

SYNTHESIS OF POLYEUGENYL OXYACETIC ACID AS A CARRIER TO SEPARATE HEAVY METAL ION Fe (III), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), AND Pb(II) THAT USING SOLVENT EXTRACTION METHOD

Sintesis Polieugenil 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

La Harimu^{1*}, Sabirin Matsjeh², Dwi Siswanta², dan Sri Juari Santosa²

¹Study Program of Chemistry Education, Faculty of Teacher Training and Education, Haluoleo University, Kampus Baru Anduonohu, Kendari, Sulawesi Tenggara, Indonesia

²Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Sekip Utara, Yogyakarta 55281, Indonesia

Received March 27, 2009; Accepted June 24, 2009

ABSTRACT

Polyeugenyl oxyacetic acid has been synthesized from polyeugenol and chloroacetic acid and applied to separate metal Fe(III), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), and Pb(II) using solvent extraction method. pH effect, polyeugenyl oxyacetic acid ion carrier concentration, extraction time, and metal concentration optimized to gain optimum condition.

The result of experiment indicated that polyeugenyl oxyacetic acid resulted the yellowed brown synthesis with melting point 125 °C and yield 68.9%. The Characterization of spectroscopy IR attributed by absorption to the area 1735,8 cm⁻¹ as carbonyl extend vibration (C=O) acid and ¹H-NMR that was attributed by chemical shift at 4.6 ppm as carboxy proton (CH₂-C=O). The metal separation optimum condition gained pH 3-6 for ion Fe(III), pH 5 for ion Cr(III), Ni(II), and Co(II) and pH 6 for ion Cu(II), and Pb(II). Optimum carrier concentration 5 mL, 10 mL, and 15 mL for ion Fe(III), and ion Cr(III), Ni(II), Co(II), and ion Cu(II), Pb(II) respectively. Extraction time 2.5 h for ion Fe(III), 20 h for ion Cr(III), and 36 h for ion Cu(II), Pb(II), Ni(II), and Co(II). Metal concentration that would extracted correctly (0.75-5 x 10⁻⁴ M) for ion Fe(III), (0.75-2.5 x 10⁻⁴ M) for ion Cr(III), Ni(II), and Co(II) and (0.75-1 x 10⁻⁴ M) for ion Cu(II) and Pb(II). The best polyeugenil oxyacetic acid response to separate ion Fe(III) than other ions with selectivity order Fe(III) > Cr(III) > Cu(II) > Pb(II) > Ni(II) > Co(II).

Keywords: *polyeugenil oxyacetic acid, pH, extraction time, metal concentration, solvent extraction*

PENDAHULUAN

Beberapa tahun terakhir ini kegiatan pertambangan mineral dan industri logam makin meningkat sehingga dapat memberikan manfaat bagi peningkatan kesejahteraan hidup masyarakat. Pada umumnya hasil pertambangan mineral di Indonesia masih dalam bentuk campuran logam sehingga nilai ekonomis dari logam-logam tersebut menjadi rendah. Untuk mendapatkan logam yang lebih murni dari campurannya, maka perlu dilakukan proses pemisahan. Kendala utama untuk mendapatkan logam dalam keadaan murni adalah logam yang dipisahkan umumnya berada dalam jumlah runtu (*trace*), sehingga untuk memisahkannya dari logam-logam lain memerlukan metode yang selektif terhadap logam yang dituju.

Teknik ekstraksi pelarut merupakan salah satu metode yang terus dipelajari dan dikembangkan untuk meningkatkan efisiensinya dalam pemisahan dan pemekatan logam pada skala industri [6]. Metode

ekstraksi pelarut menggunakan ligan Cynex 272 telah diaplikasikan untuk pemisahan dan pemekatan nikel dari logam lain pada skala industri [5].

Pemilihan metode ekstraksi mempunyai keunggulan dalam penggunaannya karena tidak membutuhkan peralatan mahal dan rumit. Selain itu, pelarutnya dapat digunakan kembali untuk proses pemisahan selanjutnya [8]. Perkembangan terakhir metode pemisahan secara ekstraksi cenderung ke arah peningkatan selektivitas terhadap logam tertentu dengan cara pencarian ligan-ligan baru sebagai ekstraktan melalui sintesis senyawa berbobot molekul besar atau polimer. Ekstraktan merupakan komponen penting dalam proses pemisahan yang efisien dalam ekstraksi pelarut. Dengan demikian sangatlah penting untuk mengembangkan ekstraktan untuk ion-ion logam yang menjadi target dalam proses pemisahan, karena pemilihan ekstraktan sangat menentukan keberhasilan proses pemisahan [6]. Ligan yang baik adalah ligan memenuhi kriteria: selektif, mudah dan sederhana

* Corresponding author. Tel/Fax : +62-8586805185

** Postgraduate Student of Chemistry Department, Faculty of Mathematic and Natural Sciences, Gadjah Mada University

pembuatannya; kapasitas ekstraksinya tinggi, serta bersifat aman terhadap lingkungan.

Akhir-akhir ini polimer seperti polieugenol dan turunannya telah dijadikan salah satu senyawa baru sebagai *host* (inang) untuk ion-ion logam. Polieugenil oksiasetat sebagai turunan polieugenol disintesis dengan memasukkan gugus fungsi asetat dari polieugenol dengan asam kloroasetat. Kemampuan pengemban mengikat logam tergantung pada banyaknya gugus aktif yang terikat pada polimer dan selektivitasnya terhadap logam target tergantung pada ukuran rongga (*cavity*) dan struktur molekul yang kaku [13]. Kemampuan pengemban dalam pemisahan dipengaruhi beberapa faktor di antaranya keasaman logam, kebiasaan pengemban, ukuran logam dan ukuran pengemban. Dalam paper ini akan diuraikan perilaku ekstraksi dari ion logam Fe(III), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Co(II), dan Pb(II) dengan ekstrak polieugenil oksiasetat hasil sintesis berdasarkan hasil eksperimen.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah polieugenol, asam kloro asetat, etanol *p.a*, kloroform, dietil eter *p.a*, NaOH, Na₂SO₄ anhidrat, NaCl, HCl, Fe(NO₃)₃·9H₂O, Cr(NO₃)₃·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, dan Pb(NO₃)₂.

Alat

Alat yang digunakan adalah alat-alat gelas untuk sintesis dan eksperimen ekstraksi. Ekstraksi dilakukan dengan menggojok tabung ekstraksi di dalam *shaker*.

Prosedur Kerja

Penelitian ini dilakukan melalui dua tahap yaitu pembuatan polieugenil oksiasetat dan aplikasi untuk pemisahan ion logam Fe(III), Cr(III), Ni(II), Pb(II), Co(II), dan Cu(II) dengan metode ekstraksi pelarut.

Sintesis Asam Polieugenil Oksiasetat (PEOA)

Sebanyak 1,9 gram polieugenol (0,01 mol) dimasukkan ke dalam labu leher tiga 250 mL yang telah dilengkapi dengan pendingin balik. Ditambahkan 8 mL larutan NaOH 50% b/v (0,1 mol) secara bertetes-tetes dan 7 mL asam kloroasetat 50% b/v (0,03 mol). Campuran dipanaskan dalam penangas air pada suhu 70-80 °C selama kurang lebih 40 jam. Setelah proses refluks selesai campuran didinginkan dan diasamkan dengan HCl pekat sampai pH 1, kemudian diekstraksi dengan dietil eter sebanyak 2 kali masing-masing 40 mL. Ekstrak eter ditambahkan Na₂SO₄ anhidrous

kemudian pelarutnya diuapkan dengan evaporator Buchii. Selanjutnya hasil penguapan dilarutkan kembali dalam kloroform, diuapkan kembali dan residunya ditimbang. Hasil yang diperoleh dianalisis dengan IR dan ¹H NMR.

Ekstraksi besi(III), krom(III), Ni(II), timbal(II), tembaga(II), dan Co(II) menggunakan polieugenil oksiasetat

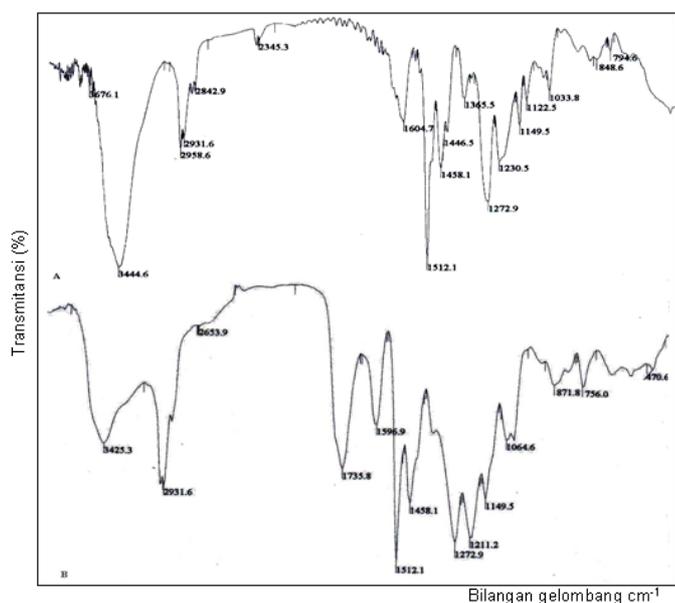
Sederetan larutan besi(III) 10 mL dengan konsentrasi 10⁻⁴ M dengan pH bervariasi yaitu pH 3, 4, 5, dan 6 dimasukkan ke dalam botol ekstraksi, kemudian ditambahkan masing-masing 10 mL larutan polieugenil oksiasetat 10⁻³ M. Botol ekstraksi ditutup lalu digojog dengan *shaker* selama 20 jam pada suhu kamar. Setelah waktu ekstraksi selesai larutan dipindahkan ke dalam corong pisah, kemudian dipisahkan antara fasa organik dan fasa air. Konsentrasi ion logam Fe(III) yang tertinggal dalam fasa air dianalisis dengan menggunakan Spektrometri Serapan Atom (SSA). Perlakuan optimasi pH terhadap ion logam besi(III) dilakukan pula untuk larutan Cr(III), Ni(II), Co(II), Pb(II), dan Cu(II) sehingga diperoleh pH optimum untuk masing-masing logam. Hasil optimasi pH digunakan untuk mengoptimasi konsentrasi pengemban (volume 5, 10, 15, dan 20 mL), waktu ekstraksi (5, 10, 15, 20, dan 36 jam), dan konsentrasi logam (0,75 × 10⁻⁴, 10⁻⁴, 2,5 × 10⁻⁴, 5 × 10⁻⁴, dan 7,5 × 10⁻⁴ M), sehingga akan diperoleh pH, konsentrasi pengemban, waktu ekstraksi, dan konsentrasi logam pada keadaan optimum.

HASIL DAN PEMBAHASAN

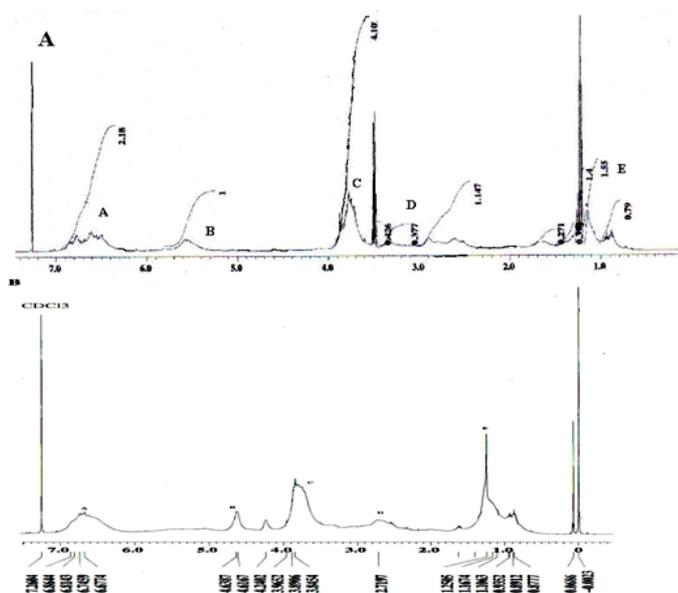
Sintesis Polieugenil Asetat

Senyawa polieugenil oksiasetat yang diperoleh melalui sintesis berupa padatan berwarna coklat kekuningan dengan titik leleh 125 °C dengan rendemen sintesis sebesar 68,9%. Spektrum IR polieugenil oksiasetat hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 1.

Dari Gambar 1 terdapat serapan kuat pada daerah 1735,8 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi rentangan karbonil (C=O) asam. Serapan pada daerah 3425,3 cm⁻¹ berasal dari serapan -OH, serapan kuat pada daerah 2931,6 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus alkil. Serapan kuat pada 1512,1 cm⁻¹ dan 1596,9 cm⁻¹ menunjukkan adanya senyawa aromatik, sedangkan serapan 1458,1 cm⁻¹ mengandung gugus metilen (-CH₂-), dan serapan 1300 cm⁻¹-1050 cm⁻¹ berasal dari vibrasi rentangan O-C aromatik. Perbedaan mendasar dari senyawa polieugenil oksiasetat dengan senyawa polieugenol adalah munculnya serapan pada daerah 1735,8 sebagai serapan vibrasi rentangan karbonil



Gambar 1. Spektrum IR dari: A. Polieugenol. B. Polieugenil oksiasetat

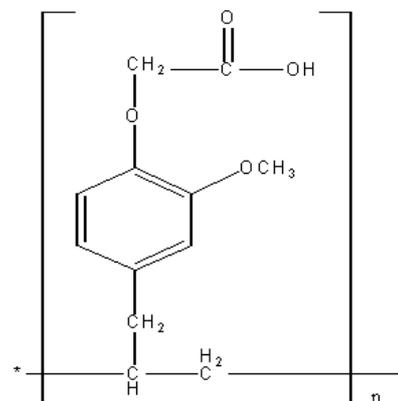


Gambar 2. Spektrum $^1\text{H-NMR}$ dari: A Polieugenol B. Polieugenil oksiasetat

(C=O) asam.

Analisis spektrum $^1\text{H-NMR}$ memberikan serapan pada beberapa daerah seperti disajikan pada Gambar 2.

Dari Gambar 2 nampak terjadi geseran δ 6,8 ppm merupakan puncak serapan dari proton aromatik, δ 4,6 ppm berasal dari serapan proton karboksi ($\text{CH}_2\text{-C=O}$), δ 3,8 ppm berasal serapan dari proton yang terikat pada gugus metoksi ($-\text{OCH}_3$), dan metilen dan metil $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ muncul pada δ 0,8-1,2 ppm.



Gambar 3. Struktur senyawa polieugenil oksiasetat

Berdasarkan data IR dan $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan bahwa senyawa polieugenil oksiasetat yang menjadi target sintesis dapat terbentuk dengan struktur seperti ditunjukkan pada Gambar 3.

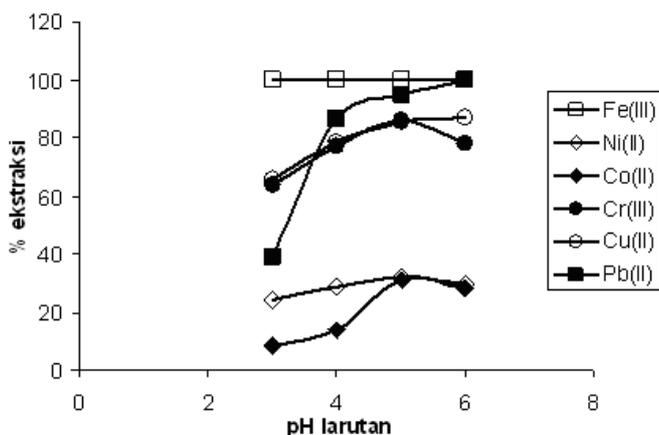
Penentuan Parameter Ekstraksi dengan Pengembangan Polieugenol Asetat

Untuk mengetahui kemampuan pengembangan polieugenol asetat hasil sintesis dalam memisahkan ion-ion logam Fe(III), Cr(III), Ni(II), Pb(II), Co(II), dan Cu(II) dalam larutan melalui percobaan ekstraksi cair-cair, maka faktor yang berpengaruh perlu dioptimasi. Konsentrasi ion logam yang terkompleks ditentukan dengan mengukur sisa ion logam dalam fasa air dengan Spektrometri Serapan Atom (SSA).

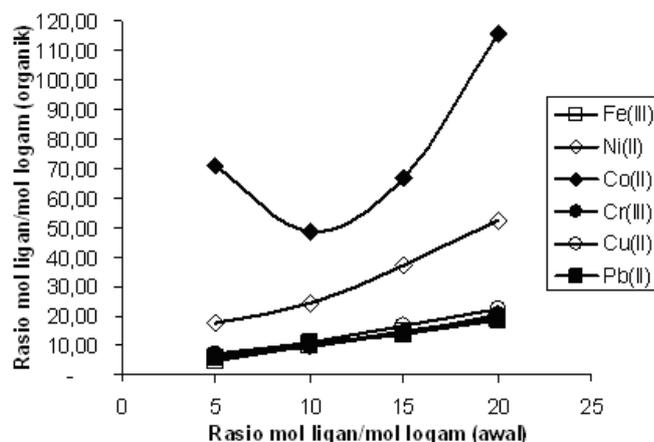
Pengaruh pH

Kemampuan polieugenol asetat untuk memisahkan ion logam Fe(III), Cr(III), Ni(II), Pb(II), Co(II), dan Cu(II) melalui metode ekstraksi berkaitan dengan kapasitas polieugenol asetat menampung ion logam melalui pertukaran proton pada gugus aktif asetat yang ada. Hasil pengujian terhadap enam ion logam, menunjukkan bahwa jumlah terekstraksi maksimum pada pH 3-6 untuk ion Fe(III), pH 5 untuk ion Cr(III), Ni(II), Co(II), dan pH 6 untuk ion Cu(II), dan Pb(II) seperti ditunjukkan pada Gambar 4.

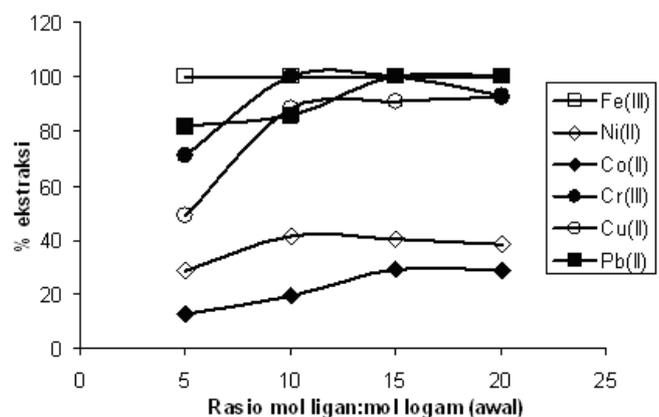
Dari grafik pH menunjukkan kenaikan pH menyebabkan penurunan konsentrasi logam di fasa air atau kenaikan persen ekstraksi terutama untuk ion Fe(III), Cr(III), Pb(II), dan Cu(II) walaupun ion Ni(II) dan Co(II) juga turut terekstraksi. Namun di atas pH 5 atau di atas pH optimum terjadi penurunan persen ekstraksi untuk ion Cr(III), Ni(II), dan Co(II) karena kemungkinan ion logam mengalami hidrolisis atau pengendapan sehingga jumlah ion logam yang terkompleks juga menjadi lebih kecil [1]. Hal ini sesuai dengan sifat pengembangan asam yaitu kemampuan membentuk kom-



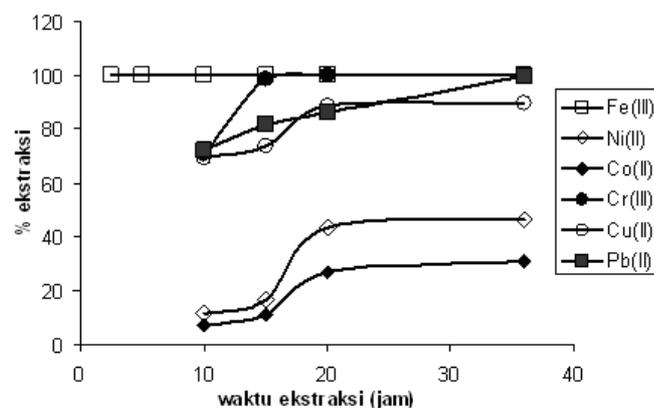
Gambar 4. Grafik hubungan pH larutan terhadap persen ekstraksi



Gambar 6. Grafik hubungan rasio mol ligan : mol logam (organik)



Gambar 5. Grafik hubungan persen ekstraksi dengan rasio mol ligan : mol logam



Gambar 7. Grafik hubungan waktu ekstraksi terhadap persen ekstraksi

pleks dengan ion logam sangat dipengaruhi oleh pH dan spesiasi ion logam dalam larutan serta keasamaan logam yang akan dipisahkan. Kemungkinan lain disebabkan oleh perbedaan ukuran, tingkat hidrasi dan konstanta ikatan kompleks yang terbentuk dari masing-masing ion logam dengan fungsionalisasi dari polieugenil oksiasetat.

Pengaruh konsentrasi polieugenil oksiasetat

Konsentrasi polieugenil oksiasetat atau jumlah mol polieugenil oksiasetat dalam larutan organik akan mempengaruhi jumlah mol ion logam yang terekstraksi dari fasa air seperti ditunjukkan pada Gambar 5 dan Gambar 6.

Gambar 5 menunjukkan bahwa bertambahnya konsentrasi polieugenil oksiasetat dalam fasa organik, secara umum akan menambah jumlah ion Fe(III), Cr(III), Ni(II), Pb(II), Co(II), dan Cu(II) yang terekstraksi dengan indikasi makin kecil konsentrasi ion logam di fasa air. Untuk ion Fe(III) dengan perbandingan mol pengemban minimal (5 mL konsentrasi eugenil oksiasetat 10^{-3} M) de-

ngan 10 mL ion Fe(III) konsentrasi 10^{-4} M semua logam yang ada dalam larutan sudah terekstraksi sebesar 100%, demikian pula pada konsentrasi pengemban yang lebih besar (volume 10, 15, dan 20 mL). Hal ini berhubungan dengan jumlah gugus aktif pengemban yang makin bertambah sehingga mempunyai kemampuan lebih banyak untuk mengikat ion logam di fasa air dan kemudian berdifusi ke fasa organik [10]. Pada konsentrasi yang lebih tinggi lagi jumlah ion logam terekstraksi tidak bertambah lagi karena ion logam dalam larutan tidak ada lagi. Untuk ion logam Cr(III), Ni(II), Pb(II), Co(II), dan Cu(II) mempunyai kecenderungan yang sama namun kemampuan logam terekstraksi lebih kecil dari ion Fe(III).

Pengaruh waktu ekstraksi

Waktu ekstraksi akan mempengaruhi jumlah ion logam yang terekstraksi dari fasa air ke fasa organik. Hal ini disebabkan karena semakin lama waktu kontak antara larutan pengemban ion dengan larutan logam maka semakin banyak pula kompleks yang terbentuk

dan kemudian berdifusi ke dalam fasa organik seperti ditunjukkan pada Gambar 7.

Gambar 7 menunjukkan peningkatan lamanya waktu ekstraksi akan berdampak pada jumlah ion logam yang terekstraksi. Hal ini dikarenakan semakin lama waktu kontak antara larutan ligan dengan larutan logam maka akan semakin banyak pula ion logam di fasa air yang terkompleks kemudian terekstraksi ke dalam fasa organik sampai mencapai keadaan kesetimbangan.

Pada waktu yang pendek yaitu 10 jam laju ekstraksi akan berlangsung lambat disebabkan waktu kontak antara fasa organik dan fasa air yang relatif pendek. Dengan peningkatan lamanya waktu ekstraksi maka laju ekstraksi akan semakin bertambah sehingga persentase ion logam yang terekstraksi akan semakin besar. Pada waktu 36 jam semua ion logam dapat mencapai persen ekstraksi maksimum kecuali ion Fe(III) membutuhkan waktu yang lebih singkat dibandingkan dengan ion Cr(III), Ni(II), Pb(II), Co(II), dan Cu(II). Untuk ion Fe(III) dengan waktu ekstraksi 2,5 jam telah terekstraksi semua ion logam yang ada di fasa air ke fasa organik.

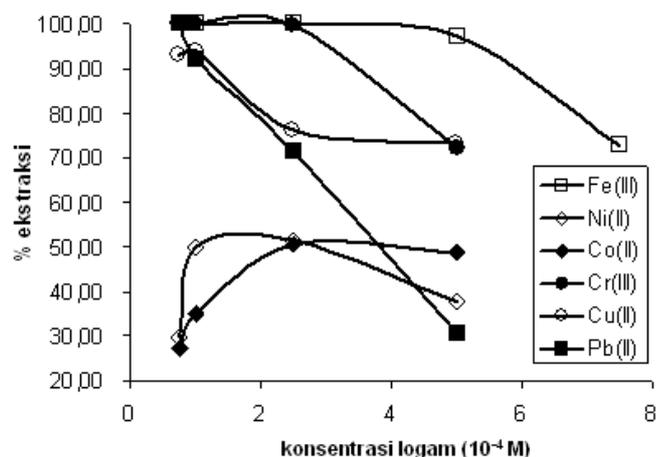
Pengaruh konsentrasi ion logam

Jumlah konsentrasi ion logam dalam larutan akan mempengaruhi kemampuan pengemban dengan konsentrasi tetap untuk diekstraksi dari fasa air ke fasa organik seperti ditunjukkan pada Gambar 8.

Gambar 8 menunjukkan bahwa ekstraksi ion logam dipengaruhi oleh konsentrasi ion logam Fe(III), Cr(III), Ni(II), Pb(II), Co(II), dan Cu(II) yang ada di fasa air. Pada saat konsentrasi ion logam di fasa air bertambah, maka jumlah yang terekstraksi juga bertambah dengan indikasi makin kecilnya konsentrasi ion-ion tersebut di fasa air. Hal ini kemungkinan karena konsentrasi ion logam pada antarmuka fasa organik lebih tinggi dibandingkan dengan konsentrasi rendah. Namun pada konsentrasi logam lebih besar yang terekstraksi justru menjadi lebih kecil. Hal ini kemungkinan disebabkan pengemban mempunyai jumlah gugus aktif (situs) dengan konsentrasi tetap, sehingga jumlah konsentrasi ion logam yang dapat dipertukarkan juga menjadi terbatas. Pada konsentrasi tertentu semua situs pengemban telah mengikat ion logam. Pada kondisi seperti ini meskipun konsentrasi ion logam bertambah tidak akan mempengaruhi jumlah ion logam yang terekstraksi, justru menurun karena aktivitas logam dalam larutan menjadi lebih kecil sehingga yang terkompleks juga menjadi berkurang.

KESIMPULAN

Polieugenil oksiasetat dapat disintesis dari polieugenol dengan asam kloro asetat yang direfluks selama 30 jam yang dikarakterisasi dengan spektrum IR



Gambar 8. Pengaruh konsentrasi logam terhadap persen ekstraksi pada pH 4 volume pengemban 5 mL (ion Fe(III)), pH 5 volume 10 mL (ion Cr(III), Ni(II), Co(II)) dan pH 6 volume 15 mL untuk ion Cu(II) dan Pb(II) dengan konsentrasi masing-masing logam 10^{-4} M dan konsentrasi pengemban oksasi asetat 10^{-3} M.

dan $^1\text{H-NMR}$ dan dapat diaplikasikan untuk pemisahan ion Fe(III), Cr(III), Ni(II), Pb(II), Co(II), dan Cu(II) menggunakan metode ekstraksi pelarut. Respon terbaik pengemban polieugenil oksiasetat untuk ion Fe(III) dengan rentang pH yang lebih lebar (3-6), perbandingan mol pengemban : mol logam (5:1) yang lebih kecil, waktu ekstraksi yang lebih singkat (2,5 jam), dan konsentrasi logam yang masih dapat terekstraksi lebih lebar ($0,75 - 5 \times 10^{-4}$ M) dibandingkan dengan ion lain yang diuji dengan urutan selektivitas Fe(III) > Cr(III) > Cu(II) > Pb(II) > Ni(II) > Co(II).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Aladin Bima Utama dan Yunita yang telah membantu dalam pengumpulan data.

DAFTAR PUSTAKA

1. Badmus M.A.O, Audu, and Anyata, B.U. 2007, *African J. Biotechnol.*, 6 (3), 238-242.
2. Cosar T. and Ziyadanogullari, R. 1997, *Turk. J. Chem.*, 22, 379-386.
3. Geckeler, K.E., 2001, *Pure Appl. Chem.*, 73, 129-136.
4. Anupama, G. and Singh, A.K., 2004, *React. Funct. Polym.*, 61, 255-263.
5. Leszek, G., 2005, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 39, 117-128.
6. Takahiko, K., Toh, T., Kubota, F., Goto, M., Shinkai, S., and Nakashio, F., 1998, *Anal. Sci.*, 14, 501-506.

7. Keshmirizadeh, E., Modarress, H., Eliassi, A., Mansoori, G.A. 2003, *Eur. Polym. J.*, 39, 1141-1150.
8. Mulder, M, 1991, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht.
9. Ouejhani, A., Dachraout, M., Lalleve, G., and Fauvarque, J.F., 2003, *Anal. Sci.*, 19, 11, 1499.
10. Beata, P., Walkowiak, W., and Wozniak, M.J., 2005, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 39, 89-98.
11. Santarosa, V.E., Peretti., F., Caldart, V., Zoppas, J., and Zeni, M., 2002, *Study Desalination*, 149, 389-391.
12. Sharma, R.K., 2001, *Pure Appl. Chem.*, 73 (1), 181-186.
13. Siswanta, D., 1993, *Design and Synthesis of Selective Ammonium Ionophores for An Ion-Selective Electrode*, Thesis, Keio University, Keio.
14. Steven, M.P., 1975, *Polymer Chemistry An Introduction*. Addison-Wesley, Publishing Company Inc., London.