

**KAJIAN PROSES EKSTRAKSI ION LOGAM Cu(II) DAN Co(II)
DENGAN EKSTRAKTAN 1-fenil-3-metil-4-stearoilpirazol-5-on (HPMSP)
(STUDY ON THE EXTRACTION OF Cu(II) AND Co(II) WITH
1-phenyl-3-methyl-4-stearoylpyrazol-5-one (HPMSP)**

Oleh :

Ali Kusrijadi, Yaya Sonjaya dan Yayan Sunarya

Jurusan Pendidikan Kimia

Fakultas Pendidikan Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Pendidikan Indonesia

ABSTRACT

The extraction of Cu(II) and Co(II) with 1-phenyl-3-methyl-4-stearoylpyrazol-5-one (HPMSP) as the chelating ligand using chloroform solvent have been studied. The extraction mechanism of Cu(II) and Co(II) and the composition of extracted species has been determined. Cu(II) and Co(II) was extracted as $\text{Cu}(\text{PMSP})_2$ and $\text{Co}(\text{PMSP})_2$. The effect of concentration HPMSP and pH has also been investigated.

Pendahuluan

Kebutuhan akan logam dengan tingkat kemurnian yang tinggi dan pengambilan kembali unsur-unsur logam yang bersifat toksik dari limbah, merupakan masalah yang serius dalam proses industri logam. Dua aspek tersebut menunjukkan diperlukannya suatu metode pemisahan yang ekonomis, efektif dan efisien.

Permasalahan yang ditemui pada proses pemisahan logam dalam sistem larutan adalah rendahnya kadar logam dan bercampurnya dengan unsur-unsur kelumit di dalamnya. Dari beberapa metode pemisahan yang dikenal, metode ekstraksi pelarut adalah suatu alternatif yang banyak dipilih. Metode ekstraksi pelarut adalah metode yang dianggap baik untuk pemisahan logam-logam dalam orde trace (Tolg, 1972). Terdapat beberapa keuntungan yang dimiliki metode ini diantaranya: cepat tercapai keadaan kesetimbangan sistem, dan penggunaan teknik operasional yang

sederhana. Dibalik keuntungan tersebut metode ini menjanjikan hasil yang optimal, sehingga metode ini sangat populer dan luas penggunaannya baik pada skala mikro analisa hingga skala industri (De, 1970, Tolg, 1972).

Metode ekstraksi pelarut ini pada awalnya dikembangkan dalam bidang kimia organik. Dengan berkembangnya kebutuhan akan logam murni pada program energi atom, metode ini mulai dikembangkan dan dijadikan metode andalan dalam pemisahan unsur-unsur logam (Diamon dan Tuck, 1966). Pada perkembangannya metode ekstraksi terus digunakan dalam berbagai aspek kimia anorganik. Dalam proses analisa mikro metode ekstraksi pelarut digunakan dalam sintesis senyawa kompleks. Penggunaan secara besar-besaran metode ekstraksi pelarut untuk isolasi logam berharga dari larutan air, serta pengambilan kembali logam berbahaya dari limbah yang mengandung logam berat pada dekade ini makin giat dikembangkan

Masalah yang ditemukan untuk mendapatkan logam-logam bernilai ekonomi tinggi yang ditemui dalam orde trace, adalah memisahkan logam-logam lain yang ada dalam campurannya. Untuk itu diperlukan kajian penggunaan metode pemisahan ekstraksi yang dianggap metode alternatif terpilih terhadap logam-logam yang ada dalam konsentrat. Penelitian tentang karakter ekstraksi pelarut dengan suatu ekstraktan tertentu untuk logam-logam penting seperti Cu dan Co perlu terus dilakukan hingga dihasilkan suatu proses pemisahan yang baik.

Salah satu penentu keberhasilan proses ekstraksi pelarut adalah ketersediaan suatu ekstraktan yang baik. Sejalan dengan itu usaha untuk mendapatkan ekstraktan terus giat dilakukan (Bailes dkk., 1980). Ekstraktan yang baik harus memenuhi kriteria tertentu seperti: selektif, sintesanya sederhana, rendemen produk besar dan kapasitas ekstraksinya tinggi (Jia-Jun dkk., 1988; Ritchey dan Ashbrook, 1980). Usaha tersebut harus terus disertai dengan pengkajian secara mendalam terhadap parameter-parameter yang menentukan keberhasilan proses ekstraksi pelarut.

Diantara jenis ekstraktan yang dikenal dalam proses ekstraksi pelarut, kelompok ekstraktan ligan seperti jenis β -diketon, senyawa turunan pirazolon menempati kedudukan yang penting dalam penelitian tentang ekstraksi pelarut akhir-akhir ini. Ekstraktan ligan seperti turunan pirazolon diakui sangat efektif untuk mengekstraksi logam-logam dalam media asam (Akama, dkk., 1985).

Selain proses ekstraksi yang berguna secara aplikatif dalam proses industri, kajian tentang kompleks yang terbentuk antara ion logam dan ligan merupakan aspek yang penting dalam mengembangkan segi teoritis kimia koordinasi. Oleh karena itu informasi faktual tentang spesies terekstraksi sangatlah penting untuk dibahas sebagai bahan referensi teoritis dalam menjelaskan fenomena nyata suatu proses yang bersifat aplikatif.

Tujuan dari kajian tentang ekstraksi ion logam Cu(II) dan Co(II) ini adalah untuk memberikan informasi awal tentang sintesis dan karakterisasi serta penggunaan ekstraktan asil pirazolon dalam hal ini HPMSP, dalam proses pemisahan ion logam bivalen dari suatu larutan.

Metode penelitian

Metode penelitian yang dilakukan meliputi beberapa tahap yaitu:

- *Sintesa HPMSP*

Sintesa HPMSP didasarkan pada metode yang dikembangkan oleh Jensen (1959) dengan cara melakukan kondensasi antara 1-fenil-3-metil pirazol-5-on (H_2PMP) dengan stearoil klorida yang dikatalisis oleh suspensi $Ca(OH)_2$. Reaksi dilakukan dengan menggunakan pelarut dioksan dan direfluks selama 45 menit pada suhu $110^{\circ}C$.

- *Ekstraksi ion Cu(II) dan Co(II)*

Ekstraksi dilakukan dalam suatu ekstraktor yang dilengkapi dengan pengaduk magnetic. Proses ekstraksi dilakukan selama 30 menit dengan suhu proses berlangsung pada suhu kamar menggunakan pelarut organik kloroform.

Variabel yang digunakan pada kajian ini adalah perubahan konsentrasi ekstrak dan pH sistem.

Hasil dan pembahasan

Sintesa HPMSP

Sifat fisik

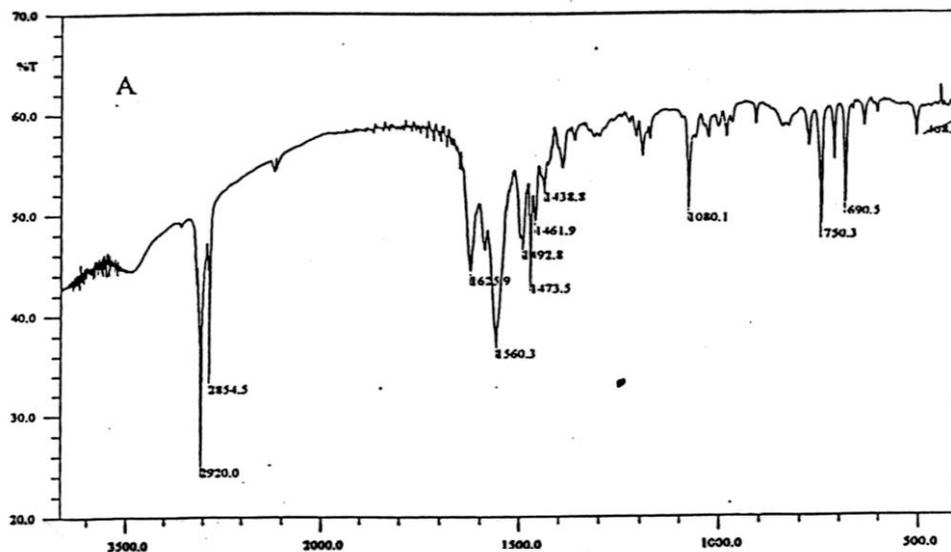
Sifat fisik yang diamati meliputi titik leleh dan warna senyawa hasil sintesa. Sebagai pembandingan digunakan data yang diperoleh peneliti terdahulu yang disajikan pada tabel 1, berikut:

Tabel 1. Perbandingan sifat fisik HPMSP

Sifat fisik	Hasil sintesa	J.P. Brunette (1996)
Titik leleh	65	64
Warna	Putih kemerahan	-

Karakterisasi dengan spektrometer infra merah

Data spektra dari spectrometer infra merah dapat menentukan gugus fungsi yang terdapat pada senyawa hasil sintesa. Pengamatan terhadap spektra pada karakterisasi HPMSP hasil sintesa dilakukan untuk menentukan ada dan tidaknya gugus stearoil terikat pada H₂PMP dan terbentuknya struktur β -diketon pada HPMSP.

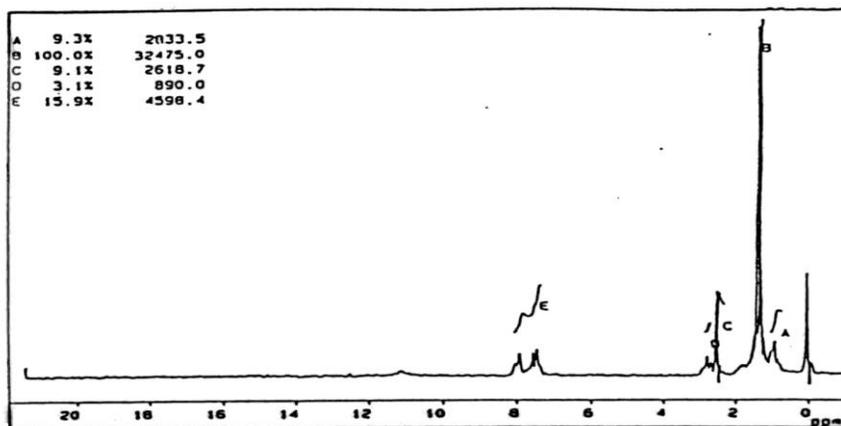


Gambar 1 Spektra Infra Merah HPMSP

Spektra yang menunjukkan adanya gugus stearoil dan terbentuknya struktur β -diketon, dapat diamati pada daerah spektra $3000-1400\text{ cm}^{-1}$. Adanya gugus asil steroil yang merupakan rantai panjang ditunjukkan oleh dua pita serapan tajam pada 2918 cm^{-1} dan 2854 cm^{-1} , diperkuat oleh spektra lain yang menunjukkan serapan $-\text{CH}_2-$ rantai panjang pada $717,5\text{ cm}^{-1}$. Sedangkan adanya struktur struktur β -diketon ditunjukkan oleh pita serapan $1627,8\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan pita khas struktur enol dari senyawa golongan struktur β -diketon. (Nakamoto, 1978 dan Cooper, 1980). Terbentuknya struktur enol ini menunjukkan telah terikatnya gugus asil dari stearoil pada posisi 4-C dalam struktur HPMSP hasil sintesis. Adanya gugus enol diperkuat pula oleh pita serapan $2972,1\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan pita serapan gugus $-\text{CH}$ dari struktur awal H_2PMP .

Karakterisasi dengan spektrometer $^1\text{H-NMR}$

Untuk memperoleh kejelasan komposisi dari senyawa HPMSP hasil sintesis, dilakukan penentuan jumlah relatif proton dalam senyawa tersebut dengan menggunakan spektrofotometer $^1\text{H-NMR}$. Spektra hasil pengukuran dapat dilihat pada gambar 2 berikut :



Gambar 2 Spektra spektrometer $^1\text{H-NMR}$

Spektra pada 7,5-8,0 ppm terdiri dari spektra duplet dan triplet yang setara dengan 5 buah proton, spektra ini menunjukkan paduan proton yang berasal dari gugus fenil. Spektra duplet menunjukkan adanya dua proton pada posisi orto, sedangkan spektra triplet menunjukkan adanya dua proton pada posisi meta dan satu pada posisi para.

Spektra singlet pada 2,8 ppm setara dengan satu buah proton berasal dari atom hydrogen yang terikat sebagai gugus metina $-\text{CH}$.

Spektra singlet pada 2,3 ppm yang setara dengan tiga buah proton menunjukkan atom hydrogen dari gugus metil $-\text{CH}_3$ yang terikat pada cincin benzena.

Spektra singlet pada 1,5 ppm yang setara dengan 32 proton menunjukkan atom hydrogen dari gugus metilena rantai panjang $(-\text{CH}_2-)_{16}$.

Sedangkan Spektra singlet pada 1,0 ppm yang setara dengan tiga buah proton menunjukkan atom hydrogen dari gugus metil $-\text{CH}_3$ yang terikat pada suatu rantai lurus.

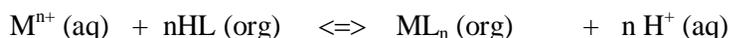
Karakterisasi terhadap spektra $^1\text{H-NMR}$ menunjukkan bahwa pada senyawa hasil sintesis terdapat rantai panjang $(-\text{CH}_2-)_{16}\text{CH}_3$, satu gugus fenil, satu gugus $-\text{CH}_3$ yang terikat pada suatu cincin, dan satu gugus metina.

Berdasarkan analisa data spektra spektrofotometer infra merah dan spectrometer $^1\text{H-NMR}$ dapat ditarik kesimpulan bahwa senyawa hasil sintesis adalah senyawa golongan β -diketon yaitu 1-fenil-3-metil-4-stearoilpirazol-5-on (HPMSP).

Ekstraksi Cu(II) dan Co(II) dengan ekstrak HPMSP

Adanya kesamaan sifat keasaman dari Cu(II) dan Co(II) sebagai asam intermediet (menurut konsep HSAB) dengan tingkat afinitas terhadap gugus keton dan enol dari senyawa β -diketon cukup tinggi, sehingga ekstraksi kedua ion logam tersebut dengan ekstrak HPMSP didasarkan pada pembentukan ikatan M(II)-Oksigen membentuk suatu kompleks kelat.

Reaksi ekstraksi ion logam dengan suatu ekstrak pembentuk kelat, dapat dituliskan sebagai berikut :



Tetapan kesetimbangan ekstraksi (K_{eks}) dari sistem tersebut adalah :

$$K_{\text{eks}} = \frac{[\text{ML}_n]_{\text{org}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^n}{[\text{M}^{n+}]_{\text{aq}} [\text{HL}]_{\text{org}}^n}$$

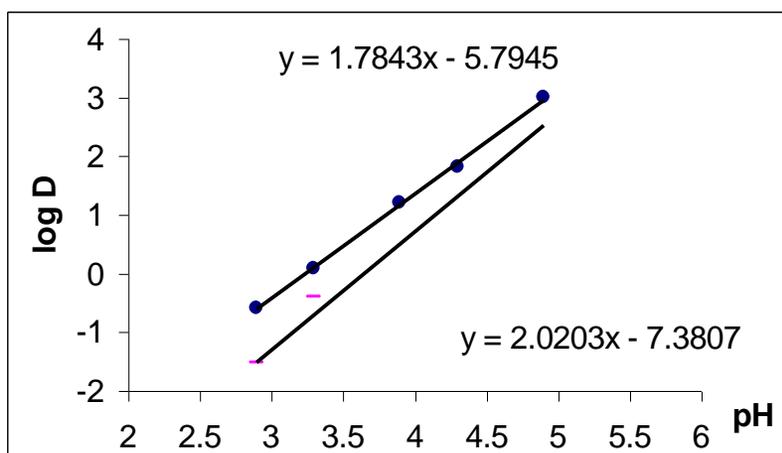
Distribusi ion logam dalam fasa air dan fasa organik dinyatakan sebagai D , yang ditulis sebagai : $D = [ML_n]_{org} / [M^{n+}]_{aq}$

Sedangkan hubungan antara angka banding distribusi (D) dengan K_{eks} dinyatakan sebagai : $D = K_{eks} [HL]_{org}^n / [H^+]_{aq}^n$, dimana $[HL]_{org}$ dan $[H^+]_{aq}$ merupakan variable yang dimanifulasi dalam percobaan. Persamaan logaritma dari persamaan tersebut adalah :

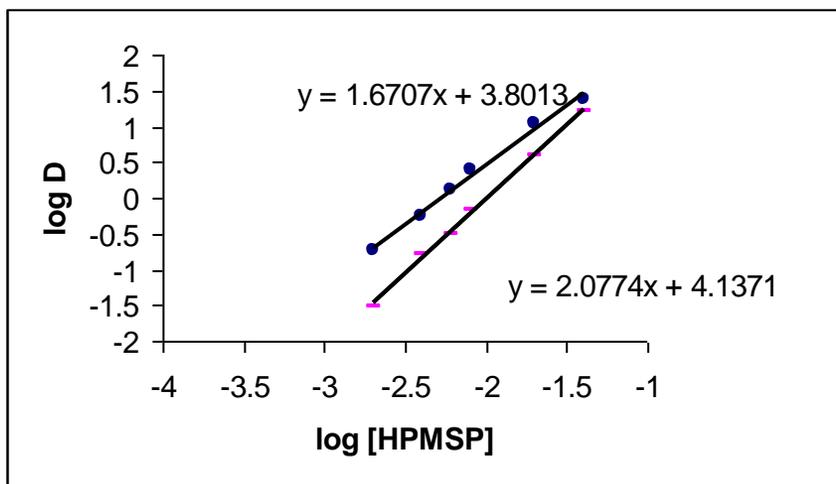
$$\log D = \log K_{eks} + n \log [HL]_{org} - n \log [H^+]_{aq}$$

Berdasarkan persamaan di atas, data ekstraksi dapat dipelajari sebagai grafik hubungan $\log D$ vs $-\log[H^+]_{aq}$ (pH) pada konsentrasi ligan tetap, akan dihasilkan slope yang menunjukkan banyaknya H^+ yang dilepaskan pada proses pembentukan kelat logam. Sedangkan kajian grafik hubungan $\log D$ vs $[HL]_{org}$ pada pH tetap, akan didapatkan harga slope yang menunjukkan banyaknya molekul ligan yang berikatan dengan logam membentuk kompleks kelat.

Data hasil ekstraksi Co(II) dengan Cu(II) dengan HPMSP yang dilarutkan dalam kloroform dalam bentuk grafik, dapat dilihat pada gambar 3 dan gambar 4 di bawah ini :



Gambar 3. Grafik hubungan $\log D$ vs pH dengan $[HPMSP]= 0,005 M$



Gambar 4. Grafik hubungan log D vs log[HPMSP] pada pH= 3,3

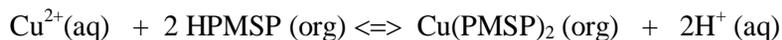
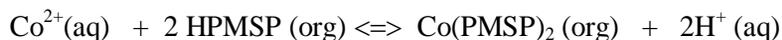
Dari analisa grafik hubungan logD vs pH dan log D vs log[HPMSP], diperoleh data sebagai berikut :

Tabel 2. Harga slope berdasarkan grafik log D vsp H dan log D vs [HPMSP]

Data	Grafik hubungan logD vs pH		grafik hubungan logD vs log[HPMSP]	
	Co(II)	Cu(II)	Co(II)	Cu(II)
Slope	1,7843	2,0203	1,6707	2,0774

Harga slope dari ke dua ion logam mendekati harga 2, yang menunjukkan bahwa proses ekstraksi ion logam pada variasi pH dengan konsentrasi ligan tetap terjadi pelepasan dua molekul H⁺. Sedangkan pada proses ekstraksi dengan variasi konsentrasi ligan pada pH tetap terjadi pengikatan dua molekul HPMSP oleh ion logam.

Berdasarkan data tersebut dapat disimpulkan bahwa proses ekstraksi Co(II) dan Cu(II) dengan ekstrak kelat HPMSP terjadi menurut persamaan reaksi kesetimbangan berikut :



Harga slope diadiskan pada persamaan yang menghubungkan antara koefisien distribusi dengan pH, konsentrasi ekstrak dan konstanta kesetimbangan ekstraksi, menghasilkan persamaan :

$$\log D = \log K_{\text{eks}} + 2 \log [\text{HL}]_{\text{org}} - 2 \log [\text{H}^+]_{\text{aq}}$$

Persamaan tersebut dihubungkan dengan nilai-nilai log D pada kedua kurva sehingga dihasilkan data harga K_{eks} untuk masing-masing kurva dan K_{eks} rata-rata, yang disajikan dalam tabel berikut :

Tabel 3. Nilai K_{eks} spesies hasil ekstraksi

Spesies ekstraksi	hasil	K_{eks}		
		Log D vs pH	LogD vs {HPMSP}	Rata-rata
Co(PMSP) ₂		6 10 ⁻²	3 10 ⁻²	4,5 10 ⁻²
Cu(PMSP) ₂		2 10 ⁻³	1,5 10 ⁻²	1,75 10 ⁻²

Adanya kecenderungan Co(II) mempunyai harga K_{eks} yang lebih tinggi dibandingkan dengan Cu(II), menunjukkan spesies hasil ekstraksi Co(PMSP)₂ lebih stabil dibandingkan Cu(PMSP)₂. Hal ini sejalan dengan tingginya tingkat efektivitas proses ekstraksi ion Co(II), yang terlihat dari besarnya harga koefisien distribusi (D). Perbedaan tingkat kestabilan kompleks kelat dari Co(II) dan Cu(II) dengan ekstrak kelat HPMSP, disebabkan oleh adanya perbedaan karakter kekerasan asam dari kedua ion logam. Karakter kekerasan asam ditentukan oleh besarnya kecenderungan pembentukan ikatan ion logam dengan ligan yang ditandai oleh besarnya harga I_a . Co(II) mempunyai harga $I_a = 4,34$ sedangkan Cu

mempunyai harga $I_a=2,68$. Oleh karena ligan HPMSP mempunyai gugus aktif keto dan atau enol yang merupakan basa keras maka pembentukan senyawa kelat akan lebih stabil dengan ion logam berkarakter asam keras.

Penutup

Pengembangan ekstraktan kelat turunan dari golongan asil-pirazolon perlu terus dikembangkan, dikarenakan proses sitesisnya sederhana dengan tingkat rendemen yang cukup tinggi. Proses sintesis yang didasarkan pada reaksi kondensasi antara H_2PMP dengan asil klorida yang dikatalisis oleh suspensi $Ca(OH)_2$, memberikan keleluasaan dalam mengembangkan ekstraktan ini dengan memvariasikan asil klorida yang digunakan.

Tingginya harga koefisien distribusi (D) yang dihasilkan pada ekstraksi ion bivalen $Co(II)$ dan $Cu(II)$, menunjukkan tingkat efektivitas ekstraktan HPMSP yang baik, sebagai ekstraktan alternatif pada proses pemisahan ion logam bivalen kelumit dalam sistem campuran. Untuk menggali potensi ekstraktan HPMSP ini perlu dikaji lebih dalam terhadap parameter-parameter yang berpengaruh pada proses pemisahan campuran logam kelumit dalam larutannya.

Pengembangan segi teoritis senyawa kompleks berdasarkan kajian spesies hasil ekstraksi, didasarkan harga K_{eks} yang menunjukkan tingkat kestabilan kompleks tersebut dapat memberikan warna factual yang lebih bagi pembelajaran kimia anorganik unsur logam. Adanya perbedaan tingkat kestabilan kompleks yang berbeda dalam suatu golongan logam yang sama (golongan a) namun berbeda tingkat karakter asam kerasnya, perlu diperluas dengan mempelajari senyawa kompleks hasil ekstraksi dari ion logam yang lebih lunak (golongan b menurut konsep HSAB).

Daftar Pustaka

- Akama, Y. Sato, K. Ukaji, M., dan Kawata, M. 1985. "Studies on Extraction of Cu(II) with 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolone-5". **Polyhedron**, 4,1,59-63.
- Brunette, J.P., Rici, E.H., dan Leroy, M.J.F. 1987. "Liquid-gel Extraction of Cu(II) and Cd (II) Using 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone". **Ind. J. Chem.** 11, 488-489.
- Copper, J.W. 1980 "Spectroscopic techniques for organic Chemistry". John Willey and Sons, New York.
- De, A.K., Khopkar, Shripad,M., dan Chalmers, R.A. 1970. "Solvent Extraction of Metal". Van Nostrad Reinhold Co. London.
- Diamon, R.M. dan Tuck, D.G. "Extraction of inorganic compounds into organic solvent". Dalam Cotton, F.A. 1966. "Progress in Inorganic Chemistry". John Willey and Sons, New York. 109-140.
- Jensen, B.S. 1959. " The synthesis of 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolone-5". **Acta.Chem.Scand.** 13. 1668-1670.
- , 1959. " Solvent Extraction of Metal Chelates II, an Investigation of some 1-phenyl-3-methyl-4-acyl-pyrazolone-5". **Acta.Chem.Scand.** 13. 1890-1896.
- Nakamoto. 1978. " Infrared and Raman Spektra of Inorganic and Coordination Compounds". A Willey Inter Science Pub. New York
- Tolg, G. 1972." Extreme Trace Analysis of Element-1". **Talanta**, 19, 1485-1521.
- Van der Mass, J.H. 1972, "Basic Infrared Spectroscopy", Heyden and Sons Ltd. London.