

## PEMISAHAN Zn MENGGUNAKAN LIGAN ASAM POLI(EUGENOKSI ASETAT) DENGAN METODE EKSTRAKSI CAIR-CAIR

La Harimu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Pendidikan Kimia, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Haluoleo Kampus Baru Anduonohu Kendari Sulawesi Tenggara, Indonesia.

[\\*harim\\_l@yahoo.co.id](mailto:*harim_l@yahoo.co.id)

Diterima 5 April 2011/Disetujui 5 Juni 2011

### ABSTRACT

Separation of Zn with poly(eugenoxycetic acid) with liquid-liquid extraction have been conducted in four step that were determination of the optimum pH, determine optimum ligand volume, determine optimum extraction time, and determine optimum Zn concentration. The concentration of Zn in water phase was determined using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). %E is the number that show the effectiveness the extraction process. If the %E is bigger, it show that the extraction process is effective, and vice versa. The optimum condition for ion separation was occurred at pH 6, the carrier volume was optimum at 5 mL ( $1 \times 10^{-3}$  M), the optimum extraction time was 24 hours and the concentration range of metals ion accurately extracted was  $1 \times 10^{-4}$  -  $5 \times 10^{-4}$  M with %E was 97.71%.

**Keywords:** *poly(eugenoxycetic acid), pH, extraction time, metal concentration, solvent extraction*

### ABSTRAK

Pemisahan Zn menggunakan asam poli(eugenil oksiasetat) secara ekstraksi cair-cair dengan mengoptimasi empat parameter yaitu pH, volume ligan optimum, waktu optimum, dan konsentrasi logam Zn optimum. Konsentrasi Zn di fasa air hasil ekstraksi ditentukan dengan Spektroskopi Serapan Atom (AAS). Jumlah persentase ekstraksi (%E) menunjukkan efektivitas proses ekstraksi. %E yang lebih besar menunjukkan bahwa proses ekstraksi lebih efektif dan sebaliknya. Kondisi optimum pemisahan terjadi pada pH 6, volume ligan 5 mL ( $1 \times 10^{-3}$  M), waktu ekstraksi 24 jam, dan rentang konsentrasi ion logam yang terekstraksi adalah  $1 \times 10^{-4}$  –  $5 \times 10^{-4}$  M dengan % E 97,71%.

**Kata kunci:** *asam poli(eugenoksiasetat), pH, waktu ekstrak, konsentrasi logam, pelarut ekstraksi*

### PENDAHULUAN

Penggunaan logam baik logam murni maupun campuran logam pada dekade terakhir ini terus mengalami peningkatan. Untuk mendapatkan logam yang lebih murni dari campuran, maka perlu dilakukan proses pemisahan menggunakan metode yang sesuai. Metode ekstraksi pelarut merupakan salah satu teknik yang sering digunakan dan terus dipelajari serta dikembangkan untuk meningkatkan efisiensi pemisahan dan pemekatan logam pada skala industri (K. Takahiko, dkk. 1998).

Ekstraksi pelarut adalah merupakan salah satu metode pemisahan yang baik dan populer. Keunggulan metode ini disebabkan ekstraksi pelarut mudah pelaksanaannya, sederhana peralatannya, waktu pemisahannya cepat dan dapat dikerjakan baik pada skala mikro maupun makro (Morrison dan Freisher, 1996). Metode ekstraksi pelarut dapat digunakan untuk keperluan preparasi,

pemurnian, pengkayaan, pemisahan maupun untuk analisis pada semua skala kerja (G. Leszek, 2005; Siswanta, 1993). Penerapan untuk skala mikro biasanya dikembangkan pada lembaga-lembaga pendidikan dan penelitian, sedangkan untuk skala makro diaplikasikan pada bidang perindustrian.

Perkembangan terakhir metode pemisahan secara ekstraksi cenderung ke arah peningkatan selektivitas terhadap logam tertentu dengan cara pencarian ligan-ligan baru sebagai ekstraktan melalui sintesis. Ligan-ligan yang disintesis mengarah pada senyawa makromolekul atau polimer.

Ada beberapa hal yang perlu diperhatikan dalam pengembangan ligan. Pertama, pemisahan logam akan lebih menguntungkan bila dilakukan dengan ligan yang bersifat proton terionisasi (proton-ionizable) dibandingkan ligan yang bersifat netral, karena transfer ion logam ke dalam fasa organik tidak memerlukan transfer secara bersamaan dari anion fasa air (G. Leszek, 2005). Selain hal itu pemisahan logam dengan ligan tersebut dapat dilakukan dengan gradien pH fasa air (pemisahan dikontrol pH fasa air). Senyawa 1,2-bis[2-(o-karboksifenoksi) etoksi]-4-t-butilbenzena, merupakan ligan dengan sisi aktif gugus karboksil dilaporkan selektif terhadap timbal (II). Kedua, ligan makromolekular (berbobot molekul besar) akan memiliki lipofilitas yang besar sehingga kelarutannya dalam fasa air sangat rendah, dengan demikian hilangnya ligan selama proses ekstraksi dapat dicegah atau diperkecil. Hayashita dkk, (1994) menyatakan bahwa untuk mencegah hilangnya ligan ke dalam fasa air selama ekstraksi pelarut dan untuk meningkatkan efisiensi ekstraksi pelarut dilakukan dengan cara meningkatkan lipofilitas dari ligan tersebut. Untuk itu sintesis dapat diarahkan pada pembuatan suatu ligan polimer. Ketiga, ligan jenis pengkhelet dilaporkan memiliki selektivitas yang tinggi, khususnya untuk logam-logam golongan transisi (G. Leszek, 2005).

Hal tersebut dilakukan karena ligan dalam proses pemisahan merupakan komponen penting untuk mendapatkan selektivitas dan efisiensi pemisahan dalam ekstraksi pelarut. Dengan demikian sangatlah penting untuk mensintesis ligan dengan gugus aktif tertentu untuk ion-ion logam yang menjadi target dalam proses pemisahan. Pemilihan ligan yang digunakan sangat menentukan keberhasilan proses pemisahan. Ligan yang baik adalah memenuhi kriteria: selektif, mudah dan sederhana pembuatannya; mempunyai kapasitas ekstraksi yang tinggi serta bersifat aman terhadap lingkungan (Geckeler, 2001).

Menurut Hiratani dan Yamaguchi (1990) carrier asiklik lebih menguntungkan daripada carrier makrosiklik dalam hal pelepasan dan penangkapan ion logam. Hal ini disebabkan oleh: 1) Ligan asiklik lebih mudah dibuat daripada ligan makrosiklik sejenis dan variasi strukturnya dapat dengan mudah diubah ke bentuk ligan yang potensial; 2) Ligan asiklik dapat mengalami penataan pseudosiklik sampai terbentuk kompleks dengan kation.

## METODE PENELITIAN

### Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah senyawa poli(eugenoksi asetat) hasil sintesis (Harimu, dkk. 2009), kloroform,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $HNO_3$ , dan  $NaOH$ . Bahan yang digunakan selain pengemban ion hasil sintesis berasal dari Merck. Alat yang digunakan adalah alat-alat gelas untuk sintesis dan eksperimen ekstraksi. Ekstraksi dilakukan dengan mengocok tabung ekstraksi di dalam *shaker* Marius Instrumenten Postbus 7018-3502 KA Utrecht Hollandlaan.

### Prosedur

#### Pembuatan Larutan Stock $Zn 5 \times 10^{-4}$ M dan Pembuatan kurva standard

Sejumlah 6,53 g garam terhidrat  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  dilarutkan menggunakan akuabides ke dalam labu ukur 250 mL. Kemudian diambil 125 mL untuk diencerkan menjadi 250 mL. Selanjutnya diatur

pHnya menjadi 4, dengan menambahkan larutan  $\text{HNO}_3$ . Larutan standar Zn dibuat dengan konsentrasi  $1 \times 10^{-4}$ ,  $2,5 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $7,5 \times 10^{-4}$ , dan  $1,0 \times 10^{-3}$  M. Untuk selanjutnya larutan standar dilakukan AAS untuk pembuatan kurva standar.

### Optimasi pH

Penentuan optimasi pH dilakukan dengan cara memvariasi pH larutan Zn, yaitu pH 3, 4, 5, dan 6. Kemudian sebanyak 10 mL larutan Zn tersebut ditambahkan 10 mL PEA, selanjutnya dishaker selama 20 jam. Setelah itu fasa air dan organik dipisahkan. Selanjutnya fasa air diukur konsentrasi ion logamnya dengan AAS.

### Optimasi volume ligan

Penentuan optimasi volume ligan dilakukan dengan cara memvariasi volume ligan yang ditambahkan ke dalam larutan logam, yaitu 5 mL, 10 mL, 15 mL, dan 20 mL  $\times 10^{-3}$  M. Sebanyak 10 mL larutan Zn pada pH optimum ditambahkan volume ligan pada variasi atas. Kemudian dishaker selama 20 jam, setelah itu fasa air dan fasa organik dipisahkan. Selanjutnya fasa air diukur konsentrasi ion logamnya dengan AAS.

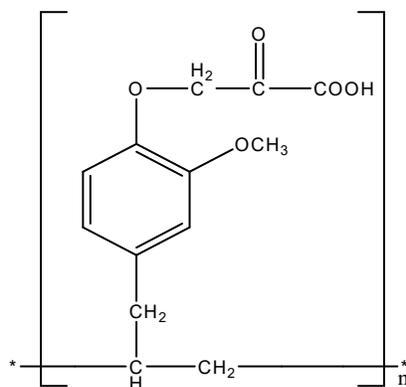
### Optimasi waktu

Penentuan optimasi waktu dilakukan dengan cara memvariasi waktu shaker, yaitu selama 8, 16, dan 24 jam. Sebanyak 10 mL larutan Zn pada pH dan konsentrasi optimum, ditambahkan PEA pada volume optimum. Kemudian dishaker sesuai variasi waktu. Selanjutnya fasa air dan fasa organik dipisahkan. Dan fasa air diukur konsentrasi ion logamnya dengan AAS.

### Optimasi Konsentrasi logam Zn

Penentuan optimasi konsentrasi logam Zn dilakukan dengan cara memvariasi konsentrasi larutan Zn, yaitu  $1 \times 10^{-4}$ ,  $2,5 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $7,5 \times 10^{-5}$ , dan  $1,0 \times 10^{-3}$  M. Kemudian sebanyak 10 mL  $1 \times 10^{-4}$ , larutan Zn pada konsentrasi di atas, pada pH optimum ditambahkan PEA pada volume optimum. Kemudian dishaker selama 24 jam, setelah itu fasa air dan fasa organik dipisahkan. Selanjutnya fasa air diukur konsentrasi ion logamnya dengan AAS.

Struktur senyawa hasil sintesis yang digunakan sebagai ligan untuk memisahkan ion Zn disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur asam poli(eugenoksi asetat) hasil sintesis (Harimu, 2009)

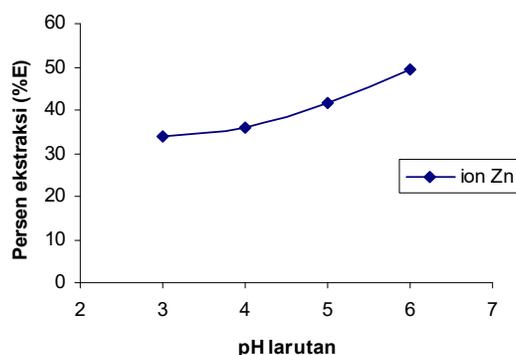
## HASIL PENELITIAN

Aplikasi senyawa asam poli(eugenoksi asetat) sebagai agen pengkhelat dilakukan dengan cara ekstraksi pelarut untuk memisahkan logam Zn dari fasa air ke fasa organik. Dasar penggunaan asam poli(eugenoksi asetat) sebagai agen pengkhelat adalah terbentuknya senyawa kompleks yang terjadi antara ligan asam poli(eugenoksi asetat) dengan logam.

Untuk mengetahui keefektifan senyawa asam poli(eugenoksi asetat) sebagai agen pengkhelat dalam ekstraksi pelarut, maka dilakukan beberapa pengujian terhadap beberapa parameter yaitu: pH, volume ligan yang ditambahkan, waktu ekstraksi dan konsentrasi logam. Pengujian berbagai parameter tersebut dimaksudkan untuk mengetahui kondisi optimum dalam pemisahan logam Zn menggunakan ligan asam poli(eugenoksi asetat).

### Optimasi pH

Hasil analisis persen ekstraksi ion Zn karena pengaruh pH larutan ion logam disajikan pada Gambar 2.

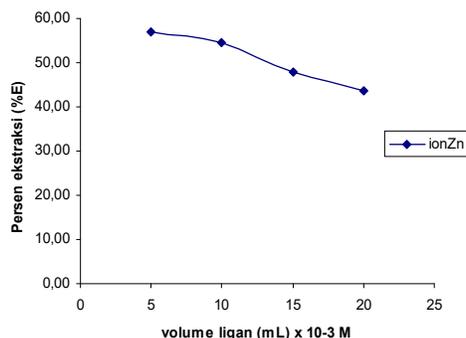


Gambar 2. Grafik penentuan pH optimum

Dari Gambar 2 menunjukkan bahwa ekstraksi ion logam Zn menggunakan ligan asam poli(eugenoksi asetat) berlangsung optimum pada pH 6. Pada pH rendah persen ekstraksi paling kecil. Jika pH larutan rendah di mana jumlah  $H^+$  yang banyak maka ligan permukaan cenderung terprotonasi sehingga kation logam juga berkompetisi dengan  $H^+$  untuk mengikat ligan permukaan. Jika larutan pH tinggi di mana jumlah  $OH^-$  banyak maka ligan permukaan cenderung terdeprotonasi sehingga pada saat yang sama ada kompetisi antara ligan permukaan dengan  $OH^-$  dalam mengikat kation logam (Siswanta, 1993). Selain itu pada pH 6 ion logam Zn berada dalam keadaan ionnya sehingga pembentukan kompleks dengan asam poli(eugenoksi asetat) terjadi maksimal.

### Optimasi volume ligan

Untuk mendapatkan perbandingan konsentrasi ligan dengan konsentrasi ion logam yang diuji secara optimum maka dilakukan optimasi konsentrasi ligan dalam hal ini volume ligan. Hasil persen ekstraksi pada volume ligan yang berbeda pada konsentrasi ion logam Zn yang tetap disajikan pada Gambar 3.

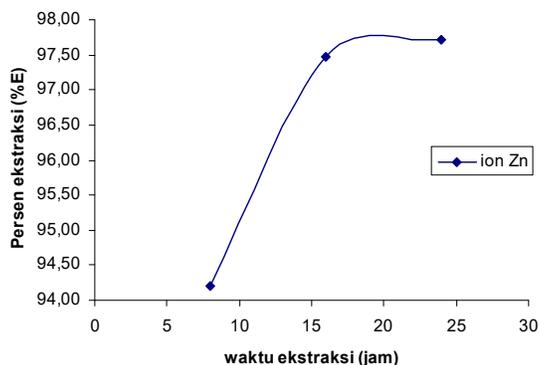


Gambar 3. Grafik penentuan volume ligan optimum

Dari Gambar 3 menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi ligan atau semakin banyak volume ligan maka persen ekstraksi cenderung mengalami penurunan. Atau dengan kata lain semakin tinggi konsentrasi ligan yaitu konsentrasi setelah kondisi optimum maka proses ekstraksi justru tidak efektif. Hal tersebut disebabkan karena pada konsentrasi ligan yang tinggi jumlah gugus aktif yang ada berlebih terhadap ion logam Zn yang ada dalam larutan. Akibatnya gugus aktif tersedia menjadi tidak efektif karena ada kemungkinan terjadi ikatan hidrogen antar gugus OH pada polimer. Sedangkan pada volume  $5 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ M}$  jumlah gugus aktif yang ada menjadi optimal untuk mengikat ion logam Zn sehingga proses pembentukan kompleks juga menjadi optimal.

#### Optimasi waktu ekstraksi

Penentuan waktu ekstraksi dalam pemisahan logam Zn menggunakan ligan asam poli(eugenoksi asetat) dilakukan dengan cara memvariasi waktu penggojokan (waktu *shaker*) pada kondisi pH dan volume ligan optimum. Hasil persen ekstraksi ion logam Zn karena pengaruh waktu ekstraksi disajikan pada Gambar 4.



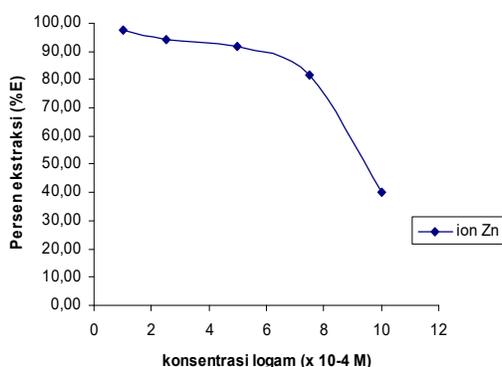
Gambar 4. Grafik penentuan waktu ekstraksi optimum

Dari Gambar 4 menunjukkan bahwa semakin lama waktu ekstraksi maka persen ekstraksi ion logam Zn yang terekstraksi semakin besar. Pada waktu ekstraksi yang relatif singkat (8 jam) persen ekstraksi masih rendah. Hal ini disebabkan karena pada waktu yang singkat kontak antara ligan asam poli(eugenoksi asetat) dengan ion logam Zn masih jarang terjadi sehingga jumlah kompleks yang

terbentuk juga masih relatif kecil. Dengan bertambahnya lama waktu ekstraksi maka jumlah kontak antara ligan asam poli(eugenoksi asetat) dengan ion logam semakin sering terjadi sehingga jumlah kompleks yang terjadi juga semakin banyak (Badmus, dkk. 2007). Akibatnya jumlah persen ekstraksi ion Zn yang diperoleh juga semakin besar. Namun pada waktu ekstraksi yang lebih lama setelah waktu optimum tidak akan menambah jumlah persen ekstraksi. Karena pada saat itu semua gugus aktif dari ligan telah berikatan dengan ion logam Zn.

### Optimasi Konsentrasi Logam

Optimasi konsentrasi ion logam Zn dilakukan pada kondisi pH, volume ligan dan waktu ekstraksi optimum, yaitu pada pH 6, volume ligan  $5 \text{ mL} \times 10^{-3} \text{ M}$  dan waktu ekstraksi 24 jam. Optimasi konsentrasi ion logam bertujuan untuk menentukan pada rentang konsentrasi berapa ligan yang digunakan masih mengekstraksi ion logam dalam larutan dengan baik. Hasil persen ekstraksi ion logam Zn pada konsentrasi berbeda disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik penentuan konsentrasi logam optimum

Dari Gambar 5 menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi ion logam Zn pada konsentrasi ligan yang tetap persen ekstraksi semakin berkurang. Hal ini disebabkan karena pada konsentrasi ion logam Zn yang bertambah sedangkan jumlah gugus aktif dari asam poli(eugenoksi asetat) yang digunakan untuk membentuk kompleks tetap maka tidak semua logam yang ada dapat membentuk kompleks. sehingga persen ekstraksi yang dihasilkan tetap bahkan cenderung menurun. Hal ini disebabkan karena dengan bertambahnya konsentrasi ion logam dalam larutan maka viskositas larutan menjadi bertambah sehingga aktivitas ion logam menjadi menurun (P. Beata, dkk.2005). Akibatnya proses pembentukan kompleks ion logam Zn dengan gugus aktif yang ada menjadi tidak efektif sehingga persen ekstraksi yang dihasilkan pada konsentrasi ion logam yang tinggi menjadi turun. Rentang konsentrasi ion logam zn yang masih terekstraksi dengan baik pada volume ligan  $5 \text{ mL } 10^{-3} \text{ M}$  pada pH 6 dan waktu ekstraksi 24 jam adalah  $1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

### KESIMPULAN

Ligan asam poli(eugenoksi asetat) hasil sintesis dapat digunakan untuk memisahkan ion logam Zn dalam larutan menggunakan metode ekstraksi. Kondisi optimum pemisahan ion Zn menggunakan ligan asam poli(eugenoksi asetat) adalah pH 6, volume ligan  $5 \text{ mL } 10^{-3} \text{ M}$ , waktu ekstraksi 24 jam dan rentang konsentrasi ion logam yang masih terekstraksi dengan baik adalah  $1 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-4} \text{ M}$  dengan persen ekstraksi 97,71%.

**DAFTAR PUSTAKA**

- Badmus M.A.O, Audu and B.U. Anyata. 2007. Removal of Heavy Metal Industrial Wastewater Using Hydrogen Peroxide. *African Journal of Biotechnology*, Vol. 6 (3), 238-242.
- K. Takahiko, T. Toh, F. Kubota, M. Goto, S. Shinkai, and F. Nakashio. 1998. Liquid-Liquid Extraction of Metal Ions with a Cyclic Ligand Calixarene Carboxyl Derivative. *Analytical Sciences*, Vol. 14, 501-506.
- Cosar T., R. Ziyadanogullari. 1997. Separation of Molybdenum, Vanadium and Nickel by Liquid-Liquid Extraction. *Turk. J. Chem.*, 22, 379-386.
- G. Leszek. 2005. Solvent Extraction of Nickel(II) Sulphate Contaminants. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 39, 117-128.
- Geckeler K.E. 2001. Polymer-metal complexes for environmental protection. Chemoremediation in the aqueous homogeneous phase. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73, 129-136.
- La Harimu, Sabirin Matsjeh, Dwi Siswanta, dan Sri Juara Santosa, 2009, Sintesis Poli(asam eugenil oksiasetat) sebagai Pengemban untuk Pemisahan Ion Logam Berat Fe(III), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), dan Pb(II) Menggunakan Metode Ekstraksi Pelarut, *Indo. J. Chem.*, 9 (2), 261 - 266.
- P. Beata, W. Walkowiak, and M. J. Wozniak. 2005. Application of TBP in Selective Removal of Iron (III) in Solvent Extraction and Transport Through Polymer Inclusion Membrane Processes. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 39, 89-98.
- Siswanta, D. 1993. Design and Synthesis of Selective Ammonium Ionophores for An Ion-Selective Electrode. *Thesis*, Keio University, Keio.
- Sharma, R. K., 2001. Design, Synthesis, and Application of Chelating Polymers for Separation and Determination of Trace and Toxic Metal Ions. A Green Analytical Method. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 73. No.1, pp. 181-186.