

**EKSTRAKSI  $\text{Cu}^{2+}$  MENGGUNAKAN METODE TRANSPORT  
MEMBRAN CAIR DENGAN PEMBENTUKAN KOMPLEKS  
Cu-OKSINAT**



Disusun Oleh :

**Dewi Sukmawati**

**M0301017**

SKRIPSI

Ditulis dan diajukan untuk memenuhi sebagian persyaratan mendapatkan gelar  
Sarjana Sains Kimia

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS SEBELAS MARET  
SURAKARTA**

**2007**

**HALAMAN PENGESAHAN**

Skripsi ini dibimbing oleh:

Pembimbing I

Pembimbing II

Dra. Tri Martini, M.Si.  
NIP. 131 479 681

Abu Masykur, M.Si.  
NIP. 132 162 020

Dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi pada:

Hari : Senin

Tanggal : 21 Mei 2007

Anggota Tim Penguji

1. Sri Hastuti, M.Si.  
NIP. 132 162 562

1.....

2. Yuniawan Hidayat, M.Si.  
NIP. 132 308 802

2.....

Disahkan oleh

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Sebelas Maret Surakarta

Dekan,

Ketua Jurusan Kimia,

Prof. Drs. Sutarno, M.Sc, Ph.D  
NIP. 131 649 948

Drs. Sentot Budi R, Ph.D.  
NIP. 131 570 162

## **PERNYATAAN**

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi saya yang berjudul “EKSTRAKSI  $\text{Cu}^{2+}$  MENGGUNAKAN METODE TRANSPORT MEMBRAN CAIR DENGAN PEMBENTUKAN KOMPLEKS Cu-OKSINAT” adalah benar-benar hasil penelitian sendiri dan tidak terdapat karya yang pernah diajukan untuk memperoleh gelar kesarjanaan di suatu perguruan tinggi, dan sepanjang pengetahuan saya juga tidak terdapat kerja atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis diacu dalam naskah ini dan disebutkan dalam daftar pustaka.

Surakarta, Mei 2007

**DEWI SUKMAWATI**

## ABSTRAK

Dewi Sukmawati, 2007, EKSTRAKSI  $\text{Cu}^{2+}$  MENGGUNAKAN METODE TRANSPORT MEMBRAN CAIR DENGAN PEMBENTUKAN KOMPLEKS Cu-OKSINAT. Skripsi. Jurusan Kimia. Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret.

Telah dilakukan penelitian mengenai ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  menggunakan metode transport membran cair dengan pembentukan kompleks Cu-oksinat. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui kondisi optimum dari ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  dengan oksin yang meliputi pH fase sumber dan waktu ekstraksi serta besarnya efisiensi ekstraksi pada transport logam tunggal maupun secara bersamaan.

Penentuan pH larutan dilakukan dengan metode *batch* pada waktu ekstraksi 10 menit, waktu kesetimbangan 10 menit dan konsentrasi oksin  $1,25 \times 10^{-2}$  M dengan memvariasi pH larutan 2, 3, 4, 5 dan 6. Penentuan waktu ekstraksi dengan metode transport membran cair dilakukan dengan memvariasi waktu ekstraksi 1, 2, 3, 4, 5, 6 dan 7 jam. Asam yang digunakan di fase penerima adalah  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M. Logam uji yang digunakan untuk mengetahui efektivitas dari ligan oksin adalah  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  dan  $\text{Ni}^{2+}$ . Analisis logam di fase air ditentukan dengan Spektroskopi Serapan Atom (SSA).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  dengan ligan oksin yaitu waktu ekstraksi 10 menit, waktu kesetimbangan 10 menit (metode *batch*), pH larutan 3 dan waktu ekstraksi 4 jam (metode transport membran cair). Pada kondisi optimum ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  dengan ligan oksin menggunakan metode transport membran cair tersebut diperoleh efisiensi ekstraksi di fase penerima pada transport logam tunggal untuk  $\text{Cu}^{2+}$  sebesar 45,18% dan untuk  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  masing-masing sebesar 0%, sedangkan efisiensi ekstraksi di fase penerima pada transport logam secara bersamaan untuk  $\text{Cu}^{2+}$  sebesar 35,95% dan untuk  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  masing-masing sebesar 0%.

Kata kunci : ekstraksi,  $\text{Cu}^{2+}$ , metode transport membran cair, kompleks Cu-oksinat.

## ABSTRACT

Dewi Sukmawati, 2007, THE EXTRACTION OF  $\text{Cu}^{2+}$  USING LIQUID MEMBRANE TRANSPORT METHOD BY FORMATION OF Cu-OXINAT COMPLEX. Thesis. Departement of Chemistry. Mathematic and Science Faculty. Sebelas Maret University.

The extraction of  $\text{Cu}^{2+}$  using liquid membrane transport method by formation of Cu-oxinat had been done. The research was determined optimum conditions of  $\text{Cu}^{2+}$  extraction with oxine, that were pH of source phase, extraction time and to determine the efficiency extraction in transport single metal and transport with many metals.

The determination of pH was carried out in batch method with extraction time 10 minutes, equilibrium time 10 minutes and oxine concentration  $1,25 \times 10^{-2}$  M with variation pH were 2, 3, 4, 5, 6. The determination of extraction time was carried out using liquid membrane transport method with variation extraction time were 1, 2, 3, 4, 5, 6 and 7 hours. Acid which was used in receiving phase was  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M. Metals which were used to determine the effectivity of oxine were  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ . The analysis metals in water phase were determined by Atomic Absorbtion Spectroscopy (AAS).

The result showed that extraction of  $\text{Cu}^{2+}$  with oxine under optimum condition were extraction time 10 minutes, equilibrium time 10 minutes (batch method), pH solution was 3, extraction time 4 hours (liquid membrane transport method). The efficiency extraction of  $\text{Cu}^{2+}$  using liquid membrane transport method in transport single metal in receiving phase under optimum condition was 45,18% and for  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  were 0% respectively, in the other hand the efficiency extraction of  $\text{Cu}^{2+}$  in transport with many metals in receiving phase was 35,95% and for  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  were 0% respectively.

Key words : extraction,  $\text{Cu}^{2+}$ , liquid membrane transport method, Cu-oxinat complex.

## **MOTTO**

“ Saat dilahirkan engkau menangis sementara orang lain tertawa, maka perbanyaklah amalanmu sehingga engkau tersenyum saat meninggal dan orang lain menangis “

(NN)

“ Jangan kecewa karena ilmumu tidak dihargai, sebab jika ada perubahan jaman mungkin ilmu yang kau miliki itu dapat menguasai dunia dan berguna untuk manusia sedunia “

(Aporisma Djawa)

“ Lebih baik kehilangan uang / harta benda daripada kehilangan harga diri dan kehormatan. Dalam pergaulan janganlah melawan arus tetapi ikutlah arus itu, namun ingatlah jangan sampai terhanyut dan berlebihan “

(Aporisma Djawa)

## **PERSEMBAHAN**

Karya ini aku persembahkan kepada :

Ayah dan Ibuku tercinta, terima kasih atas perjuangan, dukungan, kepercayaan, cinta dan kasih sayangnya.

Kakakku tersayang, terima kasih atas semangat dan dorongannya.

Kakek dan Nenekku, terima kasih atas doa restunya.

Seluruh keluargaku, terima kasih atas perhatiannya.

Sahabat-sahabat baikku (Tia, Irma, Sari, Opik, Siska, Dina), terima kasih atas kebersamaan dan bantuannya.

## KATA PENGANTAR

Puji Syukur kepada Allah SWT atas segala limpahan nikmat dan karunia-NYA sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi dengan judul “Ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  Menggunakan Metode Transport Membran Cair dengan Pembentukan Kompleks Cu-Oksinat”.

Skripsi ini tidak akan selesai tanpa adanya bantuan dan dukungan dari banyak pihak, karena itu dengan segala kerendahan hati penulis menyampaikan terima kasih kepada :

1. Prof. Drs. Sutarno, M.Sc., Ph.D., selaku Dekan Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta.
2. Drs. Sentot Budi Rahardjo, Ph.D. selaku Ketua Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta.
3. Dra. Tri Martini, M.Si. selaku Pembimbing I dan Pembimbing Akademis yang telah memberi bimbingan dan pengarahan dalam perkuliahan, penelitian dan penyusunan skripsi.
4. Abu Masykur, M.Si. selaku Pembimbing II yang telah memberi bimbingan dan pengarahan dalam penelitian dan penyusunan skripsi.
5. Dr.rer.nat. Fajar Rakhman Wibowo, M.Si. selaku Ketua Sub-Laboratorium Kimia Pusat Universitas Sebelas Maret Surakarta.
6. Desi Suci Handayani, M.Si. selaku Ketua Laboratorium Kimia Fakultas MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta.
7. Semua pihak yang tidak dapat penulis sebutkan satu-persatu.

Penulis menyadari bahwa masih banyak kekurangan dalam penyusunan skripsi ini, oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran untuk menyempurnakannya. Akhir kata penulis berharap semoga karya kecil ini dapat bermanfaat bagi pembaca.

Surakarta, Mei 2007

Dewi Sukmawati



## DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PENGESAHAN.....	ii
HALAMAN PERNYATAAN .....	iii
HALAMAN ABSTRAK.....	iv
HALAMAN ABSTRACT .....	v
HALAMAN MOTTO .....	vi
HALAMAN PERSEMBAHAN .....	vii
KATA PENGANTAR .....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xi
DAFTAR GAMBAR .....	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiii
BAB I PENDAHULUAN .....	1
A. Latar Belakang Masalah.....	1
B. Perumusan Masalah.....	3
1. Identifikasi Masalah .....	3
2. Batasan Masalah.....	4
3. Rumusan Masalah .....	4
C. Tujuan Penelitian.....	5
D. Manfaat Penelitian.....	5
BAB II LANDASAN TEORI .....	6
A. Tinjauan Pustaka .....	6
1. Tembaga (Cu).....	6
2. Ekstraksi.....	7
3. Senyawa 8-Hidroksiquinolin (Oksin) .....	11
4. Spektroskopi Serapan Atom (SSA).....	14
B. Kerangka Pemikiran .....	15
C. Hipotesis .....	16
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	17

A. Metodologi Penelitian .....	17
B. Tempat dan waktu Penelitian .....	17
C. Alat dan Bahan yang digunakan.....	17
1. Alat.....	17
2. Bahan.....	17
D. Prosedur Penelitian.....	18
E. Pengumpulan Data.....	23
F. Teknik Analisis Data.....	24
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....	25
A. Optimasi pH Fase Sumber secara Ekstraksi <i>Batch</i> .....	25
B. Penentuan Waktu Ekstraksi Optimum Cu <sup>2+</sup> Melalui Membran Cair.....	27
C. Efisiensi Ekstraksi Cu <sup>2+</sup> dengan Ligan Oksin dalam Transport Logam Tunggal .....	30
D. Efisiensi Ekstraksi Cu <sup>2+</sup> dengan Ligan Oksin dalam Transport Logam secara Bersamaan.....	34
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	36
A. KESIMPULAN .....	36
B. SARAN .....	36
DAFTAR PUSTAKA .....	37
LAMPIRAN.....	40

## DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 1. Konstanta Pembentukan Kompleks Oksin dengan Berbagai Ion Logam .....	13
Tabel 2. Konstanta Kestabilan Kompleks Oksin dengan Berbagai Ion Logam .....	13
Tabel 3. Hubungan antara Persen (%) E vs pH pada Waktu Ekstraksi 10 Menit, Waktu Kesetimbangan 10 Menit dan Konsentrasi Oksin $1,25 \times 10^{-2}$ M .....	25
Tabel 4. Persen (%) $\text{Cu}^{2+}$ di Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima pada Berbagai Variasi Waktu Ekstraksi dengan pH Fase Sumber 3, [oksin] $1,25 \times 10^{-2}$ M dan Fase Penerima $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,05 M .....	28
Tabel 5. Data Persen (%) Jumlah Ion Logam Tertransport dalam Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima pada Transport Logam Tunggal dengan pH Fase Sumber 3, [oksin] $1,25 \times 10^{-2}$ M, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 0,05 M dan Waktu Ekstraksi 4 Jam .....	31
Tabel 6. Persen (%) Jumlah Ion Logam Tertransport dalam Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima pada Transport Logam secara Bersamaan dengan pH Fase Sumber 3, [oksin] $1,25 \times 10^{-2}$ M, $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 0,05 M dan Waktu Ekstraksi 4 Jam .....	34

## DAFTAR GAMBAR

	Halaman
Gambar 1. Mekanisme Transport Membran Cair .....	11
Gambar 2. Struktur 8-hidroksiquinolin .....	12
Gambar 3. Struktur Zwitter Ion dari 8-Hidroksiquinolin.....	12
Gambar 4. Reaksi Pembentukan Kompleks Cu(II)-Oksinat .....	13
Gambar 5. Kurva Hubungan antara %E dengan pH pada Waktu Ekstraksi 10 Menit, Waktu Kesetimbangan 10 Menit dan [Oksin] $1,25 \times 10^{-2}$ M.....	26
Gambar 6. Kurva Hubungan antara % $\text{Cu}^{2+}$ di Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima terhadap Waktu Ekstraksi dengan pH Fase Sumber 3, [oksin] $1,25 \times 10^{-2}$ M dan $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ Fase Penerima 0,05 M .....	29

## DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Data Absorbansi Cu Fase Air pada Variasi pH Larutan, Waktu Ekstraksi 10 Menit, Waktu Kesetimbangan 10 Menit dan [Oksin] $1,25 \times 10^{-2}$ M.....	40
Lampiran 2. Perhitungan Konsentrasi Cu, Perbandingan Distribusi (D) dan Persen Ekstraksi (%E) pada pH 2 .....	41
Lampiran 3. Konsentrasi Cu Fase Air Sebelum Ekstraksi, Sesudah Ekstraksi dan Fase Organik pada Variasi pH Larutan, Waktu Ekstraksi 10 Menit, Waktu Kesetimbangan 10 Menit serta Konsentrasi Oksin $1,25 \times 10^{-2}$ M.....	42
Lampiran 4. Data Absorbansi dan Konsentrasi Cu di Fase Sumber dan Fase Penerima dengan Variasi Waktu Ekstraksi, pH Fase Sumber 3, [Oksin] $1,25 \times 10^{-2}$ M dan [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] Fase Penerima 0,05 M.....	43
Lampiran 5. Perhitungan Konsentrasi Cu di Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima dengan Waktu Ekstraksi 1 Jam.....	44
Lampiran 6. Data Konsentrasi Cu di Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima dengan Variasi Waktu Ekstraksi, pH Fase Sumber 3, Konsentrasi Oksin $1,25 \times 10^{-2}$ M dan Fase Penerima H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 M .....	45
Lampiran 7. Perhitungan Persen (%) Transport Cu di Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima dengan Waktu Ekstraksi 1 Jam .....	46
Lampiran 8. Data Absorbansi dan Konsentrasi Berbagai Ion Logam di Fase Sumber dan Fase Penerima dalam Transport Logam Tunggal, Waktu Ekstraksi 4 Jam, pH Fase Sumber 3, [Oksin] $1,25 \times 10^{-2}$ M serta [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] Fase Penerima 0,05 M.....	47

Lampiran 9. Data Konsentrasi Berbagai Ion Logam di Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima dalam Transport Logam Tunggal pada Waktu Ekstraksi 4 Jam, pH Fase Sumber 3, [Oksin] $1,25 \times 10^{-2}$ M serta Fase Penerima $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,05 M .....	49
Lampiran 10. Data Absorbansi dan Konsentrasi Berbagai Ion Logam di Fase Sumber dan Fase Penerima dalam Transport Logam Bersamaan, Waktu Ekstraksi 4 Jam, pH Fase Sumber 3, [Oksin] $1,25 \times 10^{-2}$ M serta $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ Fase Penerima 0,05 M.....	50
Lampiran 11. Data Konsentrasi Berbagai Ion Logam di Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima dalam Transport Logam Bersamaan pada Waktu Ekstraksi 4 Jam, pH Fase Sumber 3, [Oksin] $1,25 \times 10^{-2}$ M serta Fase Penerima $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,05 M ....	52

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **A. Latar Belakang Masalah**

Air sering tercemar oleh komponen-komponen bahan anorganik, diantaranya berbagai logam berat yang berbahaya. Salah satu logam berat berbahaya tersebut adalah tembaga (Cu). (Fardiaz, 2003). Tembaga banyak digunakan sebagai bahan baku dalam industri karena memiliki beberapa sifat, antara lain dapat menghantarkan listrik dan panas serta dapat digunakan sebagai katalis untuk meningkatkan efisiensi produksi. (Considine and Considine, 1994). Tembaga yang digunakan dalam proses produksi akan menghasilkan sisa-sisa produksi sebagai limbah. Limbah yang masih mengandung unsur atau senyawa tembaga tersebut dapat membawa dampak negatif berupa kerusakan lingkungan yang disebabkan karena pencemaran logam berat Cu. Pencemaran logam Cu sangat berbahaya bagi manusia, karena logam Cu yang masuk ke tubuh manusia dalam jumlah berlebih akan menimbulkan pengaruh buruk terhadap fungsi fisiologis tubuh (Palar, 1994). Mengingat dampak negatif yang ditimbulkan oleh pencemaran logam Cu, maka telah dilakukan berbagai cara untuk mengambil kembali (*recovery*) logam Cu dari limbah. (Sonawale, S.B., Ghalsasi, Y.V. and Argekar, A.P., 2001).

*Recovery* logam Cu dari limbah dapat dilakukan dengan beberapa metode, diantaranya ekstraksi pelarut, pengendapan dan adsorpsi (Hiratani, K., Sugihara, H., Kasuga, K., Fujiwara, K., Hayashita, T. and Bartsch, R.A., 1994). Dari berbagai macam metode tersebut, ekstraksi merupakan metode yang paling banyak digunakan. Watanabe, K., Tanaka, T., Iburaim, A. dan Itagaki, M. (2001) menggunakan metode ekstraksi pelarut kontinu untuk memisahkan Cu(II) dari Fe(III) dengan ligan 8-hidroksiquinolin (oksin). Tsuguchi, A., Ohashi, A., Choi, S.Y., Imura, H. dan Ohasi, K. (2002) telah melakukan ekstraksi vanadium (V) menggunakan 2-metil-8-hidroksiquinolin. Setiadi (2005) telah melakukan ekstraksi Cu(II) menggunakan ligan oksin dengan menambahkan tri oktilfosfin oksida (TOPO). Hasil dari penelitian-penelitian diatas menunjukkan bahwa logam

yang telah diekstraksi masih berada di fase organik dalam bentuk kompleks logam-ligan.

*Recovery* logam dari kompleks dapat dilakukan dengan memutus ikatan antara logam-ligan. Salah satu metode dalam ekstraksi untuk *recovery* logam dari kompleks logam-ligan adalah dengan metode transport membran cair. Metode transport membran cair merupakan gabungan antara ekstraksi dan stripping yang dilakukan dalam satu proses (Akhond and Bagheri, 2002). Dalam metode transport membran cair, terjadi transport logam dari fase sumber ke fase penerima melalui membran cair dengan tahapan difusi ion logam kedalam antar muka fase sumber-fase membran, reaksi kimia (kompleksasi) dengan suatu molekul pembawa, difusi kompleks melalui fase membran cair, reaksi kimia (dekompleksasi) pada antar muka fase membran-fase penerima, serta difusi ion logam ke dalam ruang fase penerima. (Van den Berg and Smolders, 1992).

Keuntungan metode ini yaitu pelaksanaan pemisahan sederhana, mengurangi jumlah pelarut organik yang digunakan dan pemisahan sejumlah ion dapat dilakukan secara kontinu dalam satu unit operasi (Zolgharnein, J., Hosseini, S., Azimi, G. and Sangi, M. R., 2003; Abbaspour and Tavakol, 1999). Banyaknya keuntungan yang dimiliki metode ini, telah menarik perhatian para peneliti (Van den Berg and Smolders, 1992). Hiratani, K., Hirose, T., Fujiwara, K. dan Saito, K. (1990) menggunakan ligan N-(8-quinolil)-N'-(2 piridimetil)malonamida untuk transport ion  $\text{Cu}^{2+}$  dengan membran cair kloroform. Akhond dan Bagheri (2002) menggunakan 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol sebagai ligan pembawa untuk transport ion  $\text{Cu}^{2+}$  dengan selektivitas tinggi.

*Recovery* dengan metode transport membran cair berdasarkan penelitian-penelitian yang telah dilakukan memerlukan ligan yang efektif untuk memisahkan ion logam dari kompleksnya. Adanya ion logam lain yang terdapat dalam sampel akan mempengaruhi terbentuknya kompleks antara ligan dengan ion logam target. Ion logam lain akan berkompetisi dengan ion logam target membentuk kompleks dengan ligan sehingga akan berpengaruh pada efisiensi ekstraksi, karena itu efisiensi ekstraksi terhadap ion logam tertentu harus diteliti. Banyak molekul organik yang dapat digunakan sebagai ekstraktan logam tembaga, diantaranya



adalah oksin, 2-metil-8-hidroksiquinolin, tri butil fosfat (TBP), metil isobutil keton (MIBK), tri butil fosfin oksida (TBPO), dan TOPO (Sonawale *et al*, 2001; Tsuguchi *et al*, 2002).

Oksin yang diberi notasi HL, merupakan ligan membran bidentat yang banyak digunakan sebagai ekstrakstan ion logam. Oksin mempunyai donor oksigen dan nitrogen sehingga dapat membentuk kompleks kelat netral dengan logam tembaga dalam bentuk kompleks Cu-oksinat. Kompleks Cu-oksinat ini tidak larut dalam air tetapi larut dalam pelarut organik. (Ueno K., Imamura, T., Cheng, K.L., 1992).

Metode yang digunakan Setiadi (2005) dalam ekstraksi Cu(II) menggunakan ligan oksin dengan menambahkan TOPO adalah metode *batch*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pH optimum fase sumber adalah pada pH asam. Selain itu, persen ekstraksi untuk ekstraksi Cu dengan oksin sebesar 93,25% dan dengan penambahan TOPO menunjukkan persen ekstraksi sebesar 99,79%. Kenaikan persen ekstraksi dengan penambahan TOPO relatif kecil, yaitu sekitar 6%.

Penelitian ini melakukan *recovery* logam  $\text{Cu}^{2+}$  dari kompleks Cu – oksinat dengan metode transport membran cair. pH optimum fase sumber dari penelitian Setiadi (2005) dikaji ulang karena pada umumnya kondisi optimum ekstraksi adalah pada kondisi netral. Efisiensi ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  pada transport logam tunggal maupun dengan adanya ion logam pengganggu juga dipelajari untuk mengetahui banyaknya ion  $\text{Cu}^{2+}$  yang dapat dipindahkan ke fase penerima oleh ligan oksin.

## **B. Perumusan Masalah**

### **1. Identifikasi Masalah**

Ligan oksin adalah ligan yang memiliki lipofilisitas tinggi sehingga mudah larut dalam pelarut organik. Pelarut organik ini juga berfungsi sebagai membran pemisah antara fase sumber dengan fase penerima. Beberapa pelarut organik yang dapat digunakan antara lain karbon tetraklorida, toluena, diklorometana, dan kloroform. Pemilihan pelarut salah satunya berdasarkan pada massa jenis pelarut.

Kemampuan transport ion  $\text{Cu}^{2+}$  dari fase sumber ke fase penerima dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya pH larutan fase sumber, konsentrasi ligan pembawa, pH larutan fase penerima, jenis asam pada fase penerima dan waktu ekstraksi.

Efisiensi ekstraksi ditentukan oleh banyaknya ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  yang dapat dipindahkan dari fase sumber ke fase penerima pada transport logam tunggal maupu dengan adanya ion logam pengganggu. Banyaknya logam-logam uji yang dapat dipindahkan dari fase sumber ke fase penerima dapat diketahui dengan melakukan analisis kuantitatif terhadap logam uji.

## 2. Batasan Masalah

Berdasarkan identifikasi masalah diatas, maka pada penelitian ini masalah dibatasi pada :

- a. Pelarut ligan sekaligus membran cair yang digunakan adalah kloroform.
- b. Waktu ekstraksi fase sumber (metode *batch*) adalah 10 menit, Waktu kesetimbangan fase sumber adalah 10 menit (Setiadi, 2005), Konsentrasi oksin yang digunakan sebesar  $1,25 \times 10^{-2}$  M dan asam yang digunakan pada fase penerima adalah  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M (Hiratani *et al*, 1990).
- c. Optimasi pH fase sumber dilakukan secara ekstraksi *batch* dengan variasi pH 2 sampai 6 dan optimasi waktu ekstraksi (metode transport membran cair) dilakukan dengan memvariasi waktu ekstraksi 1 sampai 7 jam.
- d. Logam yang digunakan untuk mengetahui efektivitas dari ligan oksin adalah  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$ .
- e. Analisis logam dalam fase air dilakukan dengan Spektroskopi Serapan Atom (SSA).

## 3. Rumusan Masalah

Berdasarkan identifikasi dan batasan masalah diatas maka rumusan masalah dalam penelitian ini adalah :

- a. Bagaimanakah kondisi optimum ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  dengan konsentrasi ligan oksin  $1,25 \times 10^{-2}$  M dalam kloroform yang meliputi pH fase sumber pada

waktu ekstraksi 10 menit, waktu kesetimbangan 10 menit menggunakan metode *batch* (Setiadi, 2005) dan waktu ekstraksi menggunakan metode transport membran cair?

- b. Berapakah efisiensi ekstraksi untuk  $\text{Cu}^{2+}$  dengan ligan oksin dalam kloroform pada kondisi (a) untuk transport logam tunggal maupun dengan adanya ion logam pengganggu menggunakan metode transport membran cair?

### **C. Tujuan Penelitian**

Berdasarkan permasalahan tersebut diatas, maka penelitian ini bertujuan untuk:

1. Mengetahui kondisi optimum ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  dengan konsentrasi ligan oksin  $1,25 \times 10^{-2}$  M dalam kloroform yang meliputi pH fase sumber pada waktu ekstraksi 10 menit, waktu kesetimbangan 10 menit menggunakan metode *batch* (Setiadi, 2005) dan waktu ekstraksi menggunakan metode transport membran cair.
2. Mengetahui besarnya efisiensi ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  dengan ligan oksin dalam kloroform pada kondisi (1) untuk transport logam tunggal maupun dengan adanya ion logam pengganggu menggunakan metode transport membran cair.

### **D. Manfaat Penelitian**

1. Manfaat teoritis, merupakan sumbangan dalam peningkatan Ilmu Pengetahuan terutama dibidang kimia analitik khususnya untuk ekstraksi.
2. Manfaat praktis, dapat digunakan dalam industri kimia yaitu pada proses pemisahan logam berat dengan menerapkan metode transport melalui membran cair.

## BAB II

### LANDASAN TEORI

#### A. Tinjauan Pustaka

##### 1. Tembaga (Cu)

Tembaga (Cu) merupakan salah satu logam transisi berwarna coklat kemerahan dengan nomor atom 29, berat atom relatif 63,546 g/mol, berat jenis 8,94 g/cm<sup>3</sup>, titik lebur 1083°C dan titik didih 2595°C. Tembaga dalam tabel periodik unsur menempati golongan IB periode 4 dengan konfigurasi elektron [Ar] 3d<sup>10</sup> 4s<sup>1</sup> (Hampel and Hawley, 1973). Tembaga tidak larut dalam asam sulfat encer tetapi larut dalam asam sulfat pekat dengan pemanasan menghasilkan tembaga sulfat (Considine and Considine, 1994).

Unsur tembaga dialam sebagian besar terdapat dalam bentuk persenyawaan, misalnya kalkopirit (CuFeS<sub>2</sub>), kalkosit (Cu<sub>2</sub>S), bornit (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>), tenorit (CuO), dan malasit [CuCO<sub>3</sub>.Cu(OH)<sub>2</sub>] (Kirk-Othmer, 1993).

Ion yang dibentuk oleh tembaga pada umumnya mempunyai tingkat oksidasi +1 dan +2. Ion yang mempunyai tingkat oksidasi +1 disebut ion kupro dan yang mempunyai tingkat oksidasi +2 disebut ion kupri. Ion kupri lebih stabil daripada ion kupro. (Patnaik, 2003).

Ion Cu(II) berdasarkan deret Irving-Williams memiliki stabilitas kompleks yang besar dibandingkan dengan logam transisi deret pertama yang lain dengan urutan : Mn<sup>2+</sup> < Co<sup>2+</sup> < Ni<sup>2+</sup> < Cu<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup> (Hampel and Hawley, 1973; Palar, 1994).

Tembaga mempunyai sifat kelistrikan dan konduktivitas termal yang baik, tahan terhadap korosi dan mudah dibuat paduan logam (*alloy*) dengan logam lain (Sax and Lewis, 1987). Sifat-sifat yang dimiliki tembaga tersebut menyebabkan tembaga banyak digunakan dalam kehidupan manusia, antara lain sebagai kawat penghantar listrik, katalis, insektisida, fungisida, dan dapat digunakan sebagai paduan logam, misalnya perunggu dan kuningan (Palar, 1994).

## 2. Ekstraksi

Ekstraksi adalah metode pemisahan yang berdasarkan pada proses distribusi zat terlarut (solut) dalam dua pelarut (solven) yang tidak saling bercampur. Apabila suatu solut terdistribusi diantara dua pelarut yang tidak saling bercampur, maka ada hubungan tertentu antara konsentrasi solut didalam dua fase pada kesetimbangan. Hubungan ini dikemukakan oleh Nerst, yang menyatakan bahwa suatu solut akan terdistribusi antara dua pelarut yang tidak bercampur, sedemikian rupa hingga perbandingan konsentrasi dalam suatu kesetimbangan pada suhu dan tekanan tertentu adalah tetap. Hubungan ini berlaku jika pada kesetimbangan tidak terjadi interaksi kimia antara zat-zat dalam larutan, sehingga dapat dinyatakan dengan persamaan :

$$K_d = \frac{C_o}{C_a} \dots\dots\dots (1)$$

dimana koefisien distribusi ( $K_d$ ) merupakan perbandingan solut dalam pelarut organik ( $C_o$ ) dan solut dalam pelarut air ( $C_a$ ) (Soendoro, R., Widaningsih, W., Rahardjeng, S., 1981).

Jika pada ekstraksi terjadi interaksi kimia seperti asosiasi dan disosiasi, maka yang dihitung adalah perbandingan distribusi ( $D$ ) tanpa memperhitungkan apapun bentuk solut dalam pelarut tersebut.

$$D = \frac{\text{konsentrasi total solut dalam pelarut organik}}{\text{konsentrasi total solut dalam pelarut air}} \dots\dots\dots (2)$$

(Pudjaatmaka, A.H. dan Setiono, L., 1994).

Efisiensi ekstraksi dapat ditentukan dengan membandingkan banyaknya hasil ekstraksi dengan banyaknya solut mula-mula, dengan persamaan :

$$\% E = \frac{\sum f_o}{\sum f_{total}} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

dimana  $f_{total}$  merupakan jumlah total solut dan  $f_o$  merupakan jumlah solut yang terekstrak ke fasa organik,  $f_o = C_o V_o$  dan  $f_{total} = C_o V_o + C_a V_a$  maka

$$\%E = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_a V_a} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

apabila diketahui :

$$D = \frac{C_o}{C_a}$$

maka :

$$\%E = \frac{C_o V_o / C_a}{C_o V_o / C_a + C_a V_a / C_a} \times 100\% \dots\dots\dots (5)$$

$$\%E = \frac{D V_o}{D V_o + V_a} \times 100\% \dots\dots\dots (6)$$

$$\%E = \frac{D}{D + (V_a / V_o)} \times 100\% \dots\dots\dots (7)$$

Jika perbandingan  $V_a : V_o = 1 : 1$ , maka akan didapat persamaan :

$$\%E = \frac{D}{D + 1} \times 100\% \dots\dots\dots (8)$$

dimana : %E adalah persen ekstraksi,  $C_o$  adalah konsentrasi solut dalam fase organik,  $V_o$  adalah volume fase organik,  $C_a$  adalah konsentrasi solut dalam fase air dan  $V_a$  adalah volume fase air. (Christian, 1986).

Berdasarkan prosesnya, ekstraksi dapat dibagi menjadi ekstraksi solvasi, ekstraksi kelat dan ekstraksi pasangan ion.

a. Ekstraksi Solvasi

Ekstraksi solvasi adalah ekstraksi yang prosesnya melalui pembentukan kompleks asosiasi ion dimana molekul-molekul pelarut terlibat dalam pembentukan kompleks tersebut sehingga ion logam dapat terdistribusi ke fase organik, contohnya adalah ekstraksi  $Fe^{3+}$  menggunakan eter (Pudjaatmaka, A.H. dan Setiono, L., 1994).

b. Ekstraksi Kelat

Ekstraksi kelat adalah ekstraksi yang prosesnya melalui pembentukan kompleks kelat, yaitu pembentukan struktur cincin oleh ion logam dengan ligan kelat. Ligan kelat adalah senyawa yang memiliki dua atau lebih gugus pendonor pasangan elektron. Pasangan elektron ini akan menempati koordinasi logam membentuk senyawa lingkaran atau cincin (Ueno *et al.*, 1992). Pada pembentukan kelat, ligan kelat menetralkan muatan dari ion logam sehingga terbentuk senyawa kelat netral yang dapat diekstrak ke fase organik, contohnya adalah ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  menggunakan ligan oksin (Christian, 1986).

c. Ekstraksi Pasangan Ion

Ekstraksi pasangan ion adalah ekstraksi karena ion logam berasosiasi dengan ion-ion yang bermuatan berlawanan sehingga menghasilkan suatu spesies tak bermuatan yang dapat diekstrak ke fase organik, contohnya adalah ekstraksi  $\text{Fe}^{2+}$  menggunakan phenantrolin dan anion klorida (Pudjaatmaka, A.H. dan Setiono, L., 1994).

Beberapa metode dalam ekstraksi antara lain ekstraksi *batch*, ekstraksi *kontinu* dan ekstraksi *counter current*.

a. Ekstraksi *batch*

Ekstraksi *batch* merupakan metode yang paling sederhana bila dibanding metode yang lain karena hanya menggunakan corong pisah dalam melakukan ekstraksi. Metode ini digunakan bila perbandingan distribusi solut antara pelarut organik dan air cukup besar sehingga dapat memberi hasil optimal.

b. Ekstraksi *kontinu*

Ekstraksi *kontinu* digunakan bila perbandingan distribusi solut antara kedua pelarut relatif kecil, sehingga dapat digunakan alat soxlet untuk melakukan ekstraksi.

c. Ekstraksi *counter current*

Ekstraksi *counter current* digunakan bila perbandingan distribusi solut antara dua pelarut hampir sama, sehingga dapat digunakan alat Craig untuk melakukan ekstraksi. (Karger et al, 1979; Skoog et al, 1996).

Ekstraksi secara umum merupakan cara yang sederhana dan mudah untuk memisahkan suatu komponen dari larutannya, akan tetapi ekstraksi membutuhkan banyak pelarut organik serta agen pengompleks sehingga untuk mengatasi hal tersebut dilakukan beberapa modifikasi dari metode-metode ekstraksi yang telah disebutkan diatas. Salah satu metode yang telah dimodifikasi adalah metode transport melalui membran cair.

Metode transport melalui membran cair merupakan pengembangan dari metode ekstraksi *batch* dimana metode ini merupakan gabungan antara ekstraksi dan *stripping* yang dilakukan dalam satu proses. Metode ini dilakukan menggunakan gelas tipe-U dan terdiri dari tiga fase, yaitu fase sumber yang berisi ion logam, fase membran yang berisi ligan dan fase penerima yang berisi asam kuat. (Hiratani et al, 1990; Gaikwad, 2003). Membran sebagai komponen paling penting berisi ligan dimana ligan tersebut mempunyai struktur yang memungkinkan terjadinya kompleks. (Lamb et al, 1980). Membran cair adalah fase cair yang memisahkan dua fase cair lainnya yang tidak saling bercampur, dimana ligan pembawa dalam membran cair akan memfasilitasi transport kation ( $M^{n+}$ ) dari fase air (fase sumber) ke fase air lainnya (fase penerima) melalui membran cair. (Lamb et al, 1979).

Logam akan membentuk kompleks dengan ligan pembawa dalam fase membran. Kompleks yang terbentuk akan terdisosiasi di antarmuka fase membran–fase penerima dan logam akan dilepas kembali di fase penerima. (Lamb et al, 1980).

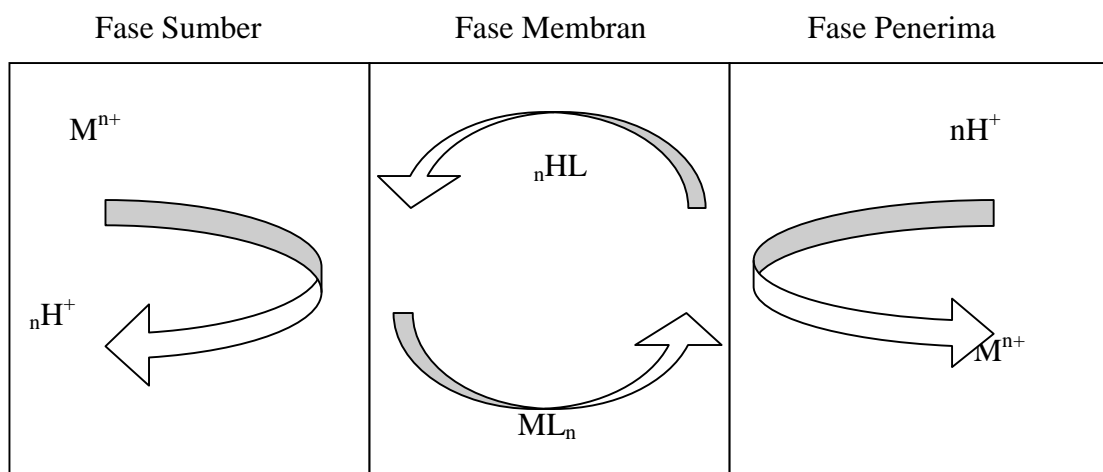
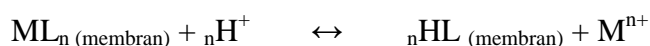
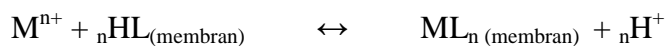
Mekanisme transport ion logam terjadi sebagai berikut :

- a. Ligan dan ion logam saling berada di antarmuka fase sumber-fase membran, kemudian ligan melepaskan proton untuk membentuk kompleks dengan ion logam di antarmuka fase sumber-fase membran.



- b. Didalam fase membran, kompleks ligan-logam berdifusi melalui membran cair organik menuju ke antarmuka fase membran-fase penerima.
- c. Kompleks ligan-logam yang berada di antarmuka fase membran-fase penerima menangkap proton dari fase penerima menjadi ligan bebas dan ion logam ke fase penerima berasosiasi dengan anion di fase penerima.
- d. Ligan bebas terdifusi ke antarmuka fase sumber-fase membran untuk memulai transport lagi (Abbaspour and Tavakol, 1999).

Mekanisme reaksi yang terjadi dalam transport adalah :



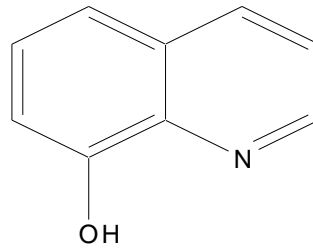
Gambar 1. Mekanisme Transport Membran Cair

(Van den Berg and Smolders, 1992).

### 3. Senyawa 8-Hidroksiquinolin (Oksin)

Senyawa 8-hidroksiquinolin (oksin) merupakan ligan yang dapat digunakan sebagai reagen dalam ekstraksi pelarut untuk berbagai macam ion logam, yang selektivitasnya dapat ditingkatkan dengan memilih daerah pH yang sesuai. Senyawa ini larut dalam pelarut organik, mempunyai titik leleh 74 sampai 76<sup>0</sup> C serta titik didih sekitar 267<sup>0</sup>C (Ueno et al, 1992).

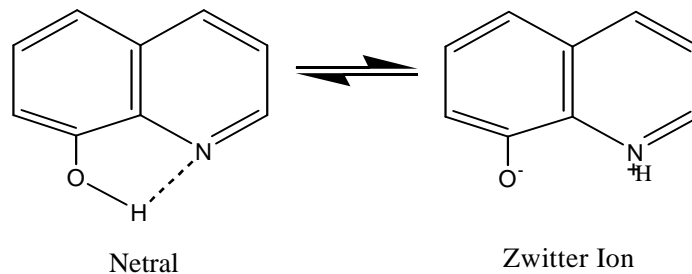
Oksin adalah senyawa yang mengandung gugus hidroksil dan atom nitrogen sehingga mempunyai sifat amfoter, yaitu oksin dalam suasana asam bersifat sebagai basa dan dalam suasana basa bersifat sebagai asam (Vogel, 1988). Struktur dari 8-hidroksi-quinolin ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Struktur 8-hidroksi-quinolin

(Kirk-Othmer, 1993).

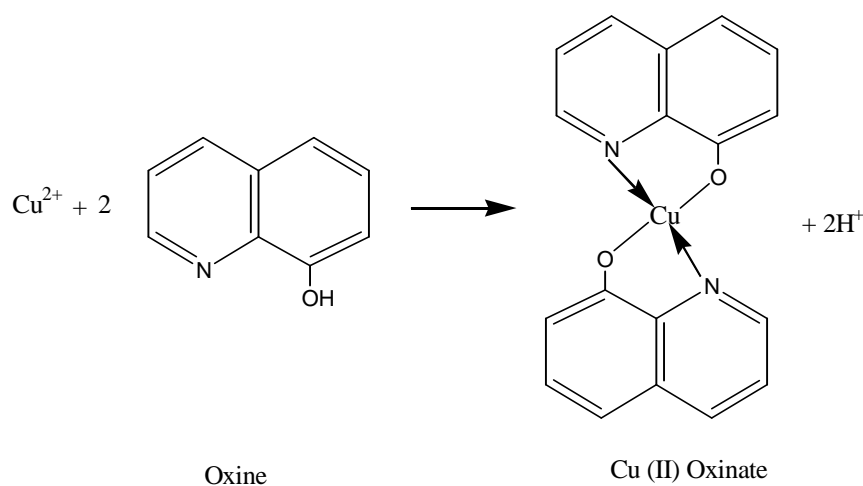
Oksin mempunyai karakteristik dapat membentuk berbagai spesies yaitu pada pH asam berbentuk kation ( $H_2L^+$ ), pH zwitter ion berbentuk ion dipolar ( $HL^\pm$ ) dan pada pH basa berbentuk anion ( $L^-$ ) (Ueno *et al.*, 1992). Struktur Zwitter Ion dari 8-Hidroksi-quinolin ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Struktur Zwitter Ion dari 8-Hidroksi-quinolin

(Ueno *et al.*, 1992).

Oksin dapat bereaksi dengan logam membentuk kompleks logam-oksinat. Kompleks ini terbentuk melalui penggantian atom hidrogen pada gugus hidroksil oleh logam dan ikatan koordinasi atom nitrogen dengan logam tersebut membentuk senyawa cincin kelat yang tidak bermuatan. (Sandell, 1978 *dalam* Setiadi, 2005). Reaksi pembentukan kompleks Cu(II) dengan oksin ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Reaksi pembentukan kompleks Cu(II)-oksinat

(Soendoro *et al*, 1981).

Oksin mempunyai harga konstanta pembentukan kompleks yang berbeda-beda untuk berbagai ion logam seperti yang ditunjukkan di Tabel 1.

Tabel 1. Konstanta Pembentukan Kompleks Oksin dengan Berbagai Ion Logam

Ion Logam	Konstanta Pembentukan Kompleks
$\text{Cu}^{2+}$	$3,97 \times 10^{35}$
$\text{Cd}^{2+}$	$3,16 \times 10^{20}$
$\text{Fe}^{3+}$	$7,94 \times 10^{35}$
$\text{Ni}^{2+}$	$6,61 \times 10^{32}$
$\text{Pb}^{2+}$	$2,04 \times 10^{29}$
$\text{Zn}^{2+}$	$6,61 \times 10^{28}$

(Dean, 1989)

Kompleks yang terbentuk antara ion logam dengan oksin mempunyai harga konstanta kestabilan kompleks yang berbeda untuk berbagai ion logam seperti yang ditunjukkan di Tabel 2.

Tabel 2. Konstanta Kestabilan Kompleks Oksin dengan Berbagai Ion Logam

Ion Logam	Konstanta Kestabilan Kompleks
$\text{Cu}^{2+}$	$1,66 \times 10^{26}$
$\text{Cd}^{2+}$	$1,29 \times 10^{17}$
$\text{Fe}^{3+}$	$1 \times 10^{38}$
$\text{Ni}^{2+}$	$2,39 \times 10^{21}$
$\text{Pb}^{2+}$	$5,01 \times 10^{18}$
$\text{Zn}^{2+}$	$7,24 \times 10^{18}$

(Ueno *et al*, 1992)

#### 4. Spektroskopi Serapan Atom (SSA)

Prinsip dari spektroskopi serapan atom adalah terjadinya interaksi antara energi dari sinar dan materi yang berupa atom. Atom pada keadaan dasar (*ground state*) akan menyerap energi sinar pada panjang gelombang tertentu dan mengalami eksitasi ke tingkat energi yang lebih tinggi (*excited state*). (Hendayana et al, 1994).

Atom-atom menyerap energi cahaya pada panjang gelombang tertentu, misalnya besi menyerap pada 248,3 nm, timbal pada 283,3 nm dan tembaga pada 324,7 nm. (Holme and Peck, 1993).

Sumber sinar pada SSA disebut dengan *hollow cathode lamp* (HCL). HCL ini bekerja spesifik, artinya kita harus memilih HCL yang sesuai dengan atom yang akan ditentukan. HCL akan memancarkan energi yang sesuai dengan energi yang diperlukan untuk transisi elektron atom.

Analisis kuantitatif pada SSA mengikuti hukum Lambert-Beer. Hukum tersebut menyatakan hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi unsur, yang dinyatakan dengan :

$$A = a.b.c \dots\dots\dots (9)$$

Dimana a adalah konstanta absorptivitas, b adalah panjang sel dalam cm dan c adalah konsentrasi. Harga a tergantung pada satuan yang digunakan untuk c. Absorptivitas (a) dipakai jika konsentrasi dinyatakan dalam gram/liter, sedangkan bila konsentrasi dinyatakan dalam mol/liter dan panjang sel dalam cm, maka absorptivitas disebut absorptivitas molar dan diberi lambang  $\epsilon$ , sehingga persamaan diatas menjadi :

$$A = \epsilon.b.c$$

(Hendayana et al, 1994; Soendoro et al, 1981)

Gangguan-gangguan yang dapat terjadi dalam SSA antara lain :

a. Gangguan Spektral

Gangguan ini terjadi karena adanya spesies lain yang menyerap radiasi pada panjang gelombang yang sangat dekat dengan daerah serapan atom logam yang dianalisis sehingga monokromator tidak dapat memisahkan.

b. Gangguan Kimia

Pembentukan senyawa stabil menyebabkan disosiasi analit tidak sempurna yang akan mengganggu dalam proses pengatoman. Contoh dari gangguan ini adalah pembentukan  $\text{CaSO}_4$  atau  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  dalam penentuan ion  $\text{Ca}^{2+}$  dengan adanya sulfat atau posphat.

c. Ionisasi Atom-atom Gas

Suhu tinggi nyala asetilen-udara atau asetilen-nitrogen oksida dapat menyebabkan ionisasi unsur seperti unsur-unsur logam alkali, alkali tanah dan stronsium, sehingga SSA tidak dapat mengukur absorbansinya.

d. Gangguan Matriks

Gangguan ini terjadi karena adanya senyawa atau unsur yang terkandung didalam sampel sehingga menyebabkan perubahan sifat fisik dari sampel.

(Hendayana *et al*, 1994; Christian, 1986).

## B. Kerangka Pemikiran

Ligan oksin adalah salah satu ligan kelat yang dapat membentuk kompleks kelat dalam ekstraksi logam. Gugus OH akan melepaskan ion H sehingga oksin berada dalam bentuk anion yang kemudian berikatan dengan kation logam, sedangkan atom N mendonorkan pasangan elektronnya membentuk ikatan kovalen koordinasi dengan kation logam sehingga terbentuk kompleks kelat oksin dengan logam. Ligan oksin pada pH asam akan terprotonasi, sehingga oksin berbentuk kation ( $\text{H}_2\text{L}^+$ ) yang menyebabkan pembentukan kompleks dengan logam tidak optimal. Peningkatan pH larutan akan menyebabkan terbentuknya anion dan pada titik tertentu dimungkinkan akan tercapai pH Zwitter Ion. Oksin pada pH Zwitter Ion berada dalam bentuk ion dipolar, yaitu suatu bentuk dimana jumlah muatan positif dan muatan negatif pada molekul setimbang. Keadaan ini disebut sebagai titik isoelektrik. Apabila pH larutan ditingkatkan sampai melebihi titik isoelektrik maka oksin akan berbentuk anion ( $\text{L}^-$ ) dan logam akan cenderung membentuk hidroksida sehingga pembentukan kompleks logam-oksinat menjadi

tidak optimal, oleh karena itu dimungkinkan ligan oksin akan membentuk kompleks dengan logam secara optimum pada pH zwitter ion.

Proses transport logam melalui membran cair terjadi secara kontinu sehingga semakin lama waktu pengadukan serta konsentrasi oksin yang berlebih memberi kesempatan ion logam berdifusi ke fase membran lebih banyak dan berakhir dengan pelepasan ion logam di fase penerima, oleh karena itu jumlah ion logam yang tertransport dari fase sumber ke fase penerima juga semakin meningkat. Ligan oksin mempunyai kemampuan untuk membentuk kompleks dengan berbagai ion logam lain sehingga akan mempengaruhi efisiensi ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  dengan ligan oksin, oleh karena itu efisiensi ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  dengan adanya ion logam pengganggu juga dipelajari.

### **C. Hipotesis**

Dari kerangka pemikiran diatas dapat ditentukan hipotesis sebagai berikut :

1. Kondisi optimum ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  pada fase sumber dimungkinkan tercapai pada pH zwitter ion dan semakin lama waktu ekstraksi maka ion logam yang dapat dipindahkan dari fase sumber ke fase penerima semakin banyak.
2. Adanya ion logam pengganggu dalam transport logam secara bersamaan mempengaruhi efisiensi ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  dengan ligan oksin menggunakan metode transport membran cair.

## **BAB III METODOLOGI PENELITIAN**

### **A. Metodologi Penelitian**

Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode eksperimental laboratoris untuk ekstraksi Cu dengan ligan oksin menggunakan metode transport membran cair. Variabel dalam penelitian ini adalah pH larutan fase sumber, waktu ekstraksi dan diteliti pula efisiensi ekstraksi jika didalam sistem terkandung ion logam lain, seperti  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Pb^{2+}$ .

### **B. Tempat dan Waktu Penelitian**

Penelitian ini dilakukan di Sub Laboratorium Kimia Laboratorium Pusat MIPA Universitas Sebelas Maret Surakarta selama lima bulan mulai dari September 2005 sampai dengan Pebruari 2006.

### **C. Alat dan Bahan yang digunakan**

#### 1. Alat

- a. Satu set gelas tipe-U dengan diameter 2 cm yang dilengkapi pengaduk
- b. Spektroskopi Serapan Atom (SSA) AA-6650 Shimadzu
- c. pH meter Corning 430
- d. Corong pisah
- e. Shaker Mitamura Riken
- f. Neraca Analitik Sartorius model BP 110
- g. Pengaduk magnet
- h. Seperangkat alat gelas pyrex
- i. Statif dan Klem

#### 2. Bahan

- a. 8-hidroksiquinolin (oksin) (Merck)
- b.  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (Merck)
- c.  $CdCl_2 \cdot H_2O$  (Merck)
- d.  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$  (Merck)

- e.  $\text{ZnCl}_2$  (Merck)
- f.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck)
- g.  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck)
- h.  $\text{PbCl}_2$  (Merck)
- i. HCl 37% (Merck)
- j. Kloroform (Merck)
- k.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  96% (Merck)
- l.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glasial (Merck)
- m.  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Merck)
- n. Buffer pH 4 dan 7 (Merck)
- o. Akuades (Sub Lab Kimia Pusat UNS)

## D. Prosedur Penelitian

### 1. Pembuatan larutan

- a. Larutan HCl 0,1 M  
HCl pekat 8,28 mL dimasukkan kedalam labu ukur 1 liter kemudian diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.
- b. Larutan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 M  
 $\text{CH}_3\text{COOH}$  glasial 2,86 mL dimasukkan kedalam labu ukur 500 mL kemudian diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.
- c. Larutan  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,1 M  
 $\text{CH}_3\text{COONa}$  sebanyak 4,1 gram dimasukkan kedalam labu ukur 500 mL kemudian diencerkan dengan akuades hingga tanda batas.
- d. Larutan Buffer pH  
Larutan buffer pH 2 – 6 dibuat dari campuran antara larutan  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,1 M dan larutan  $\text{CH}_3\text{COONa}$  0,1 M dengan komposisi tertentu.
- e. Larutan  $\text{Cu}^{2+}$ 
  - 1) Larutan induk  $\text{Cu}^{2+}$  1000 ppm  
 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sebanyak 0,268 gram dimasukkan dalam labu ukur 100 mL kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M sampai tanda batas.



2) Larutan  $\text{Cu}^{2+}$  50 ppm dalam pH 2

Larutan  $\text{Cu}^{2+}$  1000 ppm sebanyak 5 mL ditambah 20 mL larutan buffer pH 2 (sesuai dengan pH larutan yang akan dibuat) sambil diukur pH-nya. Jika pH larutan tidak sesuai maka ditambah  $\text{CH}_3\text{COOH}$  untuk menurunkan pH atau ditambah  $\text{CH}_3\text{COONa}$  untuk menaikkan pH sampai pH larutan menunjukkan pH 2, kemudian larutan tersebut diencerkan dengan buffer pH 2 dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas. Melakukan prosedur yang sama untuk larutan  $\text{Cu}^{2+}$  dalam buffer pH 3, 4, 5, dan 6.

f. Larutan  $\text{Zn}^{2+}$

1) Larutan induk  $\text{Zn}^{2+}$  1000 ppm

$\text{ZnCl}_2$  sebanyak 0,208 gram dimasukkan dalam labu ukur 100 mL kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M sampai tanda batas.

2) Larutan  $\text{Zn}^{2+}$  50 ppm dalam buffer pH optimum

Larutan  $\text{Zn}^{2+}$  1000 ppm sebanyak 5 mL ditambah 20 mL larutan buffer pH optimum sambil diukur pH-nya. Jika pH larutan tidak sesuai maka ditambah  $\text{CH}_3\text{COOH}$  atau ditambah  $\text{CH}_3\text{COONa}$  sampai didapat pH optimum yang diinginkan, kemudian larutan tersebut diencerkan dengan buffer pH optimum dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

g. Larutan  $\text{Fe}^{3+}$

1) Larutan induk  $\text{Fe}^{3+}$  1000 ppm

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sebanyak 0,484 gram dimasukkan dalam labu ukur 100 mL kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M sampai tanda batas.

2) Larutan  $\text{Fe}^{3+}$  50 ppm dalam buffer pH optimum

Larutan  $\text{Fe}^{3+}$  1000 ppm sebanyak 5 mL ditambah 20 mL larutan buffer pH optimum sambil diukur pH-nya. Jika pH larutan tidak sesuai maka ditambah  $\text{CH}_3\text{COOH}$  atau ditambah  $\text{CH}_3\text{COONa}$  sampai didapat pH optimum yang diinginkan, kemudian larutan tersebut diencerkan dengan buffer pH optimum dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

h. Larutan  $\text{Ni}^{2+}$

1) Larutan induk  $\text{Ni}^{2+}$  1000 ppm

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sebanyak 0,405 gram dimasukkan dalam labu ukur 100 mL kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M sampai tanda batas.

2) Larutan  $\text{Ni}^{2+}$  50 ppm dalam buffer pH optimum

Larutan  $\text{Ni}^{2+}$  1000 ppm sebanyak 5 mL ditambah 20 mL larutan buffer pH optimum sambil diukur pH-nya. Jika pH larutan tidak sesuai maka ditambah  $\text{CH}_3\text{COOH}$  atau ditambah  $\text{CH}_3\text{COONa}$  sampai didapat pH optimum yang diinginkan, kemudian larutan tersebut diencerkan dengan buffer pH optimum dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

i. Larutan  $\text{Cd}^{2+}$

1) Larutan induk  $\text{Cd}^{2+}$  1000 ppm

$\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sebanyak 0,179 gram dimasukkan dalam labu ukur 100 mL kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M sampai tanda batas.

2) Larutan  $\text{Cd}^{2+}$  50 ppm dalam buffer pH optimum

Larutan  $\text{Cd}^{2+}$  1000 ppm sebanyak 5 mL ditambah 20 mL larutan buffer pH optimum sambil diukur pH-nya. Jika pH larutan tidak sesuai maka ditambah  $\text{CH}_3\text{COOH}$  atau ditambah  $\text{CH}_3\text{COONa}$  sampai didapat pH optimum yang diinginkan, kemudian larutan tersebut diencerkan dengan buffer pH optimum dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

j. Larutan  $\text{Cr}^{3+}$

1) Larutan induk  $\text{Cr}^{3+}$  1000 ppm

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sebanyak 0,512 gram dimasukkan dalam labu ukur 100 mL kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M sampai tanda batas.

2) Larutan  $\text{Cr}^{3+}$  50 ppm dalam buffer pH optimum

Larutan  $\text{Cr}^{3+}$  1000 ppm sebanyak 5 mL ditambah 20 mL larutan buffer pH optimum sambil diukur pH-nya. Jika pH larutan tidak sesuai maka

ditambah  $\text{CH}_3\text{COOH}$  atau ditambah  $\text{CH}_3\text{COONa}$  sampai didapat pH optimum yang diinginkan, kemudian larutan tersebut diencerkan dengan buffer pH optimum dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

k. Larutan  $\text{Pb}^{2+}$

1) Larutan induk  $\text{Pb}^{2+}$  1000 ppm

$\text{PbCl}_2$  sebanyak 0,134 gram dimasukkan dalam labu ukur 100 mL kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M sampai tanda batas.

2) Larutan  $\text{Pb}^{2+}$  50 ppm dalam buffer pH optimum

Larutan  $\text{Pb}^{2+}$  1000 ppm sebanyak 5 mL ditambah 20 mL larutan buffer pH optimum sambil diukur pH-nya. Jika pH larutan tidak sesuai maka ditambah  $\text{CH}_3\text{COOH}$  atau ditambah  $\text{CH}_3\text{COONa}$  sampai didapat pH optimum yang diinginkan, kemudian larutan tersebut diencerkan dengan buffer pH optimum dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

l. Larutan oksin  $1,25 \times 10^{-2}$  M

Oksin sebanyak 0,454 gram dilarutkan dengan kloroform dalam labu ukur 250 mL sampai tanda batas.

m. Larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M

Aquades sebanyak 50 mL dimasukkan kedalam labu ukur 250 mL kemudian ditambah dengan 0,69 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat tetes demi tetes melalui dinding labu ukur dan diencerkan dengan aquades sampai tanda batas.

## 2. Optimasi pH fase sumber secara ekstraksi *Batch*

Larutan Cu 50 ppm dalam buffer pH 2 sebanyak 5 mL dan 5 mL kloroform mengandung ligan oksin  $1,25 \times 10^{-2}$  M dimasukkan ke dalam erlenmeyer 50 mL. Campuran tersebut diaduk selama 10 menit (Setiadi, 2005), setelah itu dimasukkan kedalam corong pisah dan didiamkan selama 10 menit (Setiadi, 2005) sampai fase air dan fase organik terpisah. Prosedur diulangi untuk larutan Cu 50 ppm dalam buffer pH 3, 4, 5, dan 6 serta menganalisis kandungan Cu dalam fase air dengan instrumen SSA. Percobaan ini dilakukan secara duplo.

### 3. Penentuan waktu ekstraksi optimum $\text{Cu}^{2+}$ dengan ligan oksin melalui membran cair

Percobaan transport logam dilakukan dengan menggunakan gelas tipe-U dimana membran cair sebanyak 20 ml kloroform yang mengandung ligan oksin dengan konsentrasi  $1,25 \times 10^{-2}$  M terletak diantara fase sumber yang mengandung 10 mL logam  $\text{Cu}^{2+}$  50 ppm dalam buffer pH optimum dan fase penerima yang mengandung 10 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M (Hiratani *et al.*, 1990). Fase sumber dan fase penerima diaduk selama 7 jam pada suhu kamar. Sampel didalam fase sumber dan fase penerima diambil setiap 1 jam. Kandungan logam  $\text{Cu}^{2+}$  difase sumber dan fase penerima ditentukan dengan instrumen SSA. Percobaan dilakukan secara duplo.

### 4. Penentuan efisiensi ekstraksi logam $\text{Cu}^{2+}$ dan masing-masing logam pengganggu

Kloroform sebanyak 20 mL yang mengandung ligan oksin dengan konsentrasi  $1,25 \times 10^{-2}$  dimasukkan ke dalam gelas tipe-U sebagai membran cair dan dalam fase sumber dimasukkan 10 ml larutan  $\text{Cu}^{2+}$  50 ppm dalam buffer pH optimum dan fase penerima mengandung 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M (Hiratani *et al.*, 1990). Fase sumber dan fase penerima diaduk selama waktu ekstraksi optimum pada suhu kamar. Prosedur yang sama dilakukan untuk fase sumber mengandung logam  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Pb}^{2+}$  dengan konsentrasi masing-masing 50 ppm serta menganalisis kandungan logam didalam fase sumber dan fase penerima dengan SSA. Percobaan dilakukan secara duplo.

### 5. Penentuan efisiensi ekstraksi logam $\text{Cu}^{2+}$ dan masing-masing logam pengganggu secara bersamaan

Kloroform sebanyak 20 mL yang mengandung ligan oksin dengan konsentrasi  $1,25 \times 10^{-2}$  dimasukkan ke dalam gelas tipe-U sebagai membran cair. Fase sumber mengandung 10 ml campuran logam  $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Cd}^{2+} + \text{Cr}^{3+} + \text{Pb}^{2+}$  masing-masing 50 ppm dalam buffer pH optimum dan fase penerima mengandung 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M (Hiratani *et al.*, 1990) Fase sumber

dan fase penerima diaduk selama waktu ekstraksi optimum pada suhu kamar. Menganalisis kandungan logam didalam fase sumber dan fase penerima dengan SSA. Percobaan dilakukan secara duplo.

## 6. Analisis Cu dengan SSA

### a. Pembuatan kurva standart

Larutan Cu 5 ppm dibuat dengan cara mengencerkan 5 mL larutan Cu 50 ppm sampai volume 50 mL dengan HCl 0,1 M kemudian membuat larutan standart 0,2; 0,4; 0,8; 1,6 dan 3,2 ppm dengan cara mengambil larutan tersebut 1, 2, 4, 8 dan 16 mL masing-masing diencerkan dengan HCl 0,1 M sampai volume 25 mL. Mengamati absorbansi setiap larutan standart dengan SSA kemudian membuat kurva standart antara absorbansi vs konsentrasi.

### b. Preparasi sampel.

Larutan Cu hasil ekstraksi diambil sebanyak 0,1 mL kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M sampai volume 10 mL. Mengamati absorbansi larutan Cu dengan SSA kemudian diplotkan pada kurva standart sehingga konsentrasi dapat ditentukan.

## E. Pengumpulan Data

Kandungan Cu didalam fase air dianalisis dengan SSA sehingga diperoleh harga absorbansinya. Konsentrasi Cu diperoleh dengan memasukkan harga absorbansi sampel kedalam kurva standart. pH optimum adalah pH dimana dihasilkan konsentrasi Cu sisa di fase air minimum sehingga konsentrasi fase organiknya maksimum. pH optimum ditentukan dengan cara membuat kurva persen (%) ekstraksi vs pH (metode *batch*).

Waktu ekstraksi optimum dalam metode transport membran cair adalah waktu dimana dihasilkan konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  di fase sumber minimum dan konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  di fase penerima maksimum. Waktu ekstraksi yang optimum ditentukan dari harga persen (%) logam  $\text{Cu}^{2+}$  yang dapat dipindahkan dari fase sumber ke fase penerima.

Efisiensi ekstraksi untuk  $\text{Cu}^{2+}$  dan ion logam pengganggu pada transport logam tunggal maupun bersamaan ditentukan berdasarkan banyaknya ion logam yang dapat dipindahkan dari fase sumber ke fase penerima selama waktu ekstraksi optimumnya.

#### **F. Teknik Analisis Data**

pH larutan dikatakan optimal apabila dari kurva persen (%) E vs pH diperoleh harga % E maksimum di fase organiknya.

Waktu ekstraksi dikatakan optimum apabila diperoleh harga persen (%) logam  $\text{Cu}^{2+}$  yang maksimum di fase penerima.

Efisiensi ekstraksi untuk  $\text{Cu}^{2+}$  dikatakan baik apabila diperoleh harga efisiensi ekstraksi yang tinggi pada transport logam tunggal dan harga efisiensi ekstraksi untuk  $\text{Cu}^{2+}$  lebih tinggi dibandingkan ion logam pengganggu.

## BAB IV

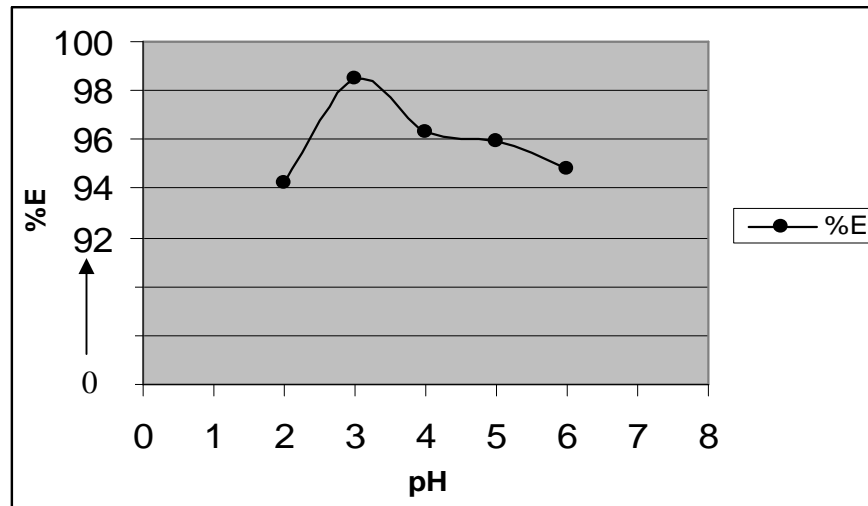
### HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

#### A. Optimasi pH Fase Sumber secara Ekstraksi *Batch*

pH merupakan faktor yang berpengaruh dalam ekstraksi menggunakan ligan oksin karena oksin mempunyai gugus hidroksil yang dapat mendonorkan proton dan atom nitrogen yang mempunyai pasangan elektron bebas. Oksin pada pH asam akan terprotonasi karena  $H^+$  akan terikat dengan atom nitrogen membentuk  $H_2L^+$  dan pada pH basa gugus hidroksil oksin akan melepaskan  $H^+$  membentuk  $L^-$ , oleh karena itu optimasi pH perlu dilakukan. Penelitian ini dilakukan variasi pH fase air dari pH 2, 3, 4, 5 dan 6. Data Pengamatan absorbansi Cu di fase air setelah dilakukan ekstraksi selama 10 menit pada berbagai pH dengan waktu kesetimbangan 10 menit (Setiadi, 2005) dan konsentrasi oksin  $1,25 \times 10^{-2}$  M disajikan di Lampiran 1. Konsentrasi sampel (x) diperoleh dengan memasukkan harga absorbansi (y) ke dalam persamaan kurva standart, sedangkan konsentrasi Cu fase organik diperoleh dengan mengurangi konsentrasi Cu sebelum ekstraksi dengan konsentrasi Cu sesudah ekstraksi. Harga perbandingan distribusi (D) dihitung menggunakan persamaan (2). Persen ekstraksi (%E) dapat dihitung menggunakan persamaan (8). Contoh perhitungan konsentrasi Cu, D, dan persen (%) E ditunjukkan di Lampiran 2. Data konsentrasi Cu sebelum ekstraksi, sesudah ekstraksi dan fase organik pada berbagai pH ditunjukkan di Lampiran 3, sedangkan harga D dan persen (%)E pada berbagai pH disajikan di Tabel 3 dan Gambar 5.

Tabel 3 Hubungan antara Persen (%) E vs pH pada Waktu Ekstraksi 10 Menit, Waktu Kesetimbangan 10 Menit dan Konsentrasi Oksin  $1,25 \times 10^{-2}$  M

pH	D	% E
2	16,198	94,19
3	66,548	98,52
4	25,956	96,29
5	23,455	95,91
6	18,339	94,83



Gambar 5. Kurva Hubungan antara %E dengan pH pada Waktu Ekstraksi 10 Menit, Waktu Kesetimbangan 10 Menit dan [Oksin]  $1,25 \times 10^{-2}$  M

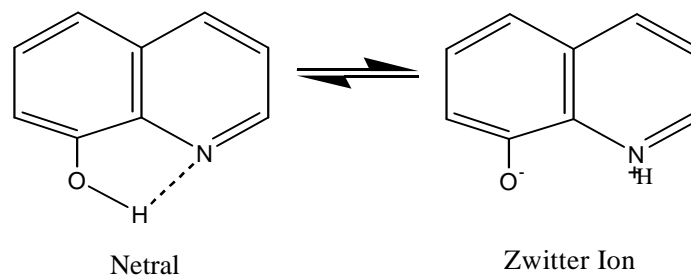
Ligan oksin (HL) dapat melepaskan atom H pada gugus  $-OH$  membentuk oksin yang bermuatan negatif. Oksin bermuatan negatif ini akan menangkap ion  $Cu^{2+}$  dan gugus N pada oksin akan memberikan pasangannya membentuk ikatan koordinasi dengan ion  $Cu^{2+}$  sehingga terbentuk kompleks Cu-oksinat. Kompleks Cu-oksinat yang terbentuk pada pH 2, 3, 4, 5 dan 6 berdasarkan Tabel 3 dan Gambar 5 mempunyai harga persen (%)E yang tinggi, yaitu diatas 90%. Hal ini menunjukkan bahwa pada variasi pH, oksin mampu mengikat ion  $Cu^{2+}$  secara efektif membentuk kompleks Cu-oksinat. Pembentukan kompleks Cu-oksinat dengan efisiensi yang tinggi pada berbagai pH menunjukkan bahwa gugus  $-O^-$  dan N dalam oksin aktif pada berbagai pH sehingga mampu mengikat  $Cu^{2+}$  membentuk kompleks Cu-oksinat dengan efisiensi yang tinggi.

Tabel 3 dan Gambar 5 menunjukkan bahwa hasil ekstraksi Cu pada pH 2 sampai pH 3 menunjukkan peningkatan persen (%) E dan pada pH 4 sampai pH 6 menunjukkan persen (%) E mengalami penurunan secara perlahan-lahan.

Pada pH 2 terdapat banyak ion  $H^+$  dalam larutan sehingga oksin berada dalam bentuk oksin terprotonasi ( $H_2L^+$ ), oksin terprotonasi ini tidak dapat bereaksi dengan ion  $Cu^{2+}$  tetapi dari hasil penelitian pada pH 2 didapatkan harga persen



(%)E sebesar 94,19% yang disebabkan karena ion  $H^+$  berkompetisi dengan ion  $Cu^{2+}$  untuk dapat berikatan dengan atom N yang memiliki pasangan elektron bebas sehingga pada pH 2 ini juga terbentuk kompleks Cu-oksinat. Peningkatan pH larutan menyebabkan bentuk oksin terprotonasi berkurang. Atom H yang terikat pada gugus  $-OH$  terdeprotonasi membentuk anion ( $-O^-$ ) dan pada titik tertentu akan tercapai pH zwitter ion. Oksin pada pH zwitter ion berada dalam bentuk ion dipolar, dimana dalam ion dipolar tersebut jumlah muatan positif dan muatan negatif dalam molekul setimbang, keadaan ini disebut sebagai titik isoelektrik sehingga efisiensi ekstraksi akan meningkat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa persen (%) E pada pH 3 mengalami peningkatan yang berarti pH zwitter ion dimungkinkan terjadi pada pH 3. Struktur zwitter ion oksin ditunjukkan pada Gambar dibawah.



Persen (%) E pada pH 4-6 mengalami penurunan karena peningkatan pH larutan menyebabkan jumlah ion  $OH^-$  semakin banyak dan oksin berada dalam bentuk anion sehingga akan terjadi kompetisi antara  $OH^-$  dengan ligan untuk berikatan dengan ion logam, akibatnya jumlah ion  $Cu^{2+}$  yang dapat membentuk kompleks dengan oksin semakin berkurang. Pada pH lebih dari pH 6 terjadi endapan hidroksida dari ion  $Cu^{2+}$ , sehingga ekstraksi tidak efektif lagi dilakukan. pH 3 mempunyai harga persen (%) E maksimum sebesar 98,52 % sehingga diperoleh pH optimum ekstraksi adalah pada pH 3, oleh karena itu hasil penelitian ini sesuai dengan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Setiadi (2005).

### **B. Penentuan Waktu Ekstraksi Optimum $Cu^{2+}$ Melalui Membran Cair**

Waktu ekstraksi adalah waktu yang diperlukan oleh sejumlah ion logam untuk berpindah dari fase sumber ke fase penerima melalui membran cair organik, sedangkan waktu ekstraksi optimum adalah waktu yang diperlukan sehingga

konsentrasi ion logam di fase penerima yang diperoleh adalah maksimum. Pada penelitian ini, penentuan waktu ekstraksi optimum  $\text{Cu}^{2+}$  dilakukan pada variasi waktu 1, 2, 3, 4, 5, 6 dan 7 jam. Data pengamatan absorbansi dan konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  di fase sumber dan fase penerima untuk setiap variasi waktu ekstraksi pada pH fase sumber 3, konsentrasi oksin  $1,25 \times 10^{-2}$  M dan fase penerima  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M disajikan di Lampiran 4. Contoh perhitungan konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  di fase sumber, fase membran dan fase penerima ditunjukkan di Lampiran 5. Data konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  di fase sumber, fase membran dan fase penerima selengkapnya disajikan di Lampiran 6. Berdasarkan data pada Lampiran 6, dapat dihitung persen transport  $\text{Cu}^{2+}$  yaitu dengan membagi konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  di fase penerima dengan konsentrasi  $\text{Cu}^{2+}$  awal. Contoh perhitungan persen transport  $\text{Cu}^{2+}$  ditunjukkan di Lampiran 7. Data persen transport  $\text{Cu}^{2+}$  pada berbagai variasi waktu ekstraksi disajikan di Tabel 4 dan Gambar 6.

Tabel 4. Persen (%)  $\text{Cu}^{2+}$  di Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima pada Berbagai Variasi Waktu Ekstraksi dengan pH Fase Sumber 3, [oksin]  $1,25 \times 10^{-2}$  M dan Fase Penerima  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M

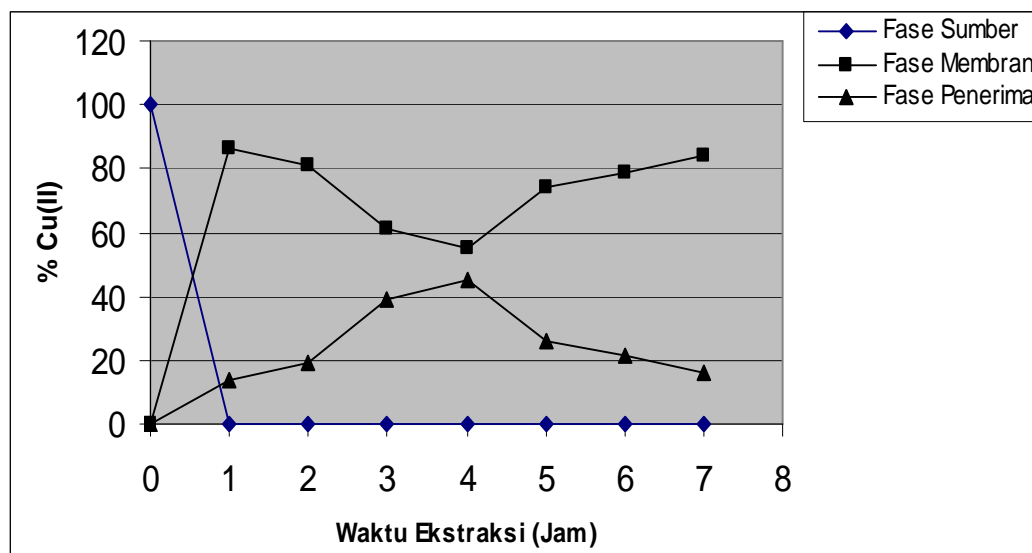
Waktu Ekstraksi (Jam)	Persen $\text{Cu}^{2+}$ dalam		
	FS	FM	FP
0	100	0	0
1	0	86,55	13,45
2	0	80,73	19,27
3	0	60,96	39,04
4	0	54,82	45,18
5	0	74,25	25,75
6	0	78,74	21,26
7	0	83,89	16,11

Keterangan :

F.S : Fase Sumber

F.M : Fase Membran

F.P : Fase Penerima



Gambar 6. Kurva Hubungan antara %  $\text{Cu}^{2+}$  di Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima terhadap Waktu Ekstraksi dengan pH Fase Sumber 3, [oksin]  $1,25 \times 10^{-2}$  M dan  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  Fase Penerima 0,05 M

Persentase  $\text{Cu}^{2+}$  di fase sumber berdasarkan Tabel 2 atau Gambar 6 mengalami penurunan yang sangat tajam pada 1 jam pertama waktu ekstraksi yaitu dari 100% turun menjadi 0% dan setelah waktu ekstraksi berlangsung selama 2, 3, 4, 5, 6 dan 7 jam, persentase  $\text{Cu}^{2+}$  masih menunjukkan harga sebesar 0%. Hal ini menunjukkan bahwa ion  $\text{Cu}^{2+}$  di fase sumber sudah habis bereaksi dengan ligan oksin membentuk kompleks di antarmuka fase sumber-fase membran. Kompleks Cu-oksinat yang terbentuk tersebut mempunyai harga tetapan pembentukan kompleks yang sangat besar, yaitu sekitar  $3,97 \times 10^{35}$  (Dean, 1989) sehingga kompleks Cu-oksinat sangat mudah terbentuk dan tidak membutuhkan waktu yang lama.

Proses selanjutnya adalah pergerakan molekul kompleks dari antarmuka fase sumber-fase membran menuju fase penerima, kemudian di antarmuka fase membran-fase penerima terjadi pelepasan ion logam dimana logam yang terikat pada ligan akan terlepas ke fase penerima karena ditarik oleh anion  $\text{SO}_4^{2-}$  sedangkan ligan akan mengikat  $\text{H}^+$  dan akan kembali ke antarmuka fase membran-fase sumber untuk memulai transport lagi. Dari Tabel 4 dan Gambar 6 dapat diamati untuk waktu ekstraksi 1, 2, 3, 4, 5, 6 dan 7 jam, persentase  $\text{Cu}^{2+}$  di fase membran masih relatif tinggi, yaitu di atas 50%. Hal ini menunjukkan bahwa gugus  $-\text{O}^-$  dan N dalam oksin yang mempunyai elektronegatifitas tinggi dapat

membentuk ikatan yang relatif stabil dengan ion  $\text{Cu}^{2+}$  yang sangat elektropositif sehingga terbentuk kompleks Cu-oksinat yang relatif stabil. Ikatan-ikatan dalam kompleks Cu-oksinat ini relatif sukar dipecah sehingga mengakibatkan ion  $\text{Cu}^{2+}$  yang terdapat di fase membran masih cukup banyak.

Tabel 4 dan Gambar 6 juga dapat diamati untuk waktu ekstraksi 1, 2, 3 dan 4 jam, persen  $\text{Cu}^{2+}$  di fase penerima mengalami kenaikan dan kenaikan tersebut mencapai titik maksimum setelah ekstraksi berlangsung selama 4 jam dengan harga persen  $\text{Cu}^{2+}$  sebesar 45,18%. Hal ini menunjukkan bahwa ikatan antara ion  $\text{Cu}^{2+}$  dengan oksin dapat terputus sehingga ion  $\text{Cu}^{2+}$  dapat terlepas ke fase penerima. Persen  $\text{Cu}^{2+}$  di fase penerima pada waktu ekstraksi 5, 6 dan 7 jam mengalami penurunan. Hal ini menunjukkan telah terjadinya transport balik dimana ion logam yang ada di fase penerima kembali tertransport ke fase membran. Peristiwa transport balik disebabkan oleh tingkat kebasaaan fase penerima yang semakin naik karena terjadi perpindahan  $\text{H}^+$  dari fase penerima ke fase membran. Kenaikan pH ini menyebabkan ligan dapat berikatan dengan ion logam kembali, oleh karena itu waktu ekstraksi yang digunakan selanjutnya adalah 4 jam karena mempunyai harga persen (%)  $\text{Cu}^{2+}$  di fase penerima yang paling besar.

### **C. Efisiensi Ekstraksi $\text{Cu}^{2+}$ dengan Ligan Oksin dalam Transport Logam Tunggal**

Efisiensi ekstraksi dalam metode transport membran cair merupakan kemampuan suatu ligan untuk memindahkan ion logam dari fase sumber ke fase penerima melalui membran cair. Penelitian ini menggunakan logam  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Fe}^{3+}$  karena logam Cu dalam limbah sering ditemukan bersama dengan logam-logam tersebut.

Data pengamatan absorbansi dan konsentrasi untuk berbagai ion logam dalam transport logam tunggal dengan pH fase sumber 3, konsentrasi oksin  $1,25 \times 10^{-2}$  M,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  0,05 M dan waktu ekstraksi 4 jam disajikan dalam Lampiran 8. Data konsentrasi berbagai ion logam di fase sumber, fase membran dan fase

penerima selengkapnya disajikan pada Lampiran 9 dan data persen jumlah ion logam tertransport disajikan pada Tabel 5.

Tabel 5. Data Persen (%) Jumlah Ion Logam Tertransport dalam Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima pada Transport Logam Tunggal dengan pH Fase Sumber 3, [oksin]  $1,25 \times 10^{-2}$  M,  $[H_2SO_4]$  0,05 M dan Waktu Ekstraksi 4 Jam

Ion Logam	Jumlah Ion Logam Tertransport (%)					
	0 Jam			4 Jam		
	FS	FM	FP	FS	FM	FP
Fe <sup>3+</sup>	100	0	0	0	100	0
Cr <sup>3+</sup>	100	0	0	96,80	3,20	0
Cd <sup>2+</sup>	100	0	0	97,29	2,71	0
Cu <sup>2+</sup>	100	0	0	0	54,82	45,18
Pb <sup>2+</sup>	100	0	0	93,65	6,35	0
Zn <sup>2+</sup>	100	0	0	75,58	24,42	0
Ni <sup>2+</sup>	100	0	0	45,48	54,52	0

Jumlah ion logam yang dapat tertransport dari fase sumber ke fase penerima berhubungan dengan efisiensi ekstraksi. Efisiensi ekstraksi dikatakan tinggi apabila didapatkan harga persen transport di fase penerima yang tinggi.

Tabel 5 dapat diamati bahwa ligan oksin hanya mampu mentransport ion logam Cu<sup>2+</sup> dari fase sumber ke fase penerima dengan efisiensi ekstraksi sebesar 45,18%. Ligan oksin akan melepaskan H<sup>+</sup> pada gugus -OH sebelum membentuk kompleks dengan ion logam sehingga bersifat basa. Oksin mempunyai gugus -O<sup>-</sup> sehingga berdasarkan teori HSAB (*Hard and Soft Acid Base*) dapat digolongkan sebagai basa keras (*Hard Base*).

Ion logam Cr<sup>3+</sup> dan Fe<sup>3+</sup> berdasarkan teori HSAB termasuk dalam golongan asam keras (*Hard Acid*) sehingga kompleks yang terbentuk dengan ligan oksin yang merupakan basa keras adalah sangat stabil, tetapi Cr<sup>3+</sup> hanya dapat tertransport ke fase membran sebesar 3,20% yang disebabkan karena pH larutan untuk pembentukan kompleks tidak sesuai, hal ini sesuai dengan Ueno *et al* (1992) yang menyatakan kondisi optimum ekstraksi Cr-oksinat pada pH 6 - 8. Fe<sup>3+</sup> dapat tertransport ke fase membran sebesar 100%, yang berarti bahwa pH larutan untuk pembentukan kompleks dengan Fe<sup>3+</sup> adalah sesuai dan karena kompleks Fe-oksinat mempunyai harga tetapan pembentukan kompleks yang sangat besar, yaitu sekitar  $7,94 \times 10^{35}$  (Dean, 1989) maka Fe<sup>3+</sup> sangat mudah

membentuk kompleks dengan ligan oksin.  $\text{Cr}^{3+}$  tidak dapat tertransport ke fase penerima karena kompleks yang terbentuk di fase membran sangat sedikit dan kompleks tersebut dimungkinkan sangat stabil sehingga  $\text{Cr}^{3+}$  tidak dapat tertransport ke fase penerima, sedangkan  $\text{Fe}^{3+}$  dapat tertransport seluruhnya ke fase membran tetapi juga tidak dapat tertransport ke fase penerima. Hal ini disebabkan karena kompleks yang terjadi antara  $\text{Fe}^{3+}$  dengan ligan oksin sangat stabil dimana kompleks Fe-oksinat mempunyai tetapan kestabilan yang sangat besar, yaitu sekitar  $1 \times 10^{38}$  (Ueno *et al.*, 1992) sehingga ikatan yang terbentuk antara  $\text{Fe}^{3+}$  dengan ligan oksin sangat kuat yang mengakibatkan  $\text{Fe}^{3+}$  tidak dapat dilepaskan ke fase penerima.

Ion logam  $\text{Cd}^{2+}$  termasuk dalam golongan asam lunak (*Soft Acid*), sedangkan ligan oksin merupakan basa keras sehingga ikatan kompleks yang terjadi kurang stabil.  $\text{Cd}^{2+}$  hanya dapat tertransport ke fase membran sebesar 2,71%. Hal ini disebabkan karena pH larutan untuk membentuk kompleks tidak optimum sehingga masih ada ion logam yang tidak berikatan dengan ligan dan masih berada di fase sumber. Sedikitnya kompleks yang terbentuk di fase membran ditambah dengan kurang stabilnya kompleks yang terbentuk tersebut menyebabkan  $\text{Cd}^{2+}$  tidak dapat tertransport ke fase penerima.

Ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  termasuk dalam golongan *Borderline Acid* sehingga kompleks yang terbentuk lebih stabil daripada kompleks Cd-oksinat tetapi kurang stabil dibandingkan dengan kompleks Fe-oksinat maupun Cr-oksinat. Kompleks Cu-oksinat mempunyai harga tetapan pembentukan kompleks yang sangat besar, yaitu sekitar  $3,97 \times 10^{35}$  (Dean, 1989) sehingga  $\text{Cu}^{2+}$  sangat mudah membentuk kompleks dengan ligan oksin, seperti ditunjukkan oleh harga persen transport di fase sumber pada waktu ekstraksi 4 jam sebesar 0% yang berarti bahwa  $\text{Cu}^{2+}$  dapat tertransport seluruhnya ke fase membran.  $\text{Cu}^{2+}$  dapat tertransport ke fase penerima sebesar 45,18% karena kompleks Cu-oksinat yang terbentuk relatif stabil sehingga ikatan-ikatan yang terbentuk dalam kompleks Cu-oksinat tidak sekuat ikatan-ikatan dalam kompleks Fe-oksinat, oleh karena itu  $\text{Cu}^{2+}$  dapat dilepaskan ke fase penerima.

Ion logam  $\text{Pb}^{2+}$  merupakan golongan *Borderline Acid* sehingga secara teori mampu membentuk kompleks yang relatif stabil dengan ligan oksin, dimana

kompleks Pb-oksinat ini mempunyai harga tetapan pembentukan kompleks sebesar  $2,04 \times 10^{29}$  (Dean, 1989). Hasil penelitian menunjukkan bahwa  $Pb^{2+}$  hanya dapat tertransport ke fase membran membentuk kompleks sebesar 6,35%. Sedikitnya kompleks yang terbentuk ini disebabkan karena pH larutan untuk membentuk kompleks tidak sesuai sehingga  $Pb^{2+}$  yang dapat berikatan dengan ligan juga relatif sedikit.  $Pb^{2+}$  tidak dapat tertransport ke fase penerima karena  $Pb^{2+}$  mempunyai berat atom relatif yang besar yaitu 207,2 g/mol sehingga menyebabkan pergerakan kompleks  $Pb^{2+}$  lambat, akibatnya  $Pb^{2+}$  tidak tertransport ke fase penerima.

Ion logam  $Zn^{2+}$  dan  $Ni^{2+}$  juga termasuk golongan *Borderline Acid* sehingga kompleks yang terbentuk dengan ligan oksin relatif stabil. Harga tetapan pembentukan kompleks untuk kompleks Zn-oksinat sebesar  $6,61 \times 10^{28}$  dan untuk kompleks Ni-oksinat sebesar  $6,61 \times 10^{32}$  (Dean, 1989), sedangkan hasil penelitian menunjukkan bahwa  $Zn^{2+}$  dapat tertransport ke fase membran sebesar 24,42% dan  $Ni^{2+}$  sebesar 54,52%. Hal ini disebabkan karena pH larutan untuk membentuk kompleks tidak optimum sehingga masih ada ion logam yang tidak berikatan dengan ligan dan masih berada di fase sumber. Harga tetapan kestabilan kompleks untuk Cu-oksinat sebesar  $1,66 \times 10^{26}$ , Zn-oksinat sebesar  $7,24 \times 10^{18}$ , dan Ni-oksinat sebesar  $2,39 \times 10^{21}$  (Ueno *et al.*, 1992). Semakin besar harga tetapan kestabilan kompleks maka semakin stabil ikatan yang terbentuk antara ion logam dengan ligan, sehingga kompleks tetap stabil saat mencapai daerah antar muka fase membran- fase penerima. Harga tetapan kestabilan kompleks  $Ni^{2+}$  dan  $Zn^{2+}$  yang lebih rendah dari  $Cu^{2+}$  menyebabkan kompleks yang terbentuk kurang stabil daripada  $Cu^{2+}$  sehingga kompleks tidak dapat mencapai daerah antar muka fase membran-fase penerima yang mengakibatkan  $Ni^{2+}$  dan  $Zn^{2+}$  tidak dapat tertransport ke fase penerima.

Dari uraian diatas dapat disimpulkan bahwa hanya ion logam  $Cu^{2+}$  yang dapat tertransport ke fase penerima sedangkan ion-ion logam lain tidak dapat ditransport ke fase penerima. Hal ini menunjukkan bahwa ligan oksin mampu menangkap dan melepaskan ion  $Cu^{2+}$  secara efektif dibandingkan ion logam lain.

#### D. Efisiensi Ekstraksi $\text{Cu}^{2+}$ dengan Ligan Oksin dalam Transport Logam Secara Bersamaan

Transport ion logam secara bersamaan dilakukan dengan sistem fase sumber mengandung 10 mL campuran logam  $\text{Cu}^{2+} + \text{Pb}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Cd}^{2+} + \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$  masing-masing 50 ppm dalam buffer asetat pH 3, fase membran mengandung 20 mL kloroform yang mengandung  $1,25 \times 10^{-2}$  M ligan oksin dan fase penerima mengandung 10 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,05 M. Data pengamatan absorbansi dan konsentrasi dari berbagai ion logam pada transport logam secara bersamaan dengan pH fase sumber 3, [oksin]  $1,25 \times 10^{-2}$  M, [ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ] 0,05 M dan waktu ekstraksi 4 jam disajikan dalam Lampiran 10. Data konsentrasi berbagai ion logam di fase sumber, fase membran dan fase penerima selengkapnya disajikan pada Lampiran 11 dan data persen jumlah ion logam tertransport disajikan pada Tabel 6.

Tabel 6. Persen (%) Jumlah Ion Logam Tertransport dalam Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima pada Transport Logam secara Bersamaan dengan pH Fase Sumber 3, [oksin]  $1,25 \times 10^{-2}$  M, [ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ] 0,05 M dan Waktu Ekstraksi 4 Jam

Ion Logam	Jumlah Ion Logam Tertransport (%)					
	0 Jam			4 Jam		
	FS	FM	FP	FS	FM	FP
$\text{Cu}^{2+}$	100	0	0	0	64,05	35,95
$\text{Pb}^{2+}$	100	0	0	96,97	3,03	0
$\text{Zn}^{2+}$	100	0	0	90,67	9,33	0
$\text{Ni}^{2+}$	100	0	0	97,36	2,64	0
$\text{Cd}^{2+}$	100	0	0	96,85	3,15	0
$\text{Cr}^{3+}$	100	0	0	100	0	0
$\text{Fe}^{3+}$	100	0	0	12,40	87,60	0

Tabel 6 menunjukkan bahwa dalam transport bersamaan, jumlah ion  $\text{Cu}^{2+}$  yang dapat tertransport ke fase penerima mencapai 35,95% sedangkan ion logam  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Fe}^{3+}$  tidak tertransport yang berarti bahwa logam-logam tersebut tidak dapat dipindahkan ke fase penerima oleh ligan oksin. Tingginya harga persen transport di fase penerima untuk ion  $\text{Cu}^{2+}$  dibandingkan ion-ion logam lain menunjukkan bahwa ligan oksin pada waktu ekstraksi 4 jam sangat efektif untuk memisahkan logam  $\text{Cu}^{2+}$  dari logam-logam lainnya.



Jumlah ion  $\text{Cu}^{2+}$  yang dipindahkan ke fase penerima pada transport bersamaan ini masih lebih rendah dibandingkan pada transport logam tunggal. Pada transport logam tunggal dengan waktu ekstraksi 4 jam, ion  $\text{Cu}^{2+}$  yang dipindahkan dari fase sumber ke fase penerima sekitar 45,18% sedangkan pada transport logam bersamaan yang dapat dipindahkan hanya sekitar 35,95%, sehingga terjadi penurunan efisiensi ekstraksi sekitar 9,23%. Hal ini disebabkan karena dalam fase membran, ligan juga membentuk kompleks dengan ion logam lain, sehingga terjadi kompetisi antara ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  dengan ion logam lain untuk berikatan dengan ligan. Kompetisi tersebut akan mengganggu proses transport ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  melewati fase membran menuju fase penerima, akibatnya jumlah ion logam  $\text{Cu}^{2+}$  yang dapat tertransport ke fase penerima dalam transport logam bersamaan lebih kecil daripada transport logam tunggal.

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **A. Kesimpulan**

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dari penelitian ini, maka dapat disimpulkan sebagai berikut :

1. Kondisi optimum ekstraksi  $\text{Cu}^{2+}$  dengan konsentrasi ligan oksin  $1,25 \times 10^{-2}$  M, waktu ekstraksi 10 menit dan waktu kesetimbangan 10 menit (metode *batch*) (Setiadi, 1005) diperoleh pada pH larutan 3 dan waktu ekstraksi 4 jam (metode transport membran cair).
2. Efisiensi ekstraksi menggunakan metode transport membran cair di fase penerima untuk logam  $\text{Cu}^{2+}$  pada transport logam tunggal sebesar 45,18% dan pada transport logam secara bersamaan sebesar 35,95%, sedangkan untuk logam  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  dan  $\text{Ni}^{2+}$ , baik untuk transport logam tunggal maupun secara bersamaan masing-masing sebesar 0% di fase penerima

#### **B. Saran**

Dengan berbagai keterbatasan pada penelitian ini, maka untuk pengembangan lebih lanjut metode transport membran cair disarankan dilakukan elektrodposisi di fase penerima agar ion  $\text{Cu}^{2+}$  yang tertransport ke fase penerima lebih banyak.

## DAFTAR PUSTAKA

- Abbaspour, A. and Tavakol, F., 1999, Highly Selective Transport of Palladium Through a Liquid Membrane, *Anal.Sci.*, 15 ;1005-1008.
- Akhond, M. and Bagheri, M. ,2002, Highly Copper (II) Ion-Selective Transport through Liquid Membrane Containing 1-(2-pyridylazo)-2-Naphthol, *Anal.Sci.*, 18, 1051-1054.
- Christian G.D, 1986, *Analytical Chemistry*, Third Edition, John Willey and Sons, New York.
- Considine, D.M. and Considine, G.D., 1994, *Van Nostrand Reinhold Encyclopedia of Chemistry*, 4<sup>th</sup> Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- Dean, J.A., 1989, *Lange's Handbook of Chemistry*, 13<sup>th</sup> Edition, Mc Graw-Hill, New York.
- Fardiaz, S., 2003, *Polusi Air dan Udara*, Kanisius, Yogyakarta.
- Gaikwad, A.G., 2003, Synergic Transport of Yttrium Metal Ions through Supported Liquid Membrane, *J. Biochem. Eng.*, 17, 327-334.
- Hampel, C.A. and Hawley, G.G., 1973, *The Encyclopedia of Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- Hendayana, S., Kadarohman, A., Sumarna, A., Supriatna, A., 1994, *Kimia Analitik Instrumen*, edisi kesatu, IKIP-Semarang Press, Semarang.
- Hiratani, K., Hirose, T., Fujiwara, K. and Saito, K., 1990, A Novel Cu(II) Carrier with High Efficiency and Selectivity for Proton-driven Uphill Transport through Liquid Membranes, *J. Chem.Soc.*, 1921-1924.
- Hiratani, K., Sugihara, H., Kasuga, K., Fujiwara, K., Hayashita, T. and Bartsch, R.A., 1994, An Acyclic Polyether Dicarboxylic Acid Ionophore with High Selectivity for pH-driven Uphill Transport of Lead (II) Ion, *J. Chem.Soc.*, 319-320.
- Holme, D.J. and Peck, H., 1993, *Analytical Biochemistry*, 2<sup>nd</sup> Edition, Longman Scientific and technical, U.K.
- Karger, B.L., Snyder, I.R. and Horvath, S., 1979, *An Introduction to Separation Science*, John Wiley and Sons, New York.

- Kirk-Othmer, 1993, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4<sup>th</sup> Edition, Vol. 7, John Wiley and Sons, New York.
- Kirk-Othmer, 1993, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4<sup>th</sup> Edition, Vol. 8, John Wiley and Sons, New York.
- Lamb, J.D., Christensen, Izatt, S.R., Bedke, K., Astin, M.S. and Izatt, R.M., 1979, Effects of Salt Concentration and Anion on the Rate of Carrier-Facilitated Transport of Metal Cations through Bulk Liquid Membranes Containing Crown Ethers, *J. Am.Chem.Soc.*, 102, 3399-3403.
- Lamb, J.D., Christensen, J.J., Oscarson, J.L., Nielsen, B.L., Asay, B.W. and Izatt, R.M., 1980, The Relationship between Complex Stability Constants and Rates of Cation Transport through Liquid Membranes by Macrocyclic Carriers, *J. Am.Chem.Soc.*, 102, 6820-6824.
- Palar, H., 1994, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*, Rineka Cipta, Jakarta.
- Patnaik, P., 2003, *Handbook of Inorganic Chemicals*, Mc Graw-Hill, New York.
- Pudjaatmaka, A.H dan Setiono, L., 1994, *Buku Ajar Vogel Kimia Analisis Kuantitatif Anorganik*, Edisi ke-4, Erlangga, Jakarta. Terjemahan : *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis Elementary Instrumental Analysis*, Basset, J., Denny, R.C., Jeffery, G.H., Mendham, J., 1991, 4<sup>th</sup> Edition, Longman Group U.K Limited, London.
- Sax, N.I. and Lewis, R.J., 1987, *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, 11<sup>th</sup> Edition, Van Nostrand Reinhold, New York.
- Setiadi, B., *Efek Sinergis pada Ekstraksi Cu Menggunakan 8-Hidroksiquinolin (Oksin) dan Trioktilfosfin Oksida (TOPO) dalam Kloroform*. Skripsi, F.MIPA-Universitas Sebelas Maret, Surakarta.
- Skoog, D.A., West, D.M., and Holler, F.J., 1996, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 7<sup>th</sup> Edition, Thomson Learning Inc., Australia.
- Soendoro, R., Widaningsih, W., Rahadjeng, S., 1981, *Analisa Kimia Kuantitatif*, Edisi ke-4, Erlangga, Jakarta. Terjemahan : *Quantitative Analysis*, Day, R.A and Underwood, A.L., 1980, 4<sup>th</sup> Edition, Prentice-Hall, U.K.
- Sonawale, S.B., Ghalsasi, Y.V. and Argekar, A.P., 2001, Extraction of Lead(II) and Copper(II) from Salicylate Media by Tributylphosphine Oxide, *Anal.Sci.*, 17, 285-289.

- Tsuguchi, A., Ohashi, A., Choi, S.Y., Imura, H. and Ohasi, K., 2002, Synergistic Effect of 3,5-Dichlorophenol and Trioctylphosphine Oxide On The Extraction Of Vanadium (V) with 2-Methyl-8-Quinolin Derivatives, *Anal.Sci.*, 18; 1227-1233.
- Ueno K., Imamura, T., Cheng, K.L., 1992, *Handbook of Organic Analytical Reagents*, Second Edition, CRC Press, Tokyo, 313-321, 507-509.
- Van den Berg, G.B. and Smolders, C.A., 1992, Diffusional Phenomena in Membrane Separation Process, *J. Membrane Sci.*, 73, 103-118.
- Vogel, 1988, *Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5<sup>th</sup> edition, John Willey and Sons, New York.
- Watanabe, K., Tanaka, T., Iburaim, A. and Itagaki, M., 2001, Effects of Masking Agents on the Separation of Copper(II) from Iron(III) by Continuous Solvents Extraction with 8-Hydroxyquinoline, *Anal.Sci.*, 17, 671-674.
- Zolgharnein, J., Hosseini, S., Azimi, G. and Sangi, Moh. R., 2003, Highly Selective and Efficient Membrane Transport of Silver As  $\text{AgBr}_2^-$  Ion Using  $\text{K}^+$ -decyl-18-crown-6 As Carrier, *Anal.Sci.*, 19; 871-875.

**Lampiran 1. Data Absorbansi Cu Fase Air pada Variasi pH Larutan, Waktu Ekstraksi 10 Menit, Waktu Kesetimbangan 10 Menit dan [Oksin]  $1,25 \times 10^{-2}$  M**

pH	Absorbansi Sebelum Ekstraksi	Rata-rata	Absorbansi Sesudah Ekstraksi	Rata-rata	Persamaan Regresi Kurva Standart
2	0,0621	0,0619 ± 0,0010	0,0026	0,0036 ± 0,0010	$y = 0,1172x + 0$ $r = 1,0000$
	0,0613		0,0030		
	0,0639		0,0031		
	0,0612		0,0036		
	0,0614		0,0036		
0,0612	0,0055				
3	0,0608	0,0608 ± 0,0002	0	0,0009 ± 0,0010	
	0,0611		0		
	0,0606		0		
	0,0607		0,0014		
	0,0607		0,0019		
4	0,0598	0,0593 ± 0,0008	0,0026	0,0022 ± 0,0004	
	0,0586		0,0027		
	0,0580		0,0023		
	0,0596		0,0022		
	0,0598		0,0016		
5	0,0577	0,0587 ± 0,0012	0,0025	0,0024 ± 0,0006	
	0,0575		0,0027		
	0,0574		0,0025		
	0,0598		0,0031		
	0,0597		0,0026		
6	0,0558	0,0580 ± 0,0011	0,0030	0,0030 ± 0,0001	
	0,0577		0,0029		
	0,0582		0,0031		
	0,0584		0,0030		
	0,0587		0,0029		
	0,0590		0,0031		

Pengenceran 100 x

**Lampiran 2.** Perhitungan Konsentrasi Cu, Perbandingan Distribusi (D) dan Persen Ekstraksi (%E) pada pH 2

Absorbansi Larutan Sampel :

Sebelum Ekstraksi : 0,0619

Sesudah Ekstraksi : 0,0036

Kurva Standart :  $y = 0,1172 x + 0$

Konsentrasi Cu : Sebelum Ekstraksi = 0,52815 ppm

Sesudah Ekstraksi = 0,03071 ppm

Pengenceran 100 x

Konsentrasi Cu : Sebelum Ekstraksi :  $0,52815 \times 100 = 52,815$  ppm

Sesudah Ekstraksi :  $0,03071 \times 100 = 3,071$  ppm

Konsentrasi Cu Fase Organik =  $(52,815 - 3,071)$  ppm

= 49,744 ppm

Harga D dapat dihitung dengan Persamaan (2)

$$D = \frac{\text{konsentrasi total solut dalam pelarut organik}}{\text{konsentrasi total solut dalam pelarut air}}$$

$$D = \frac{49,744}{3,071}$$

$$D = 16,198$$

Persen (%) E dihitung dengan Persamaan (8)

$$\%E = \frac{D}{D + 1} \times 100\%$$

$$\%E = \frac{16,198}{16,198 + 1} \times 100\%$$

$$= 94,19 \%$$

Perhitungan dilakukan dengan cara yang sama pada pH 3, 4, 5 dan 6.

**Lampiran 3. Konsentrasi Cu Fase air Sebelum Ekstraksi, Sesudah Ekstraksi dan Fase Organik pada Variasi pH Larutan, Waktu Ekstraksi 10 Menit, Waktu Kesetimbangan 10 Menit serta Konsentrasi oksin  $1,25 \times 10^{-2}$  M**

pH	[Cu] Sebelum Ekstraksi (ppm)	[Cu] Sesudah Ekstraksi (ppm)	[Cu] Fase Organik (ppm)
2	52,815	3,071	49,744
3	51,877	0,768	51,109
4	50,597	1,877	48,720
5	50,085	2,048	48,037
6	49,488	2,559	46,929



**Lampiran 4. Data Absorbansi dan Konsentrasi Cu di Fase Sumber dan Fase Penerima dengan Variasi Waktu Ekstraksi, pH Fase Sumber 3, [Oksin]  $1,25 \times 10^{-2}$  M dan [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] Fase Penerima 0,05 M**

Waktu (Jam)	Absorbansi		Konsentrasi Rata-rata (ppm)		Pers. Regresi Kurva Standart
	FS	FP	FS	FP	
0	0,0608	0	0,51017	0	$y = 0,118x + 0,00006$ $r = 0,9998$
	0,0611	0			
	0,0606	0			
	0,0609	0			
	0,0607	0			
	0,0607	0			
1	0	0,0099	0	0,06864	
	0	0,0101			
	0	0,0096			
		0,0075			
		0,0073			
		0,0078			
2	0	0,0095	0	0,09830	
	0	0,0091			
	0	0,0100			
		0,0150			
		0,0147			
		0,0148			
3	0	0,0260	0	0,19915	
	0	0,0253			
	0	0,0257			
		0,0227			
		0,0223			
		0,0225			
4	0	0,0291	0	0,23051	
	0	0,0285			
	0	0,0291			
		0,0267			
		0,0267			
		0,0265			
5	0	0,0210	0	0,13135	
	0	0,0206			
	0	0,0199			
		0,0116			
		0,0119			
		0,0116			
6	0	0,0168	0	0,10847	
	0	0,0152			
	0	0,0142			
		0,0117			
		0,0112			
		0,0115			
7	0	0,0105	0	0,08220	
	0	0,0108			
	0	0,0094			
		0,0102			
		0,0105			
		0,0102			

Pengenceran 100 x

**Lampiran 5. Perhitungan Konsentrasi Cu di Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima dengan Waktu Ekstraksi 1 Jam**

Dari Lampiran 4

Konsentrasi Cu awal (0 Jam) rata-rata = 0,51017 ppm

Konsentrasi Cu Fase Sumber (1 Jam) rata-rata = 0 ppm

Konsentrasi Cu fase Penerima (1 Jam) rata-rata = 0,06864 ppm

Sampel diencerkan 100 x, sehingga :

Konsentrasi Cu awal (0 Jam) rata-rata = 0,51017 x 100  
= 51,017 ppm

Konsentrasi Cu Fase Sumber (1 Jam) rata-rata = 0 x 100  
= 0 ppm

Konsentrasi Cu Fase Penerima (1 Jam) rata-rata = 0,06864 x 100  
= 6,864 ppm

Konsentrasi Cu Fase Membran (1 Jam) rata-rata = (51,017 – 0 – 6,864) ppm  
= 44,153 ppm

Perhitungan dilakukan dengan cara yang sama pada waktu ekstraksi 2,3,4,5,6 dan 7 jam. Perhitungan untuk transport logam tunggal yang meliputi  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$  dan  $Fe^{3+}$  juga sama, tetapi mengacu pada Lampiran 8, sedangkan untuk transport logam secara bersamaan mengacu pada Lampiran 10.

**Lampiran 6. Data Konsentrasi Cu di Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima dengan Variasi Waktu Ekstraksi, pH Fase Sumber 3, Konsentrasi oksin  $1,25 \times 10^{-2}$  M dan Fase Penerima  $H_2SO_4$  0,05M**

Waktu (Jam)	FS (ppm)	FM (ppm)	FP (ppm)
0	51,017	0	0
1	0	44,153	6,864
2	0	41,187	9,830
3	0	31,102	19,915
4	0	27,966	23,051
5	0	37,882	13,135
6	0	40,170	10,847
7	0	42,797	8,220

Keterangan :

FS : Fase Sumber

FM : Fase Membran

FP : Fase Penerima

**Lampiran 7.** Perhitungan Persen (%) Transport Cu di Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima dengan Waktu Ekstraksi 1 Jam

$$\% \text{ transport} = \frac{\text{Konsentrasi Cu}}{\text{Konsentrasi Cu Awal}} \times 100\%$$

**Dari Data Lampiran 6**

$$\begin{aligned} \% \text{ Transport Fase Sumber (1 jam)} &= \frac{0}{51,017} \times 100\% \\ &= 0\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Transport Fase Membran (1 jam)} &= \frac{45,013}{51,017} \times 100\% \\ &= 86,55\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Transport Fase Penerima (1 jam)} &= \frac{6,864}{51,017} \times 100\% \\ &= 13,45\% \end{aligned}$$

Perhitungan dilakukan dengan cara yang sama pada waktu ekstraksi 2, 3, 4, 5, 6 dan 7 jam. Perhitungan untuk transport logam tunggal yang meliputi  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  dan  $\text{Fe}^{3+}$  juga sama, tetapi mengacu pada Lampiran 9, sedangkan untuk transport logam secara bersamaan mengacu pada Lampiran 11.

**Lampiran 8. Data Absorbansi dan Konsentrasi Berbagai Ion Logam di Fase Sumber dan Fase Penerima dalam Transport Logam Tunggal, Waktu Ekstraksi 4 Jam, pH Fase Sumber 3, [Oksin]  $1,25 \times 10^{-2}$  M serta  $[H_2SO_4]$  Fase Penerima 0,05 M**

Ion Logam	Fase	Absorbansi	Rata-rata	Konsentrasi (ppm)	Pers. Regresi Kurva Standart
Fe <sup>3+</sup>	Sumber 0 Jam	0,0493 0,0475 0,0491	0,0486 ± 0,0009	0,40476	$y = 0,0924x + 0,0112$ $r = 0,9999$
	Sumber 4 Jam	0	0	0	
	Penerima 4 Jam	0	0	0	
Cr <sup>3+</sup>	Sumber 0 Jam	0,0518 0,0518 0,0504	0,0513 ± 0,0008	0,59263	$y = 0,0896x - 0,0018$ $r = 0,9996$
	Sumber 4 Jam	0,0492 0,0492 0,0484 0,0503 0,0509 0,0494	0,0496 ± 0,0009	0,57366	
	Penerima 4 Jam	0	0	0	
Cd <sup>2+</sup>	Sumber 0 Jam	0,1921 0,1903 0,1916	0,1913 ± 0,0009	0,61082	$y = 0,2292x + 0,0513$ $r = 0,9965$
	Sumber 4 Jam	0,1898 0,1913 0,1895 0,1869 0,1843 0,1832	0,1875 ± 0,0033	0,59424	
	Penerima 4 Jam	0	0	0	
Pb <sup>2+</sup>	Sumber 0 Jam	0,0089 0,0101 0,0090	0,0093 ± 0,0007	0,4500	$y = 0,014x + 0,003$ $r = 0,9995$
	Sumber 4 Jam	0,0094 0,0086 0,0082 0,0089 0,0093 0,0092	0,0089 ± 0,0005	0,42143	
	Penerima 4 Jam	0	0	0	

Zn <sup>2+</sup>	Sumber 0 Jam	0,2045 0,2085 0,2051	0,2060 ± 0,0021	0,51399	$y = 0,2358x + 0,0848$ $r = 0,9941$
	Sumber 4 Jam	0,1752 0,1770 0,1754 0,1778 0,1773	0,1764 ± 0,0011	0,38847	
	Penerima 4 Jam	0	0	0	
Ni <sup>2+</sup>	Sumber 0 Jam	0,0522 0,0501 0,0534	0,0519 ± 0,0017	0,50113	$y = 0,0882x + 0,0077$ $r = 0,9997$
	Sumber 4 Jam	0,0409 0,0407 0,0400 0,0151 0,0152 0,0151	0,0278 ± 0,0139	0,22789	
	Penerima 4 Jam	0	0	0	

Pengenceran 100 x

**Lampiran 9. Data Konsentrasi Berbagai Ion Logam di Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima dalam Transport Logam Tunggal pada Waktu Ekstraksi 4 Jam, pH Fase Sumber 3, [oksin]  $1,25 \times 10^{-2}$  M serta Fase Penerima  $H_2SO_4$  0,05 M**

Ion Logam	Konsentrasi Ion Logam (ppm)					
	0 Jam			4 Jam		
	FS	FM	FP	FS	FM	FP
$Fe^{3+}$	40,476	0	0	0	40,476	0
$Cr^{3+}$	59,263	0	0	57,366	1,897	0
$Cd^{2+}$	61,082	0	0	59,424	1,658	0
$Pb^{2+}$	45,000	0	0	42,143	2,857	0
$Zn^{2+}$	51,399	0	0	38,847	12,552	0
$Ni^{2+}$	50,113	0	0	22,789	27,324	0

**Lampiran 10. Data Absorbansi dan Konsentrasi Berbagai Ion Logam di Fase Sumber dan Fase Penerima dalam Transport Logam Bersamaan, Waktu Ekstraksi 4 Jam, pH Fase Sumber 3, [Oksin]  $1,25 \times 10^{-2}$  M serta  $[H_2SO_4]$  Fase Penerima 0,05 M**

Ion Logam	Fase	Absorbansi	Rata-rata	Konsentrasi (ppm)	Pers. Regresi Kurva Standart
Cu <sup>2+</sup>	Sumber 0 Jam	0,0568 0,0572 0,0569	0,0569 ± 0,0002	0,47591	$y = 0,1017x + 0,0085$ $r = 0,9999$
	Sumber 4 Jam	0	0	0	
	Penerima 4 Jam	0,0276 0,0270 0,0264 0,0248 0,0253 0,0245	0,0259 ± 0,0013	0,17109	
Pb <sup>2+</sup>	Sumber 0 Jam	0,0100 0,0092 0,0097	0,0096 ± 0,0004	0,47143	$y = 0,014x + 0,003$ $r = 0,9995$
	Sumber 4 Jam	0,0090 0,0095 0,0096 0,0096 0,0090 0,0097	0,0094 ± 0,0003	0,45714	
	Penerima 4 Jam	0	0	0	
Zn <sup>2+</sup>	Sumber 0 Jam	0,2073 0,2078 0,2090	0,2080 ± 0,0009	0,52248	$y = 0,2358x + 0,0848$ $r = 0,9941$
	Sumber 4 Jam	0,1826 0,1813 0,1834 0,2117 0,2096 0,2101	0,1965 ± 0,01538	0,47371	
	Penerima 4 Jam	0	0	0	
Ni <sup>2+</sup>	Sumber 0 Jam	0,0446 0,0455 0,0466	0,0456 ± 0,0010	0,42970	$y = 0,0882x + 0,0077$ $r = 0,9997$
	Sumber 4 Jam	0,0440 0,0448 0,0445 0,0448 0,0443 0,0449	0,0446 ± 0,0004	0,41837	
	Penerima 4 Jam	0	0	0	



Cd <sup>2+</sup>	Sumber 0 Jam	0,1885 0,1873 0,1875	0,1878 ± 0,0006	0,59555	$y = 0,2292x + 0,0513$ $r = 0,9965$
	Sumber 4 Jam	0,1799 0,1827 0,1806 0,1864 0,1862 0,1851	0,1835 ± 0,0028	0,57679	
	Penerima 4 Jam	0	0	0	
Cr <sup>3+</sup>	Sumber 0 Jam	0,0438 0,0435 0,0439	0,0437 ± 0,0002	0,50781	$y = 0,0896x - 0,0018$ $r = 0,9996$
	Sumber 4 Jam	0,0435 0,0438 0,0439 0,0434 0,0437 0,0436	0,04370 ± 0,0002	0,50781	
	Penerima 4 Jam	0	0	0	
Fe <sup>3+</sup>	Sumber 0 Jam	0,0624 0,0631 0,0628	0,0628 ± 0,0004	0,55844	$y = 0,0924x + 0,0112$ $r = 0,9999$
	Sumber 4 Jam	0,0177 0,0182 0,0175 0,0176 0,0172 0,0172	0,0176 ± 0,0004	0,06926	
	Penerima 4 Jam	0	0	0	

Pengenceran 100 x

**Lampiran 11. Data Konsentrasi Berbagai Ion Logam di Fase Sumber, Fase Membran dan Fase Penerima dalam Transport Logam Bersamaan pada Waktu Ekstraksi 4 Jam, pH Fase Sumber 3, [oksin]  $1,25 \times 10^{-2}$  M serta Fase Penerima  $H_2SO_4$  0,05 M**

Ion Logam	Konsentrasi Ion Logam (ppm)					
	0 Jam			4 Jam		
	FS	FM	FP	FS	FM	FP
$Cu^{2+}$	47,591	0	0	0	30,482	17,109
$Pb^{2+}$	47,143	0	0	45,714	1,429	0
$Zn^{2+}$	52,248	0	0	47,371	4,877	0
$Ni^{2+}$	42,970	0	0	41,837	1,133	0
$Cd^{2+}$	59,555	0	0	57,679	1,876	0
$Cr^{3+}$	50,781	0	0	50,781	0	0
$Fe^{3+}$	55,844	0	0	6,926	48,918	0