

PENGARUH pH DALAM EKSTRAKSI ION LOGAM Fe^{3+} DAN Ni^{2+} MENGGUNAKAN POLI(ETIL EUGENILOKSI ASETAT)

Jolantje Latupeirissa¹, Dwi Siswanta², Nurul Hidayat Aprilita³

ABSTRAK

Telah dilakukan ekstraksi ion logam Fe^{3+} dan Ni^{2+} menggunakan poli(etil eugeniloksi asetat) sebagai ligan dalam kloroform. Ekstraksi dilakukan untuk mempelajari pengaruh pH, menentukan Efisiensi ekstraksi (%E) poli(etil eugeniloksi asetat) dengan kation Fe^{3+} dan Ni^{2+} .

Pada setiap variasi pH 1, 3, 4 dan 5, menggunakan 10 mL larutan Fe^{3+} dan Ni^{2+} dan 5 mL poli(etil eugeniloksi asetat) dengan konsentrasi 5×10^{-3} M. Konsentrasi logam Fe^{3+} dan Ni^{2+} yang tersisa setelah ekstraksi di fasa air diukur menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom.

Hasil penelitian menunjukkan ekstraksi Fe^{3+} dengan poli(etil eugeniloksi asetat) optimum pada pH 4, konsentrasi ligan 5×10^{-3} M, waktu ekstraksi 60 menit, efisiensi ekstraksi (%E) = 94,77%. Ekstraksi Ni^{2+} dengan poli(etil eugeniloksi asetat) optimum pada pH 4, konsentrasi ligan 5×10^{-3} M, waktu ekstraksi 60 menit, efisiensi ekstraksi (%E) = 35,16%. Ligan poli(etil eugeniloksi asetat) dapat memisahkan besi dan nikel.

PENDAHULUAN

Ekstraksi pelarut merupakan salah satu metode pemisahan yang baik dan populer. Keunggulan metode ini disebabkan ekstraksi pelarut mudah dilakukan, peralatan yang sederhana, waktu pemisahan cepat dan dapat dikerjakan baik pada skala mikro maupun makro (Marison dan Freisher, 1996). Metode ekstraksi pelarut dapat digunakan untuk keperluan preparasi, pemurnian (pengkayaan), pemisahan maupun untuk analisis pada semua skala kerja (Khopkar, 1990). Penerapan untuk skala mikro biasanya biasanya dikembangkan pada lembaga-lembaga pendidikan dan penelitian, sedangkan untuk skala makro diaplikasikan pada bidang perindustrian.

Ekstraksi pelarut dari ion logam dengan media air ke dalam media organik sangat penting untuk pemurnian (pengkayaan) maupun untuk perlakuan dalam proses analisis kimia. Ekstraksi pelarut dapat digunakan untuk pengambilan logam-logam berat yang bersifat toksik yang biasanya banyak terdapat dalam limbah industri dan pertambangan. Kontaminasi logam berat di lingkungan merupakan masalah besar di dunia saat ini. Masalah terbesar dari logam berat adalah akumulasinya pada rantai makanan dan keberadaannya di alam, serta meningkatnya sejumlah logam berat yang menyebabkan keracunan terhadap tanah, udara dan air meningkat (Suhendrayatna, 2001).

Pada proses industri selalu menghasilkan limbah buangan industri yang mengandung zat-zat kimia berbahaya. Apabila keberadaan logam berat dalam sistem ekologi sudah merupakan polutan yang berbahaya bagi kehidupan lingkungan, khususnya lingkungan perairan (Krisnastuti, 2005). Dengan masuknya logam berat ke dalam lingkungan perairan akan diikuti peningkatan kadar logam berat di perairan dan organisme lain seperti kerang, rumput laut, dan biota laut lainnya. Pemanfaatan organisme air sebagai bahan makanan akan membahayakan manusia karena terjadi akumulasi logam berat dalam tubuh manusia. Akumulasi logam berat pada tubuh manusia akan menyebabkan dampak kerapuhan tulang, rusaknya kelenjar reproduksi, kanker, kerusakan otak, dan akut pada syaraf pusat.

Beberapa ion logam yang dapat mencemari lingkungan menurut Suhendrayatna (2001) adalah arsenik (As), perak (Ag), kadmium (Cd), krom

(Cr), kobalt (Co), tembaga (Cu), besi (Fe), seng (Zn) merupakan polutan yang berbahaya dan menjadi perhatian karena memiliki sifat toksik yang berbahaya bagi manusia. Logam-logam tersebut memiliki afinitas yang besar terhadap sulfur dan merusak kerja enzim dengan membentuk ikatan dengan sulfur yang ada dalam enzim (Manahan, 2000).

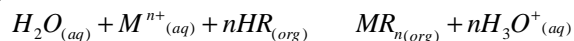
Dalam pengolahan logam secara hidrometallurgi, ekstraksi pelarut digunakan untuk pengambilan logam dengan kemurnian dan nilai ekonomis yang tinggi, disamping itu juga untuk pengambilan logam-logam berat yang bersifat toksik yang biasanya banyak terdapat dalam limbah industri tersebut. Pengembangan metode ekstraksi pelarut meliputi 2 aspek, yaitu pengembangan teknik ekstraksi dan pengembangan ligan ekstraksi selektif. Berbagai penelitian telah dilakukan untuk mendapatkan ligan yang baik dan ekonomis.

Menurut Ritchy dan Ashbrook (1984) ligan yang baik adalah yang memenuhi kriteria: selektif dan sensitif, mudah dan sederhana pembuatan rendemen, kemurnian tinggi, kapasitas ekstraksinya tinggi, bersifat asam terhadap lingkungan. Ligan biasanya selektif terhadap suatu jenis logam dan tidak selektif terhadap logam yang lain.

Dengan memperhatikan struktur kimia eugenol dan perkembangan dari jenis-jenis ligan yang disintesis, maka peneliti menggunakan ligan poli(etil eugeniloksi asetat) sebagai ekstraktan pada ekstraksi logam Fe^{3+} , dan Ni^{2+} . Ligan tersebut diharapkan mampu berfungsi sebagai agen pengkhelet yang selektif terhadap ion tertentu karena ligan jenis pengkhelet dilaporkan memiliki selektifitas yang tinggi, khususnya untuk logam-logam golongan transisi (Khopkar, 1990).

LANDASAN TEORI

Menurut Khopkar (1990), dalam suatu reaksi terjadi bila pada fasa air yang mengandung ion logam mengadakan kontak dengan fasa organik yang mengandung ligan khelat. Bila M adalah ion logam dengan valensi n dan HR adalah ligan khelat maka persamaan reaksi yang terjadi secara umum dituliskan sebagai berikut:



di mana dalam keadaan setimbang berlaku:

$$K_{eks} = \frac{[MR_n]_{(org)} [H_3O^+]_{(aq)}^n}{[M^{n+}]_{(aq)} [HR]_{(org)}^n} \quad (1)$$

Ligan khelat akan terdistribusi diantara dua fasa tersebut.

$$HR_{(org)} \rightleftharpoons HR_{(aq)} \quad K_{DR} = \frac{[HR]_{(org)}}{[HR]_{(aq)}} \quad (2)$$

Disosiasi ligan khelat memberikan persamaan,

$$HR_{(org)} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+_{(aq)} + R^-, \quad K_a = \frac{[H_3O^+]_{(aq)} [R^-]_{(aq)}}{[HR]_{(org)} [H_2O]_{(aq)}} \quad (3)$$

Anion khelat akan bereaksi dengan logam M membentuk suatu khelat netral yang dapat diekstraksi dan khelat akan terdistribusi di antara dua fasa.

$$M^{n+}_{(aq)} + nR^-_{(aq)} \rightleftharpoons MR_{n(aq)}, \quad K_f = \frac{[MR_n]_{(aq)}}{[M^{n+}]_{(aq)} [R^-]_{(aq)}^n} \quad (4)$$

$$MR_{n(aq)} \rightleftharpoons MR_{n(org)}, \quad K_D = \frac{[MR_n]_{(org)}}{[MR_n]_{(aq)}} \quad (5)$$

Angka perbandingan distribusi D dapat dinyatakan jika khelat MR_n dianggap semuanya pada fasa organik dan M^{n+} pada fasa air.

Comment [TKU1]: da

$$D = \frac{[MR_n]_{(org)}}{[M^{n+}]_{(aq)}} \quad (6)$$

Dari persamaan-persamaan di atas, dapat disetarakan sebagai berikut:

$$D = \frac{K_f K_a K_{D_x} [HR]_{(org)}^n}{K_{DR} [H_3O^+]_{(aq)}^n} \quad (7)$$

atau,

$$D = K_{eks} \frac{[HR]_{(org)}^n}{[H_3O^+]_{(aq)}^n} \quad (8)$$

Di mana K_{eks} konstanta kesetimbangan ekstraksi, K_f adalah konstanta pembentukan kompleks, K_{D_x} adalah koefisien distribusi kompleks dan K_{DR} adalah koefisien distribusi ligan HR.

Dari persamaan (8) di atas dapat diketahui bahwa ekstraksi suatu logam dipengaruhi oleh konsentrasi ligan HR dan konsentrasi H_3O^+ yang merupakan pH pada fasa air. Bertambahnya konsentrasi ligan yang digunakan dan kenaikan pH akan memperbesar harga D. Untuk mendapatkan daerah ekstraksi yang baik dapat dilakukan pengaturan pH dan konsentrasi ligan yang digunakan. Jika persamaan (8) ditarik logaritma akan memberikan persamaan:

$$\log D = \log K_{eks} + n \log [HR]_{(org)} - \log [H_3O^+] \quad (9)$$

Atau,

$$\log D = \log K_{eks} + n \log [HR]_{(org)} - npH \quad (10)$$

Kurva pH lawan log D akan memberkan kurva linear dengan arah kemiringan dan titik potong sumbu log D pada nilai $(\log K_{eks} + n \log [HR]_{org})$. Dengan demikian harga K_{eks} dapat dihitung bila ekstraksi dilakukan dengan konsentrasi ligan HR tetap pada pH fasa air bervariasi.

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan dan alat, yang digunakan selama penelitian serta prosedur yang dilakukan dalam penelitian.

1. Bahan Penelitian

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian adalah sebagai berikut:

Senyawa Poli(eugeniloksi asetat), hasil sintesis La Harimu, mahasiswa program S-3 Ilmu Kimia, FMIPA UGM, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ pa. (E,Merck), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ pa.(E,Merck), Akuadest buatan Lab. Kimia Analitik, Akuabidest buatan Lab. PAU Bioteknologi UGM, NaOH pa. (E,Merck), HNO_3 pa. (E,Merck), $CHCl_3$ pa. (E,Merck), Logam Feronikel dari PT. Antam Kendari.

2. Alat-alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

Seperangkat alat ekstraksi dan alat-alat gelas laboratoriu, Spektrofotometer Serapan Atom Perkin Elmer 3110, pH meter TOA Model HM-5B, Shaker (OSK 6445 Universal Shaker Ogawa Seiki Co.,LTD), Neraca Analitis Metter AE 100, Pengaduk Magnet.

3. Prosedur Penelitian

3.1 Pembuatan Larutan

Ditimbang $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ dan $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (perbandingan 3 : 1) sebanyak 0,75 gr dan Ni^{2+} 0,25 gr dimasukkan ke dalam labu takar 100 mL, dan ditambahkan akuabides sampai garis batas sebagai larutan induk. Selanjutnya diambil sebanyak 1 mL dan dimasukkan ke dalam labu takar 10

mL dan ditambahkan akuabides sampai garis batas. Perlakuan ini dipakai dalam proses penelitian untuk variasi pH. Konsentrasi larutan sesudah ekstraksi diukur dengan spektrofotometer serapan atom.

3.2 Ekstraksi Fe^{3+} dan Ni^{2+} dengan Variasi pH Menggunakan Poli(etil eugeniloksi asetat) $5,0 \times 10^{-3}$ M dalam Kloroform

Sederetan campuran larutan $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,0185 M dan larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,0085 M dengan pH bervariasi dari pH 1, 3, 4 dan 5, sebanyak 10 mL dari larutan induk yang telah diencerkan 10× ditempatkan dalam botol plastik, masing-masing variasi pH dibuat pengulangannya sebanyak tiga larutan. Variasi pH dibuat dengan menambahkan NaOH $1,0 \times 10^{-2}$ M atau HNO_3 $1,0 \times 10^{-2}$ M secara bertetes-tetes sehingga diperoleh variasi pH dari 1, 3, 4 dan 5 kemudian dipindahkan ke dalam botol ekstraksi dan ditambahkan 5 mL poli(etil eugeniloksi asetat) $5,0 \times 10^{-3}$ M dalam kloroform. Botol ekstraksi ditutup dan dikocok dengan shaker selama 60 menit pada suhu kamar. Setelah selesai dikocok larutan dipindahkan ke dalam corong pisah dan dibiarkan sampai terjadi pemisahan antara fasa air dan fasa organik, selanjutnya larutan disaring dengan kertas saring Whatman No 24. Pada fasa air konsentrasi ion logam yang tersisa dianalisis dengan AAS. Dari data analisis dibuat kurva hubungan antara efisiensi ekstraksi (%E) dan pH.

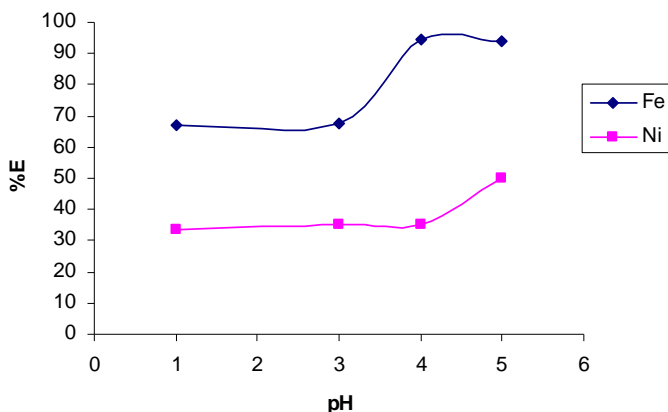
HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Variabel yang mempengaruhi Ekstraksi Logam Fe^{3+} dan Ni^{2+} dengan Ligan Poli(etil eugeniloksi asetat)

Pembentukan senyawa kompleks dari senyawa poli(etil eugeniloksi asetat) dengan kation logam Fe^{3+} dan Ni^{2+} akan dapat diketahui dengan mempelajari pengaruh pH, dalam proses ekstraksi.

Pengaruh Keasaman /pH larutan terhadap efisiensi ekstraksi

Suatu proses ekstraksi menggunakan agen pengkhelat dipengaruhi oleh keasaman atau pH suatu larutan. Untuk menguji pengaruh keasaman/pH larutan terhadap selektivitas ligan dilakukan ekstraksi menggunakan ligan poli(etil eugeniloksi asetat) dengan konsentrasi $5,0 \times 10^{-3}$ M dan konsentrasi logam (3:1) yaitu Fe^{3+} $1,85 \times 10^{-3}$ M dan Ni^{2+} $8,50 \times 10^{-4}$ M. Hasil ekstraksi selama 60 menit dari logam Fe^{3+} dan Ni^{2+} dibuat variasi pH 1, 3, 4 dan 5 dengan ligan poli(etil eugeniloksi asetat). Besarnya nilai % ekstraksi pada masing-masing larutan dihitung dari perubahan konsentrasi ion logam dalam fasa air sebelum dan sesudah ekstraksi. Dari hasil perhitungan dapat diketahui bahwa pH berpengaruh terhadap % ekstraksi suatu logam. Hal ini dapat dilihat dari grafik hubungan antara % ekstraksi dengan pH larutan logam, yang ditunjukkan pada Gambar 1 berikut ini:



Gambar 1 Grafik Hubungan Efisiensi Ekstraksi (%E) dengan pH

Gambar 1 di atas menunjukkan secara umum semakin besar pH semakin banyak pula ion logam yang terekstrak. Sesuai dengan jenis ligan yang digunakan yaitu ligan proton terionisasi, maka semakin besar pH larutan, ligan akan cenderung terdisosiasi melepaskan ion H^+ dan membentuk anion ligan (R^-). Dengan semakin besarnya R^- dalam sistem akan semakin besar pula kecenderungan pembentukan kompleks. Hal ini sesuai dengan persamaan (10) yang menyatakan bahwa ekstraksi suatu logam dipengaruhi oleh konsentrasi ligan dan konsentrasi H_3O^+ yang merupakan pH pada fasa air.

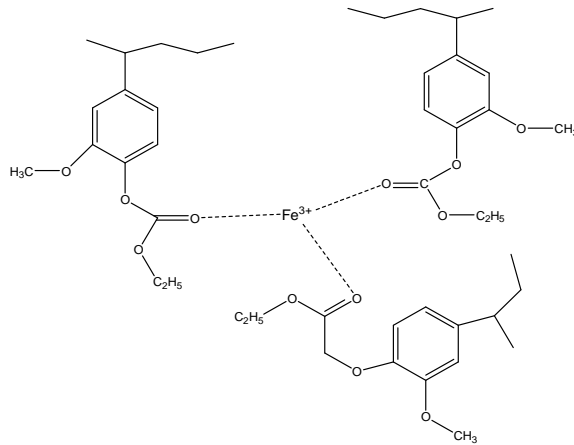
Hubungan pH dengan % ekstraksi menunjukkan bahwa ion logam Fe^{3+} mulai terekstraksi pada pH 1 dengan harga %E sebesar 67,04%, pH 3 harga %E 67,49% dan mencapai optimum pada pH 4 dengan harga %E sebesar 94,77%. Sedangkan ion logam Ni^{2+} terekstraksi pada pH 1 sebesar 33,93%, pH 3 harga %E 34,96% dan mencapai optimum pada pH 4 dengan harga %E 35,16%. Pada rentang pH 1, 3 dan 4 ion logam Fe^{3+} dan ion logam Ni^{2+} mengalami peningkatan %E sebanding dengan meningkatnya pH. Ion logam Fe^{3+} terekstraksi lebih besar dibandingkan dengan ion logam Ni^{2+} karena Fe^{3+} merupakan asam keras, jadi lebih mudah dan stabil membentuk kompleks dengan ligan poli(etil eugeniloksi asetat) yang merupakan basa keras, sedangkan ion logam Ni^{2+} merupakan asam menengah, berdasarkan teori asam-basa keras-lunak (HSAB). Ion logam Fe^{3+} lebih kuat berikatan dengan ligan poli(etil eugeniloksi asetat) daripada ion logam Ni^{2+} .

Pada rentang pH 5, efisiensi ekstraksi ion logam Fe^{3+} mengalami penurunan yang sangat sedikit dan dianggap konstan, sebesar 94,17%. Dengan penambahan basa logam Fe^{3+} berada dalam bentuk $Fe(OH)_3$ dan terjadi endapan, endapan dilucuti dengan penambahan 5 mL HNO_3 1 M. Efisiensi ekstraksi Ni^{2+} sebesar 49,90% dan Ni berada dalam bentuk $Ni(OH)^+$.

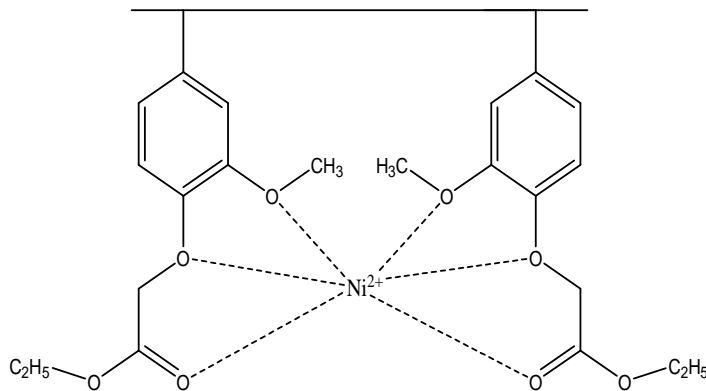
Berdasarkan data di atas, menunjukkan bahwa secara umum efisiensi ekstraksi (%E) meningkat sesuai peningkatan pH fasa air, terbatas pada kisaran pH tertentu. Pada pH yang lebih tinggi jumlah ion OH^- dalam sistem meningkat sehingga terjadi kompetisi ion OH^- dengan ligan poli(etil eugeniloksi asetat) dalam berikatan dengan Fe^{3+} dan Ni^{2+} . Jadi larutan Fe^{3+} diperoleh pH optimum adalah pada saat pH 4.

Ditinjau dari senyawa kompleks yang terbentuk diduga senyawa kompleks Fe–poli(etil eugeniloksi asetat) mempunyai ikatan yang kuat dan stabil dibandingkan dengan Ni–poli(etil eugeniloksi asetat), sesuai teori HSAB.

Perkiraan model interaksi ligan poli(etil eugeniloksi asetat) dengan ion logam Fe^{3+} dan Ni^{2+} seperti Gambar 2 dan Gambar 3 berikut ini:



Gambar 2 Perkiraan bentuk senyawa kompleks antara Fe^{3+} dengan Fe^{3+} poli(etil eugeniloksi asetat)



Gambar 3 Perkiraan bentuk senyawa kompleks antara Ni^{2+} dengan poli(etil eugeniloksi asetat)

KESIMPULAN DAN SARAN

1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Senyawa poli(etil eugeniloksi asetat) dapat digunakan sebagai agen pengkhelat atau ekstraktan dalam pembentukan kompleks dengan ion Fe^{3+} dan Ni^{2+} dengan metode ekstraksi pelarut, dipengaruhi oleh pH.
2. Selektivitas pemisahan logam Fe^{3+} dan Ni^{2+} dengan konsentrasi ligan poli(etil eugeniloksi asetat) $5,0 \times 10^{-3}$ M sebagai agen pengkhelat pada pH 4 dan waktu ekstraksi 60 menit, efisiensi ekstraksi (%E) Fe^{3+} sebesar 94,77% dan efisiensi ekstraksi Ni^{2+} sebesar 35,16%.

2. Saran

Dengan berbagai keterbatasan dalam penelitian yang telah dilakukan, maka untuk pengembangan lebih lanjut penelitian ini disarankan hal-hal sebagai berikut:

1. Melakukan variasi pH dengan rentang yang lebih panjang, misalnya dari pH 1 sampai pH 7.
2. Menggunakan ligan poli(etil ugeniloksi asetat) untuk pemisahan logam-logam lain yang sesuai dan bernilai ekonomis tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

- Handayani, W., 2001, Sintesis Polieugenol dengan Katalisis Asam Sulfat, *Jurnal Ilmu Dasar*, 2(2), 150-157
- Khopkar, S. M., 1985, *Basic Concepts of Analytical Chemistry*, Wiley Eastern Limited, London
- Krismastuti, F., 2005, *Kajian Kemampuan Adsorpsi Pb(II) oleh Silika Gel Terimobilisasi Ditizon*, Skripsi, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Manahan, 1992, *To Xicological Chemistry*, 2th Edition, Lewis Publisher, Michigan
- Marrisson, G.H., and Freisher, H., 1996, *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons inc., New York
- Ritcey, G.M., and Ashbrook, A., 1984, *Solvent Extraction*, Elsevier Science Publisher, Amsterdam
- Sriyanto, 2002, *Studi Ekstraksi Fe(III) Dengan Ligan Baru Asam Poli(Eugenoksi asetat) dan Pengujian Kinerjanya Untuk Pemisahan Besi dari Konsentrat Tembaga*, Tesis, FMIPA UGM, Yogyakarta
- Suhendrayatna., 2001, Heavy Metal Bioremoval by Microorganism:A Literature Study, website [http: www.istescs.org/publications/japan](http://www.istescs.org/publications/japan), diakses tanggal 17 April 2009