhitungan Metode Job

## 1. Penurunan Rumus Metode Job



$$X_{sor} = \frac{n_{sor}}{n_M + n_{sor}} \dots\dots\dots (1)$$

$$y \cdot n_M = n_{sor} \dots\dots\dots (2)$$

$$X_M + X_{sor} = 1 \dots\dots\dots (3)$$

Persamaan (2) pada ruas kiri dan kanan dikali  $(\frac{1}{n_M + n_{sor}})$

$$y \cdot \frac{n_M}{n_M + n_{sor}} = \frac{n_{sor}}{n_M + n_{sor}}$$

Selanjutnya disubstitusi dengan persamaan (1)

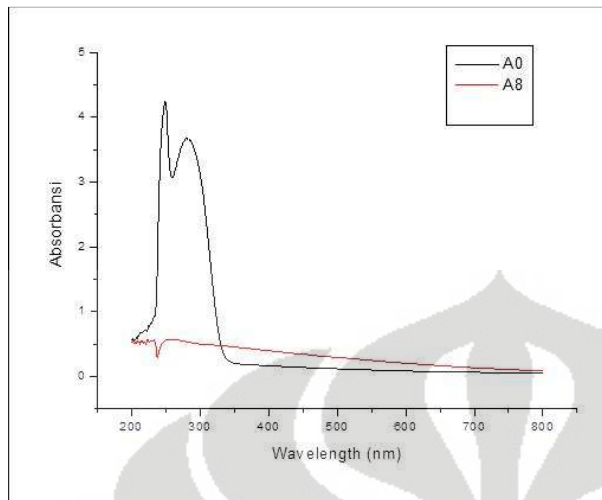
$$y \cdot X_M = X_{sor}$$

Selanjutnya disubstitusi dengan persamaan (3)

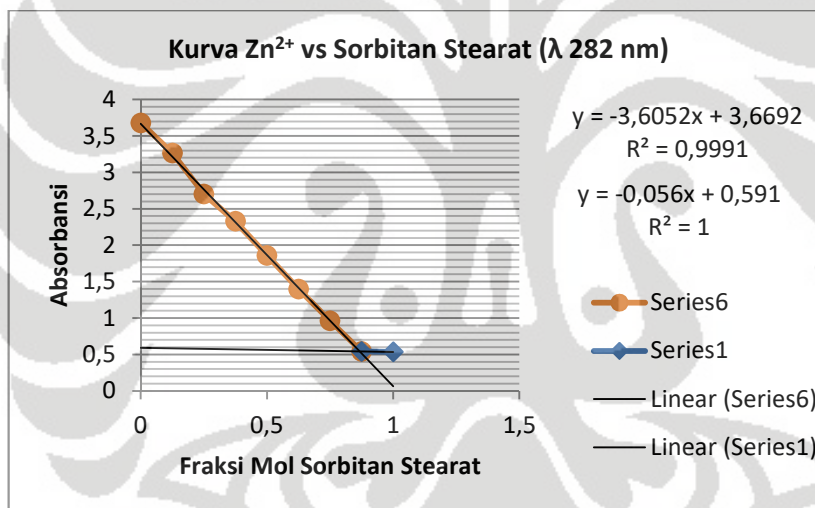
$$y \cdot (1 - X_{sor}) = X_{sor}$$

$$y = \frac{X_{sor}}{1 - X_{sor}} ; y = \text{Bilangan Koordinasi}$$

## 2. $Zn^{2+}$ terhadap Sorbitan Stearat

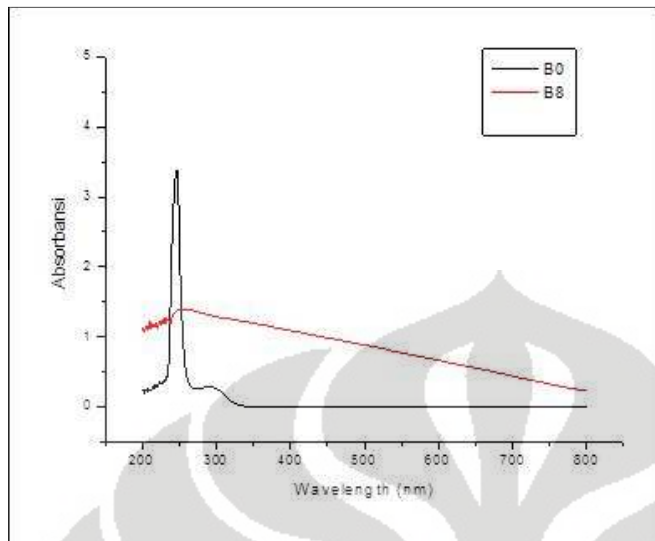


A0 :  $Zn^{2+}$ ; A8 : Sorbitan Stearat;  $\lambda_{max}$  : 282 nm

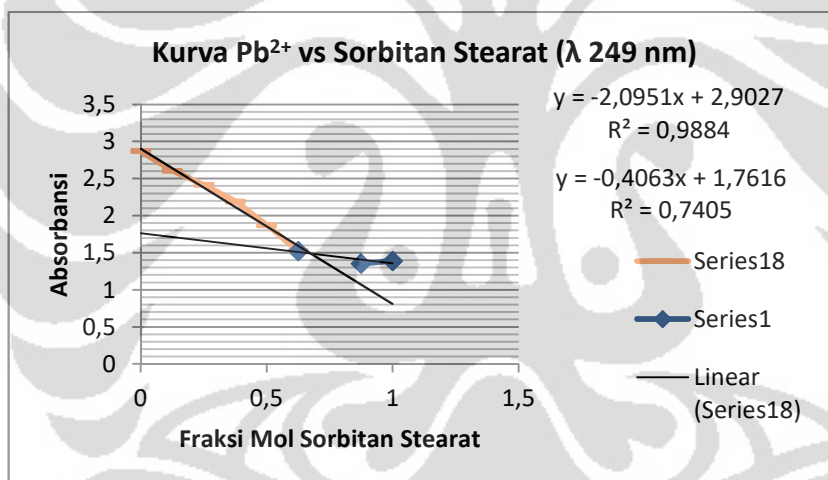


y	-3,6052	x	3,6692
y	-0,056	x	0,591
0	-3,5492	x	3,0782
x	0,8673		
Bilangan Koordinasi	6		$\frac{0,8673}{1 - 0,8673}$

### 3. $\text{Pb}^{2+}$ terhadap Sorbitan Stearat

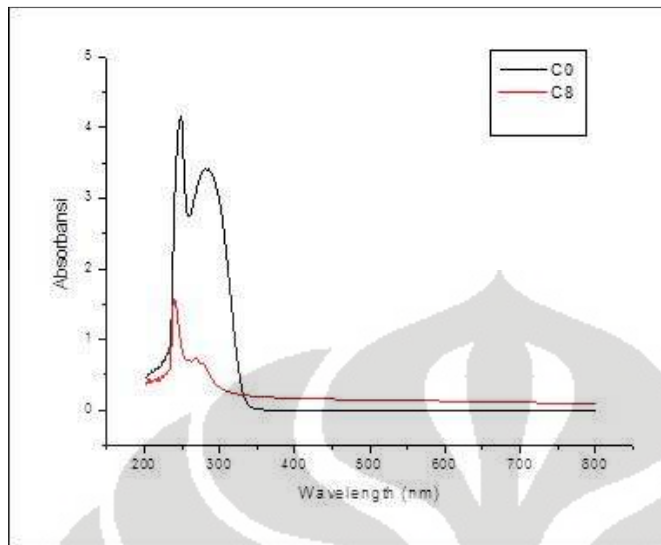


A0 :  $\text{Pb}^{2+}$ ; A8 : Sorbitan Stearat;  $\lambda_{\text{max}}$  : 249 nm

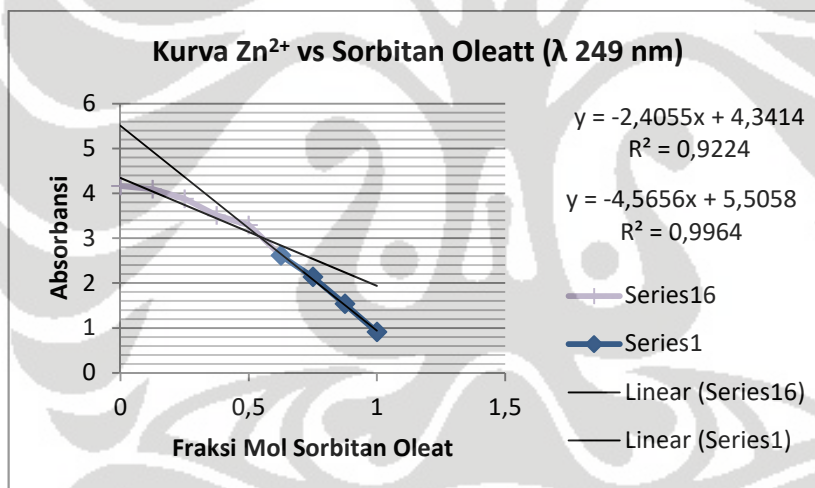


y	-2,0951	x	2,9027
y	-0,4063	x	1,7616
0	-1,6888	x	1,1411
x	0,6757		
Bilangan Koordinasi	2		$\frac{0,68}{1 - 0,68}$

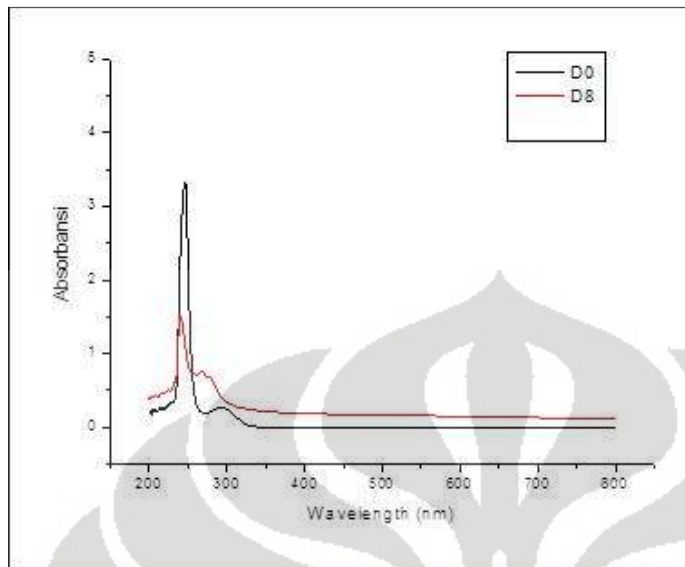


4.  $Zn^{2+}$  terhadap Sorbitan Oleat

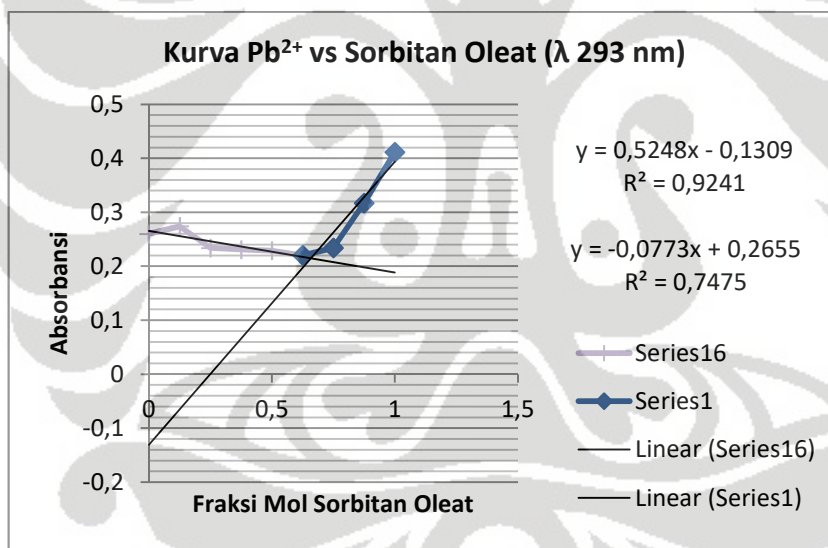
A0 :  $Zn^{2+}$ ; A8 : Sorbitan Oleat;  $\lambda_{max}$  : 249 nm



y	-2,4055	x	4,3414
y	-4,5656	x	5,5058
0	2,1601	x	-1,1644
x	0,5390		
Bilangan Koordinasi	1		$\frac{0,54}{1 - 0,54}$

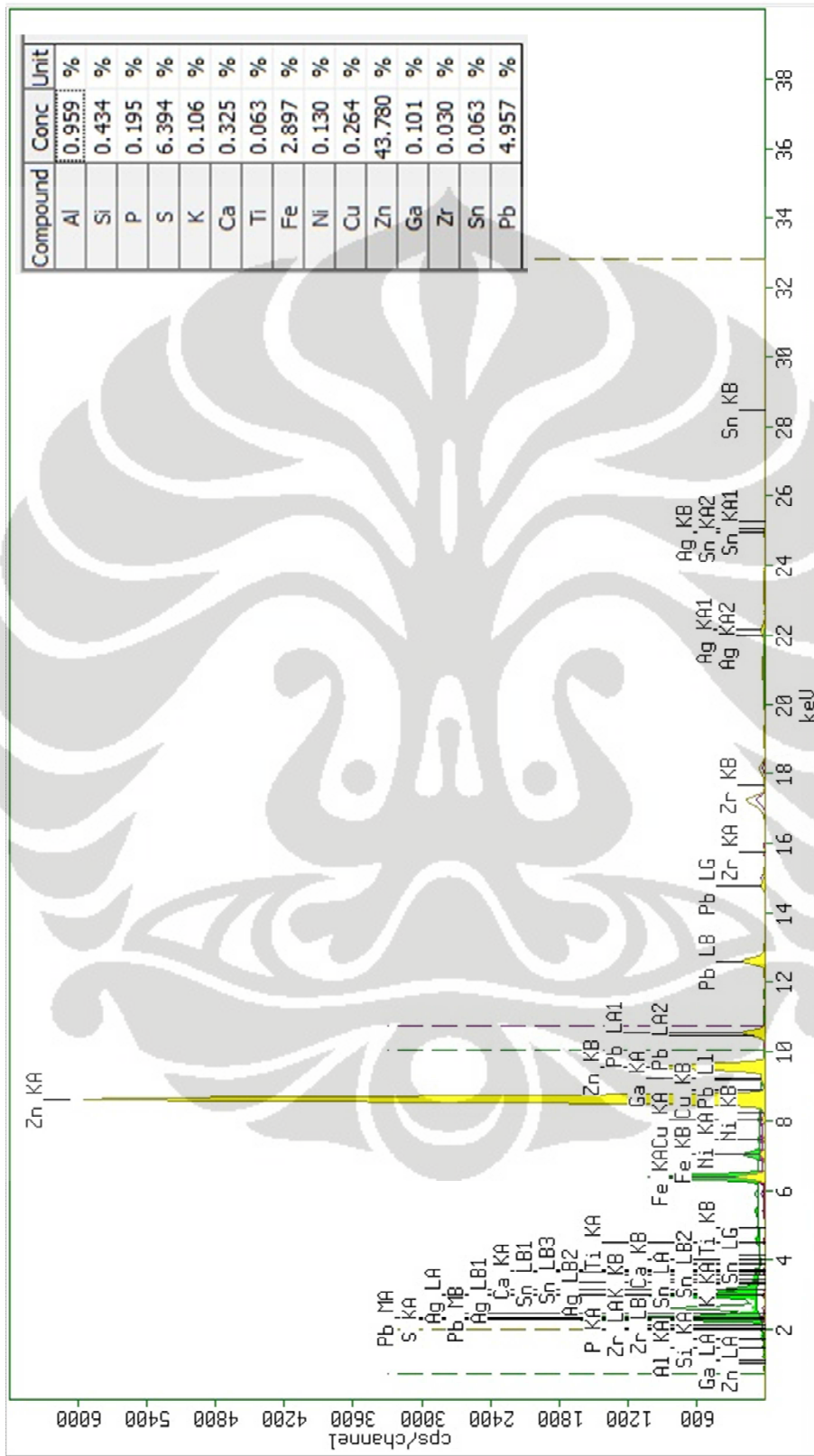
5.  $Pb^{2+}$  terhadap Sorbitan Oleat

A0 :  $Pb^{2+}$ ; A8 : Sorbitan Oleat;  $\lambda_{max}$  : 293 nm



y	0,5248	x	-0,1309
y	-0,0773	x	0,2655
0	0,6021	x	-0,3964
x	0,6584		
Bilangan Koordinasi	2		$\frac{0,66}{1 - 0,66}$

Lampiran 10. Karakterisasi XRF Sludge Tegal

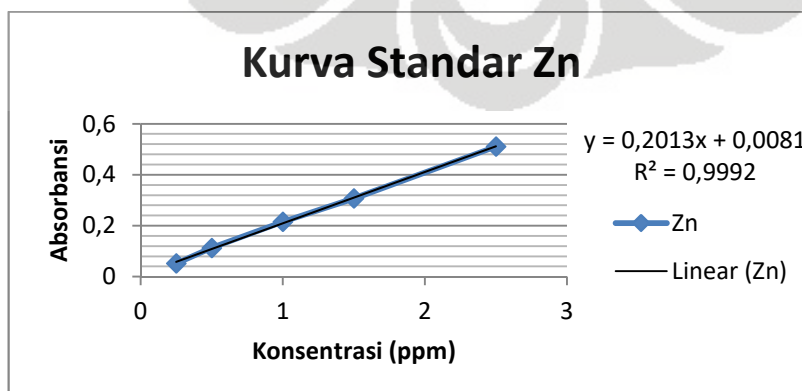


## Lampiran 11. Data Variasi pH Larutan Sludge

1. Terhadap Ion  $Zn^{2+}$ 

Kode Sampel	Konsentrasi (ppm)	Konsentrasi Aktual (ppm)	Absorbansi
Std	0,25	0,231	0,0521
Std	0,5	0,533	0,1131
Std	1	1,036	0,2152
Std	1,5	1,492	0,3069
Std	2,5	2,5	0,5108
	pH		
Kontrol	0	1,163	0,2402
	1	1,086	0,2208
	2	0,759	0,203965
	6	0,214	0,0487
	9	0	0,0013
Span 60	0	0,831	0,1733
	1	0,75	0,1569
	2	0,682	0,1433
	6	0,145	0,0346
	9	-0,052	-0,0051
Span 80	0	1,0984	0,2427
	1	0,9794	0,2187
	2	0,7064	0,1695
	6	0,1714	0,0552
	9	-0,0036	-0,0019

$$\text{Faktor Pengenceran} = \frac{8000 \text{ ppm}}{2 \text{ ppm}} = 4000 \times$$

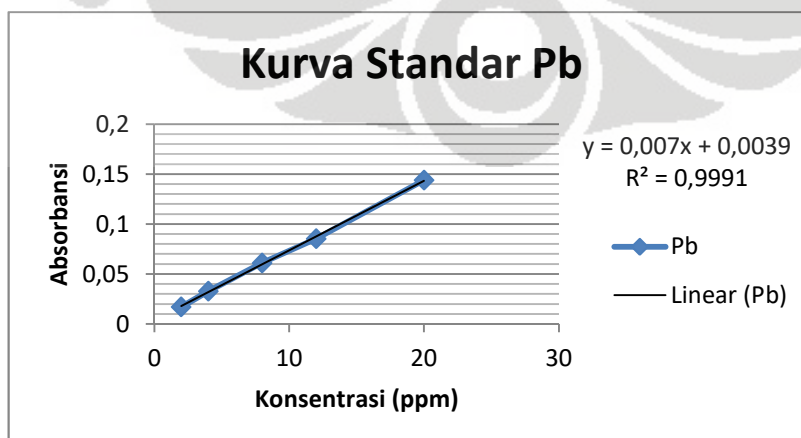




2. Terhadap Ion  $Pb^{2+}$ 

Kode Sampel	Konsentrasi (ppm)	Konsentrasi Aktual (ppm)	Absorbansi
Std	2	2,09	0,017
Std	4	4,316	0,0328
Std	8	8,302	0,0611
Std	12	11,71	0,0853
Std	20	19,964	0,1439
	pH		
Kontrol	0	4,11	0,0327
	1	4,104	0,0313
	2	1,344	0,0117
	6	1,259	0,0111
	9	0,146	0,0032
Span 60	0	2,574	0,0041
	1	2,301	0,0185
	2	0,597	0,0064
	6	0,555	0,0061
	9	0,076	0,0027
Span 80	0	3,394	0,0277
	1	3,259	0,0253
	2	1,203	0,0107
	6	1,358	0,0118
	9	0,541	0,006

$$\text{Faktor Pengenceran} = \frac{1000 \text{ ppm}}{20 \text{ ppm}} = 50 \times$$

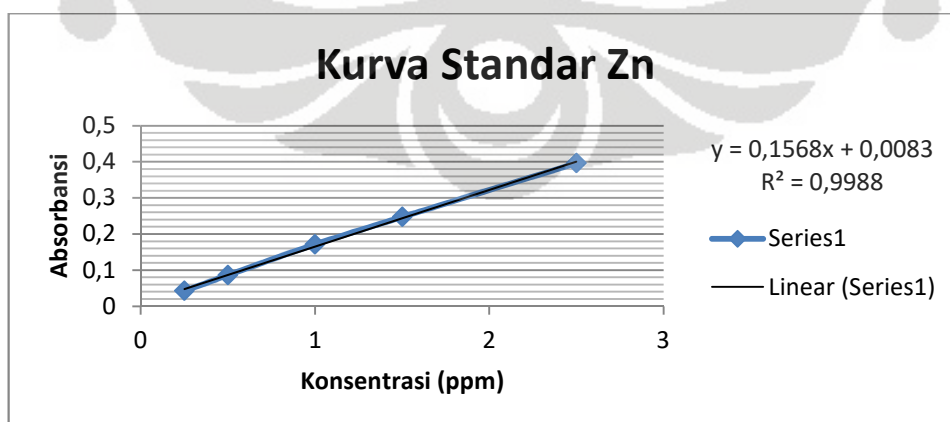


## Lampiran 12. Data Aplikasi Sorbitan Ester

1. Terhadap Ion  $Zn^{2+}$ 

Kode Sampel	Konsentrasi (ppm)	Konsentrasi Aktual (ppm)	Absorbansi
Std	0,25	0,236	0,0422
Std	0,5	0,512	0,0861
Std	1	1,048	0,1713
Std	1,5	1,525	0,2471
Std	2,5	2,464	0,3962
	Volume (mL)		
Kontrol		0,704	0,1166
Sorbitan Stearat	2	0,489	0,0824
	5	0,553	0,0925
	10	0,628	0,1045
	15	0,842	0,1385
Sorbitan Oleat	2	0,627	0,1044
	5	0,644	0,107
	10	0,704	0,1166
	15	0,724	0,1197
Span 80	2	0,622	0,1035
	5	0,628	0,1045
	10	0,652	0,1083
	15	0,797	0,1314

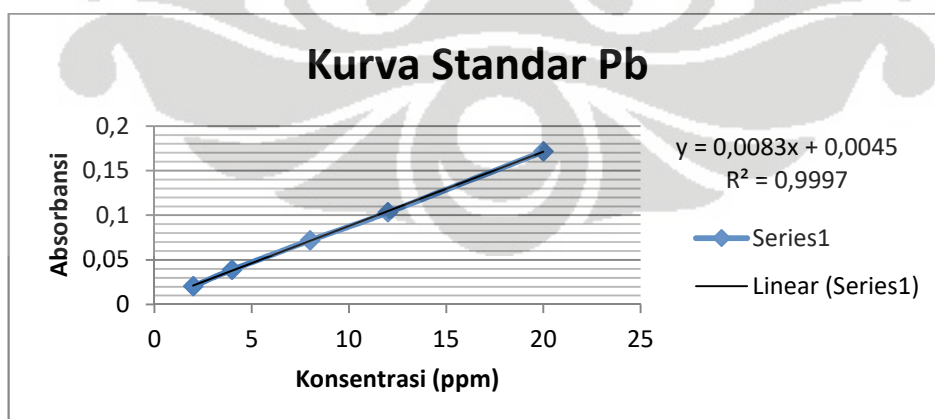
$$\text{Faktor Pengenceran} = \frac{8000 \text{ ppm}}{1,28 \text{ ppm}} = 6250 x$$



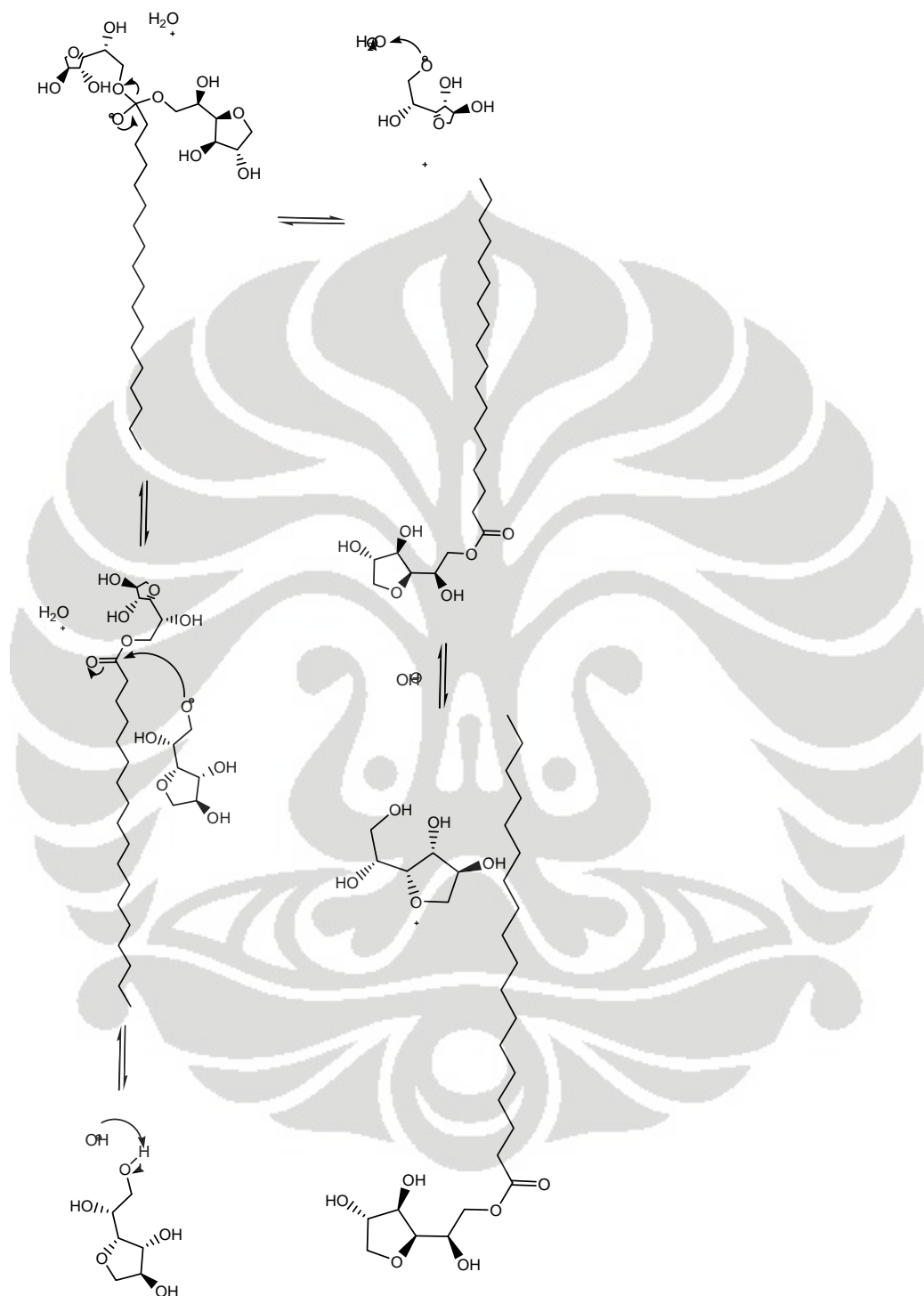
2. Terhadap Ion Pb<sup>2+</sup>

Kode Sampel	Konsentrasi (ppm)	Konsentrasi Aktual (ppm)	Absorbansi
Std	2	2,11	0,0205
Std	4	4,257	0,0388
Std	8	8,116	0,0717
Std	12	11,8	0,1031
Std	20	19,824	0,1715
	Volume (mL)		
Kontrol		2,767	0,0261
Sorbitan Stearat	2	1,606	0,162
	5	2,368	0,0227
	10	2,38	0,0228
	15	2,697	0,0255
Sorbitan Oleat	2	2,392	0,0229
	5	2,908	0,0273
	10	2,955	0,0277
	15	3,096	0,0289
Span 80	2	2,814	0,0265
	5	2,884	0,0271
	10	2,92	0,0274
	15	3,002	0,0281

$$\text{Faktor Pengenceran} = \frac{1000 \text{ ppm}}{20 \text{ ppm}} = 50 \times$$

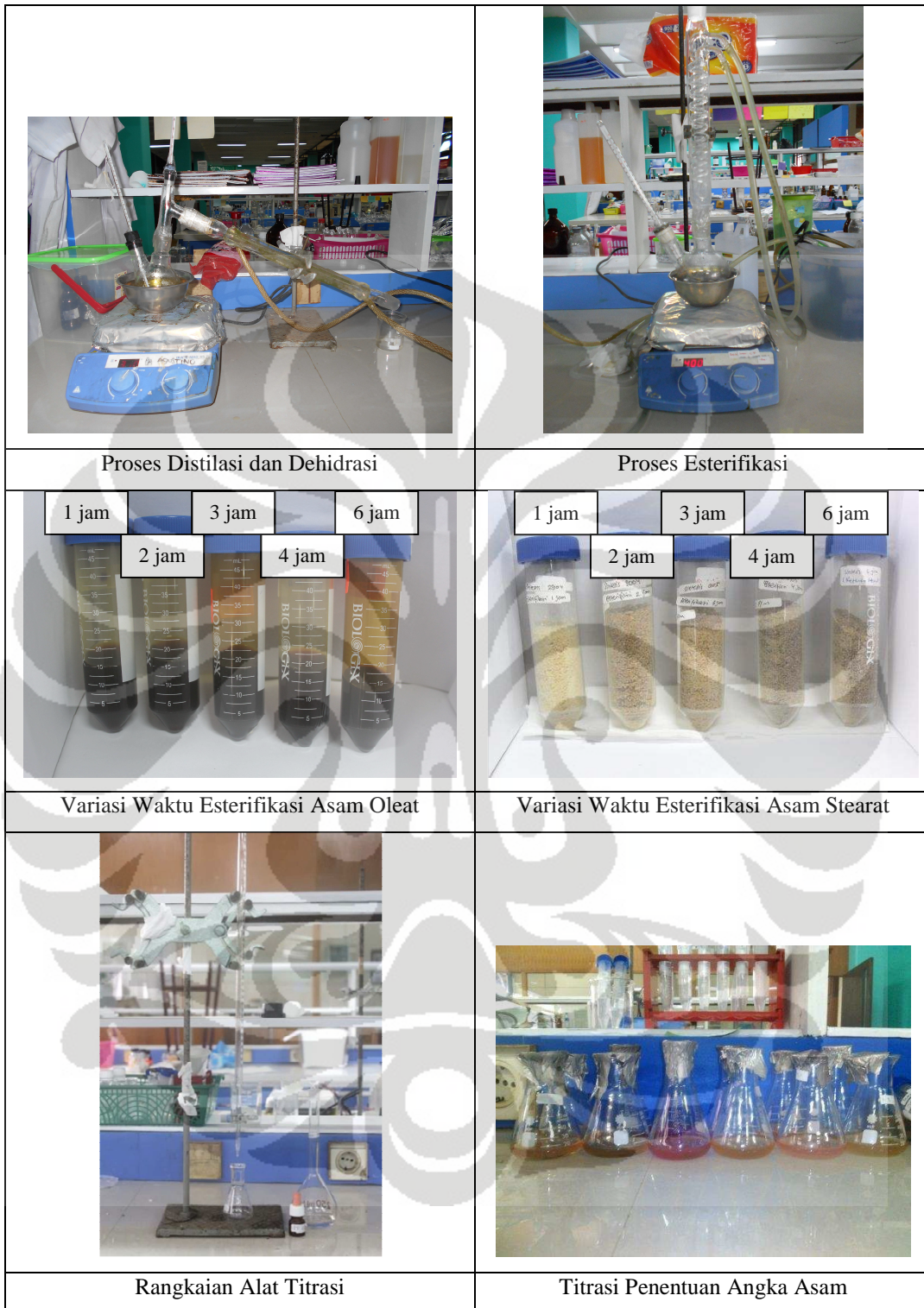


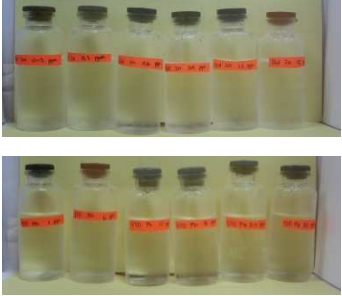
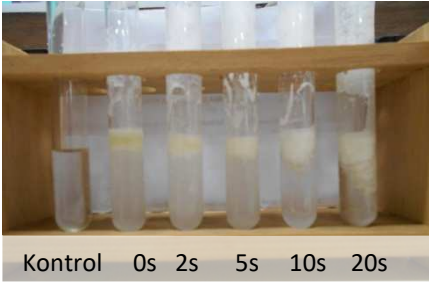

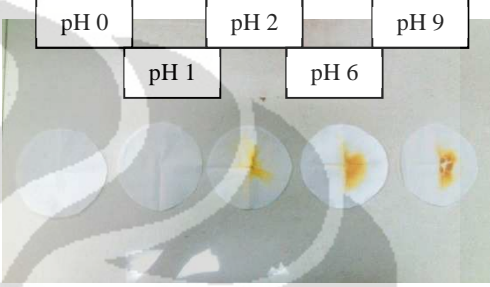

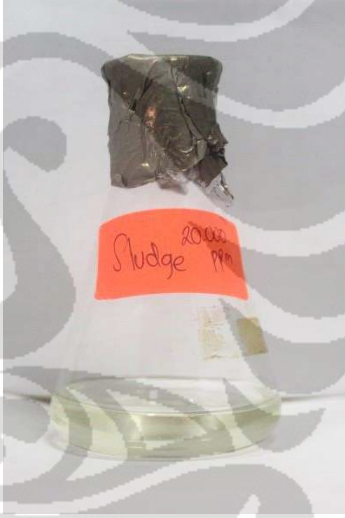


## Lampiran 13. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi





## Lampiran 14. Dokumentasi Penelitian



	 <p>Kontrol 0s 2s 5s 10s 20s</p>
Pembuatan Deret Larutan Standar Logam	Variasi Waktu Kontak
	 <p>pH 0 pH 1 pH 2 pH 6 pH 9</p>
Pembuatan Larutan untuk Metode Job	Hasil Penyaringan Larutan Sludge Variasi pH
	
Proses Destruksi Sampel Sludge	Hasil Destruksi Sampel Sludge
	
Sampel Sludge Tegal	Destruksi Basah dengan Aqua Regia