

PEMISAHAN Cu^{2+} DAN Pb^{2+} SECARA EKSTRAKSI FASA PADAT MENGUNAKAN SILIKA DARI ABU SEKAM PADI TERMODIFIKASI KITOSAN

Dwi oktavianti, Ani mulyasuryani (*), Barlah rumhayati.

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145*

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835
Email: mulyasuryani@ub.ac.id

ABSTRAK

Ekstraksi fasa padat merupakan metode yang dapat digunakan untuk pemisahan Cu^{2+} dan Pb^{2+} . Pada penelitian ini digunakan silika dari sekam padi yang dimodifikasi dengan kitosan sebagai fasa padat. Silika-kitosan mempunyai pori dan gugus fungsional $-\text{NH}_2$ serta $-\text{OH}$, sehingga mampu mengadsorpsi Cu^{2+} dan Pb^{2+} . Pemisahan dilakukan melalui pembentukan kompleks antara ion logam dengan EDTA sebagai fasa gerak. Kestabilan kompleks yang dihasilkan dipengaruhi oleh konsentrasi EDTA, pH eluen dan panjang kolom. Oleh karena itu pada penelitian ini dipelajari pengaruh konsentrasi EDTA, pH eluen dan panjang kolom terhadap pemisahan Cu^{2+} dan Pb^{2+} . Pengaruh pH EDTA dipelajari pada kisaran pH 6 hingga 10 dengan konsentrasi EDTA 0,01M ; 0,05M; 0,1M; 0,2M dan 0,3M pada panjang kolom 0,3 cm; 0,6 cm dan 0,9 cm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa Cu^{2+} dan Pb^{2+} dapat dipisahkan melalui teknik elusi bergradien dengan menggunakan EDTA 0,2M pada pH 6 untuk Cu^{2+} dan pada pH 9 dengan menggunakan EDTA 0,3M untuk Pb^{2+} . Pada kondisi tersebut dihasilkan *recovery* Cu^{2+} sebesar 83,14% dan untuk Pb^{2+} sebesar 84,12%.

Kata kunci: Ekstraksi fasa padat, modifikasi silika-kitosan, pemisahan Cu^{2+} dan Pb^{2+} .

ABSTRACT

Solid phase extraction method can be used for separation of Cu^{2+} and Pb^{2+} . In this study silica from rice husk modified with chitosan was as a solid phase. Silica-chitosan has pores, $-\text{NH}_2$ and $-\text{OH}$ functional groups, so can adsorb Cu^{2+} and Pb^{2+} . The separation process was occurred through complex formation between metal ions and EDTA as a mobile phase. The stability complex could be affected by EDTA concentration, pH eluent and column length. Therefore, this research studied effects of pH eluent, concentration of EDTA and the column length to separated of Cu^{2+} and Pb^{2+} . The effect of EDTA pH was studied in pH range of 6 to 10 with EDTA concentration 0.01M ; 0.05M; 0.1M; 0.2M and 0.3M at column length of 0.3 cm; 0.6 cm and 0.9 cm. The results of research showed that Cu^{2+} and Pb^{2+} could be separated by gradient elution technique, using 0.2M EDTA at pH 6 for Cu^{2+} and for Pb^{2+} at pH 9 using 0.3M EDTA. The *recovery* of Cu^{2+} and Pb^{2+} were 83.14% and 84.12% respectively.

Keywords: Solid phase extraction, modification of silica-chitosan, separation of Cu^{2+} and Pb^{2+} .

PENDAHULUAN

Ion logam Cu^{2+} dan Pb^{2+} dapat ditemukan pada limbah cair pengolahan biji emas. Nilai baku mutu air limbah untuk Cu^{2+} sebesar 2 mg/L dan Pb^{2+} sebesar 1 mg/L [1]. Berdasarkan Peraturan Pemerintah No.82 Tahun 2001 nilai baku mutu untuk Cu^{2+} dan Pb^{2+} dalam perairan tidak boleh melebihi 0,02 mg/L dan 0,03 mg/L [2]. Oleh karena itu diperlukan suatu metode untuk mengurangi kandungan ion logam Cu^{2+} dan Pb^{2+} agar tidak mencemari perairan dan dapat dimanfaatkan kembali sebagai bahan baku dalam industri elektroplating, keramik, baterai basah dan pestisida [3]. Ekstraksi fasa padat merupakan salah

satu metode pemisahan dan sekaligus pemekatan suatu komponen dengan menggunakan fasa padat sebagai fasa diam, selain itu metode ini dapat mengatasi kelemahan metode ekstraksi pelarut karena pelarut yang digunakan hanya sedikit [4,5]. Metode ekstraksi fasa padat telah dikembangkan oleh Rohyami [6] untuk perkonsentrasi tembaga(II) menggunakan kitin teramobilisasi ditizon sebagai fasa padat dengan hasil *recovery* sebesar 71,88%.

Pada penelitian ini telah dikembangkan pemisahan Cu^{2+} dan Pb^{2+} secara ekstraksi fasa padat menggunakan silika dari abu sekam padi yang dimodifikasi dengan kitosan. Pemanfaatan silika dari abu sekam padi dilakukan dalam rangka mengurangi jumlah sekam padi yang melimpah di Indonesia. Kandungan silika dalam abu sekam padi cukup tinggi yaitu sebesar 87-97%, sehingga dapat dimanfaatkan sebagai fasa padat [7]. Ulumiyah [8] telah mengembangkan silika-kitosan sebagai fasa padat pada *recovery* Cu^{2+} secara ekstraksi fasa padat dengan hasil *recovery* Cu^{2+} sebesar 86%. Pemanfaatan silika-kitosan untuk menurunkan kadar logam besi(II) dan seng(II) dalam larutan kopi telah dikembangkan oleh Sinaga [9].

Untuk mendapatkan kembali ion Cu^{2+} dan Pb^{2+} yang tertahan pada fasa padat maka perlu dilakukan elusi menggunakan fasa gerak. Proses elusi dapat terjadi melalui pertukaran ion antara fasa gerak dengan logam yang tertahan pada fasa padat, atau melalui pembentukan kompleks antara logam dengan ligan dari fasa gerak [10]. Fasa gerak yang dapat digunakan untuk elusi logam pada ekstraksi fasa padat antara lain asam sitrat, asam asetat, asam salisilat, asam oksalat, dan EDTA [11,12]. Penggunaan larutan asam seperti asam asetat, asam sitrat, asam nitrat dan asam klorida sebagai fasa gerak dapat menyebabkan kitosan mudah larut [13]. Pemisahan logam dengan menggunakan fasa gerak pengompleks seperti EDTA dapat mempercepat proses pemisahan karena EDTA mampu membentuk khelat dengan logam dan mempunyai harga kestabilan kompleks yang cukup tinggi yaitu $1,096 \times 10^{18}$ untuk $[\text{PbEDTA}]^{2-}$ dan $6,30 \times 10^{18}$ untuk $[\text{CuEDTA}]^{2-}$, sehingga menyebabkan Pb^{2+} dan Cu^{2+} yang terelusi menjadi lebih maksimal [8]. Pemisahan Cu^{2+} dan Pb^{2+} dipengaruhi oleh kestabilan pembentukan kompleks yang dihasilkan antara logam dengan EDTA sehingga konsentrasi dan pH EDTA berpengaruh terhadap pemisahan Cu^{2+} dan Pb^{2+} . Kompleks yang memiliki kestabilan lebih besar akan terelusi terlebih dahulu [13]. Selain itu jumlah fasa padat (panjang kolom) juga berpengaruh terhadap pembentukan kompleks antara ion logam dan EDTA. Oleh karena itu pada penelitian ini dipelajari pengaruh pH dan konsentrasi EDTA serta panjang kolom terhadap pemisahan Cu^{2+} dan Pb^{2+} .

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sekam padi jenis ciherang (dari daerah pakis, malang), kitosan, akuades, larutan HCl 37% (b/v), CH₃COOH glasial 99,7% , HNO₃ pekat, glutaraldehid 25%, bahan kimia pro analisis (p.a) berupa padatan Na₂EDTA (Merck, Jerman), padatan CuSO₄·5H₂O (Merck, Jerman), padatan Pb(NO₃)₂ (Merck, Jerman), padatan NaOH (Merck, Jerman), padatan KH₂PO₄ (Merck, Jerman), padatan K₂HPO₄ (Merck, Jerman) dan K₃PO₄ (Merck, Jerman). Alat yang digunakan antara lain peralatan gelas yang umum digunakan pada penelitian kimia, neraca analitik OHAUS AR 2130, pH meter Hanna WTW, oven Memmert, Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) merek Shimadzu tipe AA 6800, syringe dan konduktometer.

Prosedur

Pemisahan Cu²⁺ dan Pb²⁺ Secara Umum

Fasa padat 0,1g yang telah diredam dengan larutan HNO₃ pH 5 (10⁻⁵M) sebanyak 1mL dimasukkan kedalam syringe, kemudian larutan HNO₃ pH 5 (10⁻⁵M) dikeluarkan sebanyak 0,5 mL dengan laju alir 0,4 mL/menit. Ion logam Cu²⁺ 100 ppm sebanyak 0,5 mL dimasukkan kedalam kolom. EDTA 0,01M pH 6 sebanyak 5 mL dimasukkan kedalam kolom. Kemudian dikeluarkan dari kolom dengan laju alir 0,4 mL/menit. Eluat yang dihasilkan ditampung dalam botol sampel untuk setiap 0,5 mL dan diukur daya hantarnya menggunakan konduktometer. Perlakuan yang sama dilakukan juga untuk elusi masing-masing ion logam Cu²⁺ 100 ppm dan ion logam Pb²⁺ 100 ppm pada pH 6 sampai 10, pada proses pengaruh pH eluen (pH 6 dan pH 9) dan proses pengaruh konsentrasi EDTA (0,01M; 0,05M; dan 0,1M) serta proses pengaruh panjang kolom (0,3 cm dan 0,6 cm) terhadap pemisahan campuran Cu²⁺ dan Pb²⁺ 100 ppm sebanyak 0,5 mL.

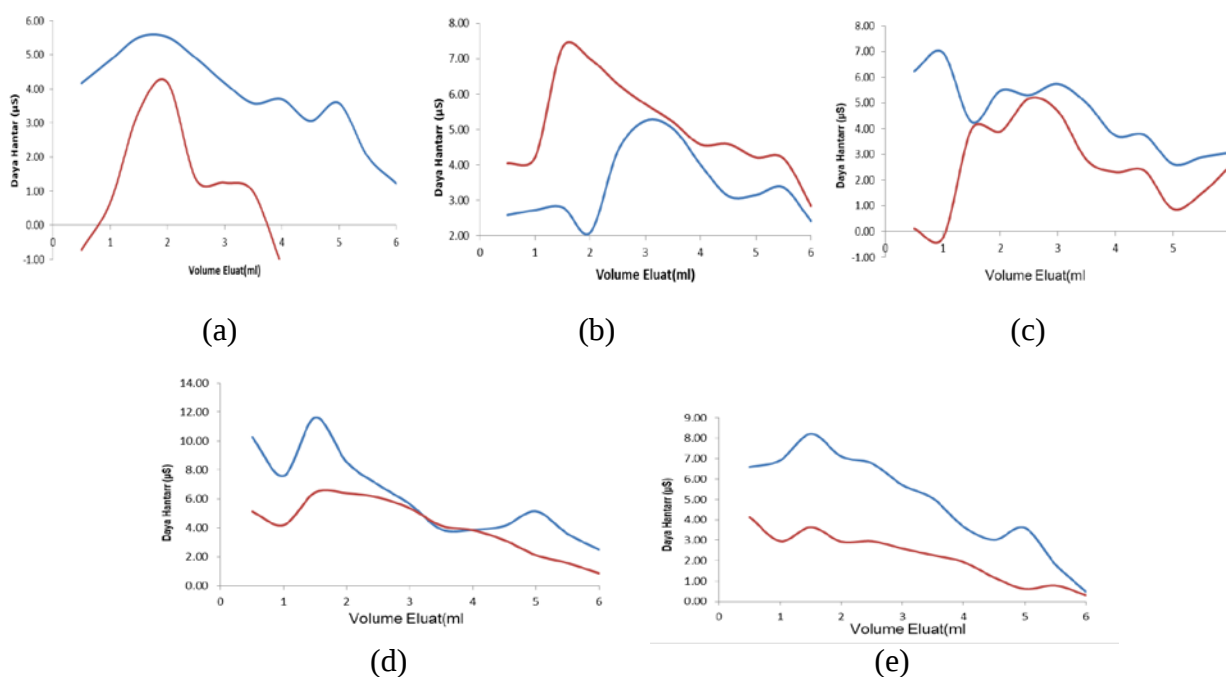
Recovery

Recovery dilakukan dengan meningkatkan konsentrasi EDTA dan panjang kolom yang digunakan dengan menggunakan elusi bergradien. Elusi bergradien dilakukan dengan menggunakan dua pH yang berbeda, yaitu menggunakan EDTA 0,2M pH 6 untuk elusi Cu²⁺ dan EDTA 0,3M pH 9 untuk elusi Pb²⁺. Tahapan yang dilakukan sama dengan tahapan pada saat optimasi pemisahan Cu²⁺ dan Pb²⁺, tetapi fasa padat yang digunakan adalah 0,3 g (L=0,9 cm). Eluat yang diukur pada AAS adalah fraksi eluat yang memberikan puncak pada kromatogram yang dihasilkan dari pengukuran daya hantar menggunakan konduktometer.

HASIL DAN PEMBAHASAN

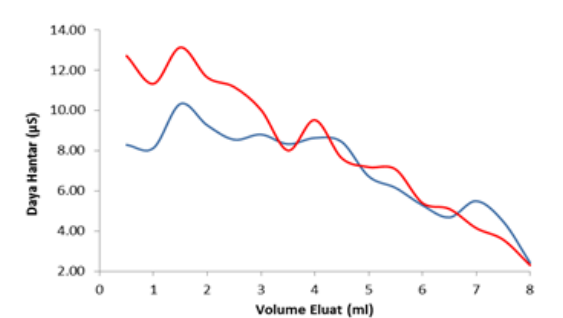
Pengaruh pH eluen

Pada penelitian ini pengaruh pH yang dipelajari adalah pH 6 sampai pH 10. Berdasarkan gambar 1 dapat dilihat bahwa kurva yang paling simetris untuk untuk Cu^{2+} terdapat pada pH 6 dan Pb^{2+} pada pH 9. Dengan demikian pada pH 6 dan pH 9 dimungkinkan Cu^{2+} dan Pb^{2+} dapat terpisah. Pada pH 7 dan pH 10 bentuk kurva yang dihasilkan untuk ion Cu^{2+} dan Pb^{2+} menunjukkan terjadinya tailing, sehingga Cu^{2+} dan Pb^{2+} tidak dapat di *recovery* dengan baik. Pada pH 8 bentuk kurva Cu^{2+} dan Pb^{2+} membentuk dua puncak yang berdekatan, sehingga dimungkinkan Cu^{2+} dan Pb^{2+} tidak dapat dapat terpisah dengan baik. Berdasarkan uraian tersebut dapat disimpulkan bahwa pH optimum yang dapat digunakan untuk pemisahan Cu^{2+} dan Pb^{2+} adalah pH 6 dan pH 9.

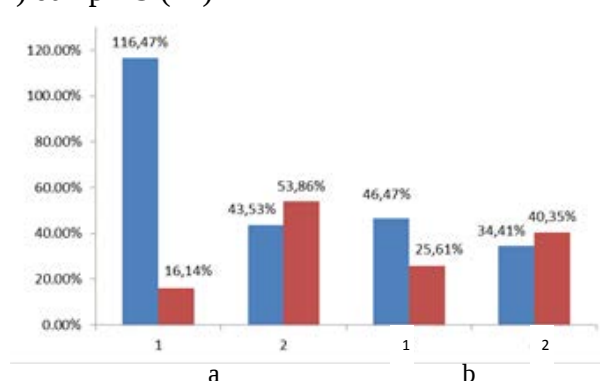


Gambar 1: Hubungan volume eluat dengan daya hantar Cu^{2+} dan Pb^{2+} pada (a) pH 6, (b) pH 7, (c) pH 8, (d) pH 9 dan (e) pH 10 untuk Cu^{2+} = — dan Pb^{2+} = —

Penentuan pH optimum untuk pemisahan Cu^{2+} dan Pb^{2+} dilakukan menggunakan campuran Cu^{2+} dan Pb^{2+} 100 ppm dan dielusi menggunakan EDTA 0,01M pH 6 sebanyak 7 mL dan EDTA 0,01M pH 9 sebanyak 7 ml. Berdasarkan gambar 2 tidak dapat ditarik kesimpulan karena tidak terbentuk dua puncak yang jelas, oleh karena itu dilakukan pengukuran AAS untuk mengetahui persen *recovery* Cu^{2+} dan Pb^{2+} pada pH 6 dan pH 9. Hasil *recovery* untuk Pb^{2+} pada puncak kedua untuk pH 6 (a) juga lebih besar dibandingkan hasil *recovery* Pb^{2+} puncak kedua pada pH 9 (b) yaitu sebesar 53,86% dan 40,35%.



Gambar 2: Hubungan volume eluat dengan daya hantar campuran Cu^{2+} dan Pb^{2+} pada pH 6 (—) dan pH 9 (—)



Gambar 3: Recovery Cu^{2+} (—) dan Pb^{2+} (—) pada: (a) pH 6 dan (b) pH 9, 1= puncak pertama, 2= puncak kedua

Berdasarkan uraian tersebut dapat diketahui bahwa pH optimum yang dapat digunakan untuk pemisahan Cu^{2+} dan Pb^{2+} adalah pH 6. Dua puncak yang dihasilkan pada kurva pemisahan Cu^{2+} dan Pb^{2+} pH 6 masih belum terpisah dan terlihat jelas, oleh karena itu perlu dilakukan peningkatan konsentrasi EDTA.

Pengaruh Konsentrasi EDTA

Pada penelitian ini konsentrasi EDTA pH 6 yang digunakan adalah 0,01M dan 0,05M sebanyak 7 ml dengan panjang kolom 0,6 cm. Dari kromatogram yang dihasilkan diperoleh nilai V_{R1} (volume retensi analit 1), V_{R2} (volume retensi analit 2), W_1 (lebar puncak analit 1), W_2 (lebar puncak analit 2) dan R_s (resolusi/daya pisah) yang ditunjukkan pada tabel 1.

Tabel 1: Nilai V_{R1} , V_{R2} , W_1 , W_2 , dan R_s pemisahan Cu^{2+} dan Pb^{2+}

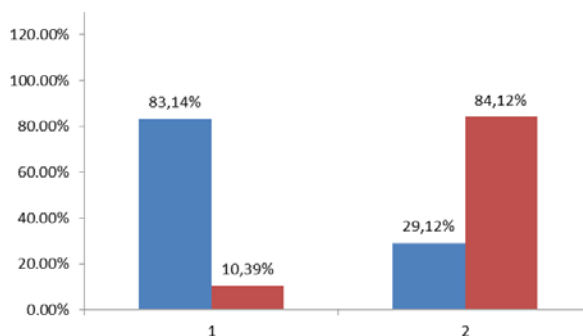
EDTA	W_1	W_2	V_{R1}	V_{R2}	R_s
0,01M	5,46	12,59	1,98	3,98	0,55
0,05M	4,09	4,10	1,66	3,38	1,05

Nilai V_{R1} , V_{R2} , W_1 dan W_2 dengan menggunakan EDTA 0,05 M lebih kecil dibandingkan dengan menggunakan EDTA 0,01M. Sedangkan nilai R_s yang dihasilkan dengan menggunakan EDTA 0,05M lebih besar dibandingkan dengan menggunakan EDTA 0,01M yaitu sebesar 1,05 dan 0,55.

Dilihat dari nilai R_s yang kurang besar, maka untuk *recovery* perlu ditingkatkan konsentrasi EDTA dan panjang kolom yang digunakan dengan menggunakan sistem elusi bergradien.

Recovery

Recovery dilakukan dengan meningkatkan konsentrasi EDTA dan panjang kolom secara elusi bergradien menggunakan EDTA 0,2M pH 6 (4,5 mL) dan EDTA 0,3M pH 9 (4,5 mL). Hasil *recovery* dapat dilihat pada gambar 4.



Gambar 4 : *Recovery* pemisahan Cu²⁺ (■) dan Pb²⁺ (■), 1= puncak pertama, 2= puncak kedua

Berdasarkan gambar 4 dapat dilihat bahwa pada puncak pertama dihasilkan persen *recovery* Cu²⁺ sebesar 83,14% dan Pb²⁺ sebesar 10,39%. Sedangkan pada puncak kedua diperoleh hasil *recovery* untuk Pb²⁺ sebesar 84,12% dan Cu²⁺ sebesar 29,12%. Sehingga dapat disimpulkan bahwa kondisi optimum untuk *recovery* Cu²⁺ dan Pb²⁺ adalah dengan menggunakan EDTA 0,2M pH 6 (4,5 mL) dan EDTA 0,3M pH 9 (4,5 mL) pada panjang kolom 0,9 cm.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa pH dan konsentrasi EDTA serta panjang kolom berpengaruh terhadap pemisahan Cu²⁺ dan Pb²⁺. Kondisi optimum untuk pemisahan Cu²⁺ dan Pb²⁺ diperoleh dengan cara elusi bergradien menggunakan EDTA 0,2M pH 6 (4,5 mL) untuk Cu²⁺ dan EDTA 0,3M pH 9 (4,5 mL) untuk Pb²⁺. Pada kondisi tersebut dihasilkan persen *recovery* untuk Cu²⁺ sebesar 83,14% dan 84,12% untuk Pb²⁺.

DAFTAR PUSTAKA

1. Surat Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No. KEP-202/ MENLH/ 2004 tentang Baku Mutu Air Limbah Bagi Usaha Dan/Atau Tembaga, Lampiran I dan II.
2. Peraturan Pemerintah No.82/2001 tentang Pengolahan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air. Lampiran I.

3. Ganji, Taghi M., M. Khosravi and R. Rakhshaei, 2005, Biosorption of Pb, Cd, Cu and Zn from the Wastewater by Treated *Azolla filiculoides* with $H_2O_2/MgCl_2$. *International Journal of Environmental Science & Technology*, **1**, pp. 265-269.
4. Nakano, Atsushi., Nurul Taufiq R., and Hidekazu Sueyoshi, 2005, Removal of Lead from Copper Alloy Scraps by Compound-Separation Method, *Materials Transactions*, **46**, pp. 2719-2722.
5. Tuzen, M., K.Parlar and M. Soylak, 2005, Enrichment/separation of Cadmium(I) and Lead(II) in Enviromental Samples by Solid Phase Extraction, *Journal of Hazardous Materials*, **12**, pp. 79-82.
6. Rohyami, Yuli, 2010, Studi Prekonsentrasi Cu(II) dengan Ekstraksi Fasa Padat Menggunakan Adsorben Kitin Terimobilisasi Ditizon, Seminar Nasional Kimia 09-september-2010, DPPM UII, **2**, pp. 19-21.
7. Purwaningsih, Dyah, 2009, Adsorpsi Multi Logam Ag(I), Pb(II), Cr(III), Cu(II) dan Ni(II) Pada Hibrida Etilendiamino-Silika dari Abu Sekam Padi, *Jurnal Penelitian Saintek*, **14**, pp. 59-74.
8. Ulumiyah, C., 2011, *Recovery Tembaga(II) Secara Ekstraksi Fasa Padat Menggunakan SiO₂-Kitosan Sebagai Adsorben*, Skripsi Kimia Universitas Brawijaya, Malang, pp. 3-8.
9. Sinaga, Sarli, 2009, Studi Pemanfaatan Silika Gel Tersalut Kitosan untuk Menurunkan Kadar Logam Besi dan Seng dalam Larutan Kopi, Tesis Sekolah Pascasarjana Universitas Sumatera Utara, Medan, pp. 25-30.
10. Triani, Lies, 2006, Desorpsi Tembaga(II) dari *Ckorella sp* yang Terimobilisasi pada Silika Gel, Skripsi Universitas Negeri Semarang, Semarang, pp. 5-9.
11. Supriyanto, C. Muzakky, 2010, Proses Elusidasi Logam Berat Pada Sedimen Sungai Daerah Muria dengan Pelarut Asam, *Jurnal Iptek Nuklir Ganendra*, **13**, pp. 11-18.
12. Rouessac, F., and A. Rouessac, 2007, *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques 2th ed*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, pp. 15-22.
13. Tejowulan, R.S., 1999, *Remediation of Trace Metal Contaminant Soil*, National Library of Canada, Toronto, pp. 34-38.