

## PEMISAHAN $\text{Cu}^{2+}$ DAN $\text{Cd}^{2+}$ MENGGUNAKAN SILIKA-KITOSAN SEBAGAI FASA PADAT

**Sandria Gita Risti, Ani Mulyasuryani (\*), Barlah Rumhayati.**

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

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

### ABSTRAK

Ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  dapat dipisahkan dengan menggunakan metode ekstraksi fasa padat (EFP). Pada penelitian ini digunakan silika-kitosan sebagai fasa padat dan EDTA sebagai eluen. Proses EFP ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  menggunakan sistem kromatografi kolom. Faktor yang mempengaruhi ekstraksi ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  adalah pH, konsentrasi eluen, serta panjang kolom. Pengaruh pH eluen yang dipelajari adalah 6 hingga 10 menggunakan buffer fosfat 0,1 M. Konsentrasi eluen yang dipelajari untuk pemisahan ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  sebesar 0,01 M; 0,05 M; dan 0,1 M. Panjang kolom yang dipelajari adalah 0,3 cm dan 0,6 cm. Hasil dari penelitian ini menunjukkan bahwa kondisi optimum pemisahan ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  terjadi pada pH 7 dan panjang kolom 0,6 cm. Elusi dilakukan secara bergradien dengan 3,5mL EDTA 0,05 M dan 3,5mL EDTA 0,2 M. *Recovery* (%*recovery*) pemisahan ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  secara berturut-turut sebesar 96,13% dan 83,24%.

**Kata Kunci** : ekstraksi fasa padat, silika-kitosan, silika sekam padi, pemisahan ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$

### ABSTRACT

The  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions could be separated by solid phase extraction method (SPE). In this research, silica-chitosan was used as a solid phase dan EDTA as an eluent. The SPE process on  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions used a column chromatography. The affected factors to extraction of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions were pH, concentration of eluent, and column height. The effect of pH eluent were studied at 6 - 10 using phosphate buffer 0.1 M. The concentration of eluent for separation of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions were studied at 0.01 M; 0.05 M; and 0.1 M. The culomn heights were observed at 0.3 cm and 0.6 cm. The results showed that the optimum condition for  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions separation were at pH 7 and column height at 0.6 cm. Elution was done gradiently by 3.5 mL of EDTA 0.05 M and 3.5 mL of EDTA 0.2 M. *Recovery* of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  ions had been reached at 96.13% and 83.24% respectively.

**Keywords** : solid phase extraction, silica-chitosan, silica from rice hull ash, separation of  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  ions.

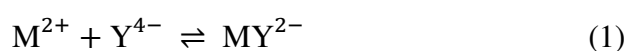
### PENDAHULUAN

Kandungan logam tembaga (Cu) dan Kadmium (Cd) dalam air limbah industri tekstil di daerah Bandung, Jawa Barat diketahui sebesar 210,3 ppm dan 0,95 ppm. Menurut Kementerian Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup (1990), Cu dan Cd merupakan logam berat dengan tingkat toksisitas tinggi, baku mutu logam Cu dan Cd dalam air limbah industri (SKGUB Jawa Timur no.45 Tahun 2002) adalah 0,6 ppm dan 0,05 ppm [1,2]. Untuk mengurangi pencemaran logam Cu dan Cd di perairan Indonesia diperlukan metode untuk mengekstraksi logam Cu dan Cd dari limbah industri tekstil. Ekstraksi fasa padat merupakan metode yang efektif dalam pemisahan logam karena dapat menghasilkan nilai perolehan kembali (*recovery*) yang tinggi, waktu analisis cepat, menggunakan sedikit

pelarut organik, dan fasa padat dapat digunakan berulang kali [3-5]. Dalam ekstraksi fasa padat untuk pemisahan logam terjadi proses retensi dan elusi. Proses retensi digunakan untuk mengambil ion-ion logam berat dari sampel cair ke fasa padat [6]. Metode retensi didasarkan pada interaksi ion logam dengan gugus fungsional pada permukaan adsorben seperti -OH, -NH, -SH dan -COOH, melalui interaksi elektrostatik dan pembentukan kompleks [7]. Pada penelitian ini digunakan metode ekstraksi fasa padat berbasis kromatografi kolom penukar ion dengan adsorben silika dari abu sekam padi karena kelimpahan sekam padi di Indonesia sangat banyak dan belum dimanfaatkan.

Penambahan senyawa polimer seperti kitosan pada silika dapat mengurangi kelarutan silika dalam air, peningkatan luas permukaan [8,9], dan pembentukan pori yang dapat mengikat ion logam lebih kuat karena kitosan merupakan senyawa polimer yang mempunyai struktur ringan dan memiliki porositas kecil. Jika permukaan silika berikatan dengan gugus amina maka dapat meningkatkan kestabilan gugus silanol dan kereaktifan silika terhadap adsorpsi ion logam [10]. Adsorpsi logam dilakukan pada pH 5, karena berdasarkan penelitian Dian (2009) pada pH 5 gugus silanol (Si-OH) pada silika yang berfungsi meretensi logam terbentuk secara maksimal.

Elusi merupakan peristiwa keluarnya analit yang teradsorpsi pada fasa padat melalui pembentukan kompleks dengan eluen yang dilewatkan pada kolom. Faktor yang mempengaruhi proses elusi adalah waktu kontak, konsentrasi pelarut, konsentrasi zat terlarut dalam fasa padat, spesiasi zat terlarut, kandungan organik /anorganik dalam fasa padat, salinitas, dan pH eluen. Eluen yang paling baik adalah asam lemah dan turunannya, seperti asam sitrat, asam asetat, asam oksalat, dan EDTA [11,12]. Pada penelitian ini ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  yang teradsorpsi pada fasa padat dielusi oleh EDTA melalui pembentukan kompleks logam-EDTA. EDTA digunakan sebagai eluen karena mampu membentuk kompleks dan mempunyai nilai konstanta pembentukan kompleks  $[\text{CuEDTA}]^{2-}$  sebesar  $6,3 \times 10^{18}$  dan  $[\text{CdEDTA}]^{2-}$  sebesar  $2,9 \times 10^{16}$ . Selain itu kompleks logam-EDTA yang terbentuk pun mudah larut dalam air. Logam dapat terelusi jika suasana pH pada saat elusi logam berbeda dengan pH pada saat adsorpsi logam (pH 5). Konsentrasi EDTA sebagai eluen juga mempengaruhi proses elusi logam berdasarkan reaksi kesetimbangan pembentukan kompleks logam-EDTA ( $\text{MY}^{2-}$ ) [13],



Maka persamaan pembentukan kompleks logam-EDTA : [14]

$$K_{\text{MY}} = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} \quad (2)$$

Berdasarkan rumus 2.15, jumlah pembentukan kompleks  $MY^{2-}$  sebanding dengan konsentrasi EDTA dan perbandingan nilai  $K'_{MY} [CuEDTA]^{2-}/[CdEDTA]^{2-}$  sebesar  $2,17 \times 10^2$  pada berbagai pH. Selain itu, panjang kolom pun mempengaruhi jumlah sisi aktif yang dilewati oleh ion logam sehingga mempengaruhi proses retensi dan efisiensi kolom [13]. Oleh karena itu, perlu dipelajari pengaruh pH dan konsentrasi EDTA sebagai eluen serta panjang kolom terhadap pemisahan ion  $Cu^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$  menggunakan metode ekstraksi fasa padat.

## **METODA PENELITIAN**

### **Bahan dan Alat**

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah aquades bebas mineral (aquademineralize), sekam padi (jenis ciherang dari daerah Pakis, Malang), kitosan (derajat deasetilasi 70%), akuades, larutan HCl 37% (b/v),  $CH_3COOH$  glasial, larutan  $HNO_3$  pekat, glutaraldehyd 25%, bahan kimia pro analisis (p.a) berupa padatan Na-EDTA (Merck, Jerman), padatan  $Cu(SO_4) \cdot 5H_2O$  (Sigma Aldrich), dan padatan  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (Merck, Jerman), padatan NaOH (Merck, Jerman), padatan  $KH_2PO_4$  (Sigma Aldrich), padatan  $K_2HPO_4$  (Sigma Aldrich), dan padatan  $K_3PO_4$  (Sigma Aldrich). Alat yang digunakan antara lain Spektrofotometer Serapan Atom (SHIMADZU-11-6200), konduktometer (Produk UB), pH meter (Senzs), neraca analitik (Ohaus), oven (Memmert), kolom, serta peralatan gelas yang umum digunakan dalam laboratorium kimia.

### **Prosedur**

#### **Preparasi kolom**

Kolom dibersihkan terlebih dahulu menggunakan akuades dan dikeringkan, lalu dimasukkan kertas whatman nomor 1 berdiameter 1 cm hingga ke dasar kolom. Kemudian kolom diisi dengan fasa padat silika-kitosan yang telah direndam dalam larutan  $HNO_3$   $10^{-5}$  M sebanyak 1 mL selama 1 jam. Laju alir kolom diatur 0,4 mL/menit.

#### **Penentuan pH optimum elusi ion $Cu^{2+}$ dan $Cd^{2+}$**

Larutan  $Cu^{2+}$  atau  $Cd^{2+}$  200 ppm sebanyak 0,5 mL dialirkan ke dalam kolom berisi fasa padat sepanjang 0,3 cm (0,1 g fasa padat), diikuti larutan EDTA 0,01 M pH 6 sebanyak 5mL. Kran kolom dibuka bersamaan dengan larutan sampel dan eluen dimasukkan. Eluat yang keluar dari kolom ditampung dalam botol setiap 0,5 mL, kemudian diukur daya hantar masing-masing eluat menggunakan konduktometer. Langkah-langkah tersebut dilakukan kembali untuk penentuan pH optimum elusi larutan  $Cu^{2+}$  dan  $Cd^{2+}$  dengan larutan EDTA 0,01 M pH 7, 8, 9, dan 10.

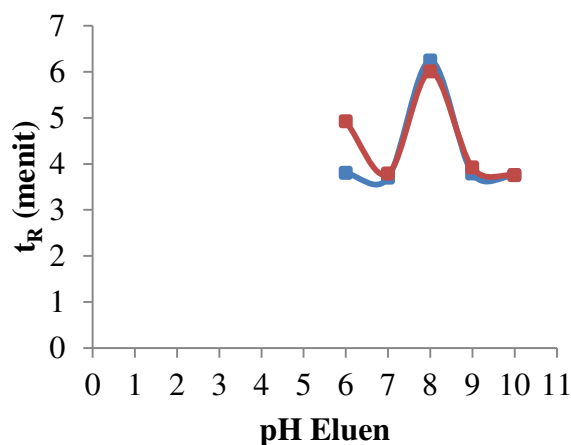
## Recovery ion $\text{Cu}^{2+}$ dan $\text{Cd}^{2+}$

*Recovery* ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$  dilakukan dengan meningkatkan konsentrasi EDTA dan panjang kolom serta menggunakan elusi bergradien pada pH 7. Elusi bergradien dilakukan dengan menggunakan EDTA 0,05 M sebanyak 3,5 mL untuk elusi pertama, kemudian EDTA 0,2 M sebanyak 3,5 mL untuk elusi kedua. Langkah kerja yang dilakukan sama dengan penentuan pH optimum elusi ion  $\text{Cu}^{2+}$  dan  $\text{Cd}^{2+}$ , namun menggunakan panjang kolom 0,6 cm (0,2 g fasa padat). Eluat yang membentuk puncak pada kromatogram diukur menggunakan AAS untuk menentukan nilai *recovery* ion logam.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengaruh pH eluen terhadap pemisahan ion $\text{Cd}^{2+}$ dan $\text{Cu}^{2+}$

Pada penelitian ini digunakan EDTA 0,01 M sebagai eluen pada pH 6 hingga 10 untuk masing-masing larutan  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  200 ppm 0,5 mL. Pengaturan pH eluen menggunakan buffer fosfat 0,1 M. Gambar 1 menyajikan hasil penelitian pengaruh pH EDTA terhadap waktu retensi ion  $\text{Cd}^{2+}$  atau  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Gambar 1.** Pengaruh pH EDTA terhadap waktu retensi masing-masing ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  200 ppm 0,5 mL. — $\text{Cd}^{2+}$  — $\text{Cu}^{2+}$

Hasil penelitian pada Gambar 1 menunjukkan bahwa pH berpengaruh terhadap waktu pembentukan kompleks logam dengan EDTA. Waktu retensi yang berbeda antara ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  terjadi pada pH 6, namun ion  $\text{Cd}^{2+}$  mempunyai bentuk kromatogram yang melebar. Oleh karena itu, pemisahan ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  dilakukan pada pH 7.

### Pengaruh panjang kolom terhadap pemisahan ion $\text{Cd}^{2+}$ dan $\text{Cu}^{2+}$

Dilakukan pengamatan pengaruh panjang kolom yaitu 0,3 cm dan 0,6 cm untuk memperbaiki pemisahan ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$ . Pengaruh panjang kolom terhadap parameter

pemisahan dapat dilihat pada Tabel 1. Berdasarkan Tabel 1 dapat disimpulkan bahwa dengan menggunakan panjang kolom 0,6 cm ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  terpisah lebih baik, yang dapat dilihat dari nilai tinggi plat teoritis (H), resolusi ( $R_s$ ) dan selektifitas kolom ( $\alpha$ ).

**Tabel 1.** Pengaruh Panjang Kolom terhadap Resolusi ( $R_s$ ) Ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  100 ppm 0,5mL.

L (cm)	$t_{R1}$ (menit)	$t_{R2}$ (menit)	$W_1$ (mL)	$W_2$ (mL)	$R_s$	H	$k_1$	$k_2$	$\alpha$
0,3	3,75	6,38	3,28	4,82	0,65	0,073	2,00	4,10	2,05
0,6	5,30	10,00	7,47	5,34	0,73	0,045	3,24	7,00	2,16

### Pengaruh konsentrasi eluen

Hasil penelitian dari pengaruh panjang kolom belum cukup baik dalam pemisahan ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  sehingga dipelajari pengaruh konsentrasi EDTA sebagai eluen. Tabel 2 menunjukkan nilai resolusi sebagai parameter pemisahan ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$ . Pada Tabel 2 nilai resolusi paling besar pemisahan ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  menggunakan EDTA 0,05 M, yaitu 1,05.

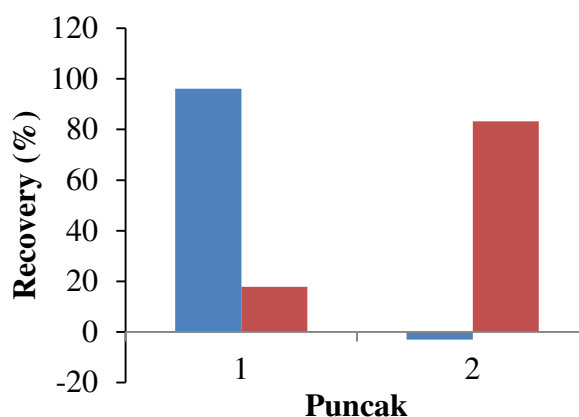
**Tabel 2.** Pengaruh Konsentrasi EDTA terhadap Resolusi ( $R_s$ ) Ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  100 ppm 0,5 mL.

Konsentrasi (mmol/mL)	$t_{R1}$ (menit)	$t_{R2}$ (menit)	$W_1$ (mL)	$W_2$ (mL)	$R_s$
0,01	5,30	10,00	7,47	5,34	0,73
0,05	6,03	11,26	4,93	5,03	1,05
0,1	3,75	6,41	2,51	4,11	0,80

### Recovery ion $\text{Cd}^{2+}$ dan $\text{Cu}^{2+}$

Optimasi pemisahan ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  dilakukan secara bergradien yaitu 3,5 mL pertama EDTA konsentrasi 0,05 M dan 3,5 mL, kedua dengan EDTA 0,1 M. Pemisahan menggunakan eluen konsentrasi 0,05 M dan 0,2 M dapat membentuk kromatogram dengan lebar dua puncak yang kecil sehingga lebih efisien untuk memisahkan ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$ .

Berdasarkan bentuk kromatogram, pemisahan ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  yang paling efisien dilakukan menggunakan panjang kolom 0,6 cm, konsentrasi EDTA 0,05 M dan 0,2 M pada pH 7 secara bergradien. Gambar 2. menunjukkan hasil *recovery* ion  $\text{Cd}^{2+}$  dan  $\text{Cu}^{2+}$  menggunakan EDTA konsentrasi 0,05 M dan 0,2 M, untuk ion  $\text{Cd}^{2+}$  sebesar 96,13% dan ion  $\text{Cu}^{2+}$  sebesar 83,24%.



**Gambar 2.** Recovery Ion Cd<sup>2+</sup> dan Cu<sup>2+</sup> 100 ppm 0,5 mL. —Cd<sup>2+</sup> —Cu<sup>2+</sup>

Berdasarkan Gambar 2 dapat disimpulkan bahwa pemisahan ion Cd<sup>2+</sup> dan Cu<sup>2+</sup> dapat dilakukan dengan menggunakan metode ekstraksi fasa padat, meskipun pemisahan yang diperoleh belum sempurna karena masih ada campuran ion Cu<sup>2+</sup> pada puncak pertama sebesar 17,78%.

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa pH dan konsentrasi eluen serta panjang kolom berpengaruh terhadap pemisahan ion Cd<sup>2+</sup> dan Cu<sup>2+</sup> secara ekstraksi fasa padat menggunakan fasa padat silika-kitosan. Kondisi optimum diperoleh pada pH 7 dengan konsentrasi EDTA 0,05 M dan 0,2 M secara bergradien dan menggunakan panjang kolom 0,6 cm. Pada kondisi tersebut dihasilkan persentase *recovery* sebesar 96,13% untuk ion Cd<sup>2+</sup> dan 83,24% untuk ion Cu<sup>2+</sup>.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Oriza, Savitri Putri dan Indah Rachmatiah Siti Salami, 2010, **Kajian Logam Berat pada Ikan Air Tawar di Pasar Tradisional dan Pasar Swalayan Kota Bandung**, Teknik Lingkungan ITB, Bandung, 1-12.
2. Ramadhani, T., 2002, **Identifikasi Pencemaran Lahan Sawah Akibat Limbah Industri Tekstil**, FMIPA IPB, Bogor, *Skripsi*, FMIPA IPB, Bogor, 1-3.
3. Cortina, J.L., Miralles, N., Sastre, A.M., dan Aguilar, M., 1995, Solid-Liquid Extraction Studies of Zn (II), Cu(II) and Cd(II) from Chloride Media with Impregnated Resins Containing Mixtures of Organo-Phosphorus Compounds Immobilized on to Amberlite Xad2, *Hydrometallurgy*, **37**, 301–322.

4. Blitz, I.P., Blitz, J.P., Gun'ko, V.M., dan Sheeran, D.J., 2007, Functionalized Silicas: Structural Characteristics and Adsorption of Cu(II) and Pb (II). *Colloids Surf. A: Physicochem, Engineering Aspects*, **307**, 83–92.
5. Bari, M.F., Hossain, M.S. Mujtaba, I.M., Jamaluddin, S.B., dan Hussin, K., 2009. Simultaneous Extraction and Separation of Cu(II), Zn (II), Fe(III) and Ni(II) by Polystyrene Microcapsules Coated with Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, **95**, 308–315.
6. Blais, J.F., Dufresne, B., dan Mercier, G., 2000, State of The Art of Technologies for Metal Removal from Industrial Effluents, *Science Eau*, **12**, (4), 687-711.
7. Stum W, dan Morgan, J.J., 1996, **Aquatic Chemistry**, John Wiley and Sons, New York, 780-789.
8. Zougagh, M., Redigolo H., Rios A., dan Valcarel M. 2004, Screening and Confirmation of PAHs in Vegetable Oil Samples by Use of Supercritical Fluid Extraction in Conjunction with Liquid Chromatography and Fluorimetric Detection, *Analytica Chimica Acta*, **525**, 265-271.
9. Liu, J., X. Chen, Z. Shao, dan P. Zhou, J., 2007, Preparation and Characterization of Chitosan/Cu(II) Affinity Membrane for Urea Adsorption, *Applied Polymer Science*, **90**, 1108-1112.
10. Singhon, Rattiya, Jerome Husson, Michael Knorr, dan Myriam Euvrard, 2010, Preparation of Silica-Supported Biosorbents for Copper(II) Removal, *Journal of Dispersion Science and Technology*, **32**, 1735-1741.
11. Supriyanto, C. Muzakky, 2010, Proses Elusi Logam Berat pada Sedimen Sungai Daerah Muria dengan Pelarut Asam, *Jurnal Iptek Nuklir Ganendra*, **13**, (1), 11-18.
12. Rouessac, Francis dan Annick Rouessac, 2007, **Modern Instrumentation Methods and Techniques**, John Wiley & Sons Ltd., England, 8-18.
13. Skoog, Douglas A., Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch, 2004, **Fundamental of Analytical Chemistry**, Thomson Learning Inc., Canada, 458-556.
14. Xie, Fazhi, Xucong Lin, Xiaoping Wu, dan Zenghong Xie, 2007, Solid Phase Extraction of Lead (II), Copper (II), Cadmium (II) and Nickel (II) Using Gallic Acid-Modified Silica Gel Prior to Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, **74**, 836-843.