

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Ekstraksi Sinergi

Ekstraksi merupakan salah satu jenis metode pemisahan yang baik dan populer. Metode ini tidak memerlukan alat khusus atau canggih kecuali corong pemisah untuk melakukannya. Prinsip metode ini didasarkan pada distribusi zat terlarut dengan perbandingan tertentu antara dua pelarut yang tidak saling bercampur. Metode ini kemudian berkembang menjadi metode yang baik, sederhana, cepat, dan dapat digunakan untuk ion-ion logam yang bertindak sebagai tracer (pengotor) maupun ion-ion logam dalam jumlah makrogram.

Hal tersebut dapat dirumuskan dalam persamaan berikut:

$$K_D = \frac{C_1}{C_2} \quad (1)$$

Keterangan:

$K_D$  : koefisien distribusi yang merupakan kelarutan relatif dari suatu senyawa terlarut dalam dua pelarut yang tidak saling bercampur

$C_1$  dan  $C_2$  : konsentrasi senyawa terlarut dalam pelarut 1 dan pelarut 2

Ekstraksi yang dibahas dan digunakan dalam penelitian ini adalah ekstraksi sinergi. Menurut Klaassen (2001), Holmberg dan Lundberg (1985) serta Vouk (1987) istilah sinergi digunakan untuk menyatakan adanya efek dari kombinasi

dua ekstraktan sehingga rasio distribusi kombinasi tersebut lebih besar daripada rasio distribusi masing-masing ekstraktan.

Ekstraktan yang dipakai kemungkinan ligan khelat dan pensolvasi atau keduanya ligan khelat ataupun keduanya pensolvasi. Kondisi optimal untuk ekstraksi adalah ligan khelat harus menetralkan muatan logam dengan cara pembentukan khelat. Agen pengkhelat harus terkoordinasi lebih kuat dibanding pelarut. Ekstraktan pengkhelat yang biasanya digunakan yaitu HTTA, D2EHPA, IPT sedangkan pensolvasinya adalah TBPO, TBP, MIBK. Mekanisme reaksi yang terjadi dalam ekstraksi sinergis adalah (Khopkar, 1990):

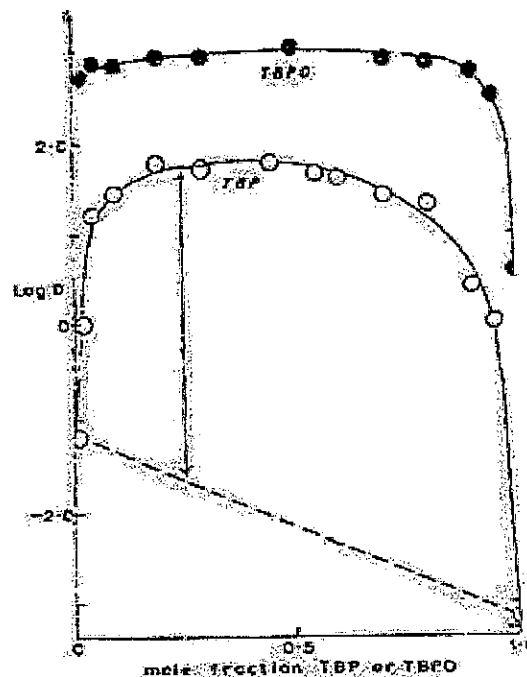


Keterangan:

M : logam                      HL : HTTA                      B : ligan pensolvasi (netral)

Penambahan ligan netral tersebut berguna untuk menjenuhkan bilangan koordinasi dari ion logam sehingga dapat terdistribusi dengan baik ke fasa organik (Ritchey, G. M. dan Ashbrook, A. W., 1984)

Efek sinergi terjadi pada ekstraksi uranium (VI) dengan ekstraktan HTTA-TBP dan HTTA-TBPO (0,02 M) diperoleh rasio distribusi yang meningkat dengan faktor  $10^3$  dan  $10^4$ . Ekstraksi tersebut dilakukan dalam sikloheksan dengan spesies yang terbentuk adalah berturut-turut  $UO_2X_2TBP$  dan  $UO_2X_2(TBPO)_3$ . Hal tersebut ditunjukkan pada gambar 2.1 berikut (De, Anil K. dkk, 1970).

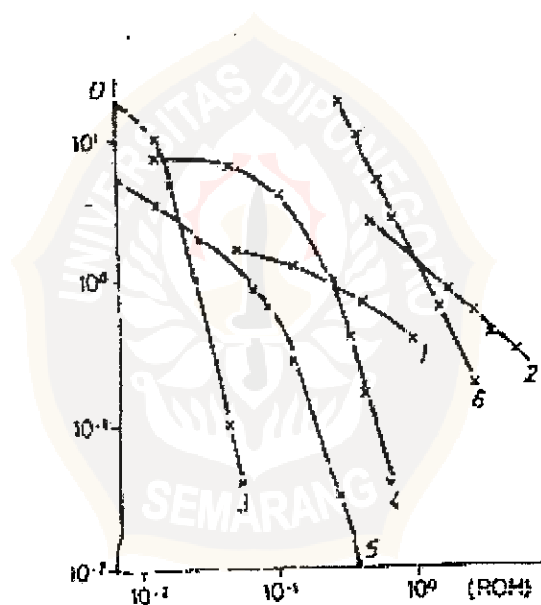


Gambar 2.1: Ekstraksi sinergi uranium (VI): Hubungan antara distribusi (D) uranium dengan fraksi mol TBP atau TBPO

## 2.2 Ekstraksi Antisinerji

Kebalikan dari sinergi adalah antisinerji (antagonis), yaitu efek dari kombinasi dua ekstrakstan yang menyebabkan rasio distribusi kombinasi tersebut lebih kecil daripada rasio distribusi masing-masing ekstrakstan (Klaassen, 2001). Efek tersebut terjadi pada campuran asam dialkylfosfat-ester fosfat (HX-S) (Blake dkk, 1958) dan (Peppard dkk, 1962) serta TTA-TBP (HX-S) pada penambahan S berlebih (Halley dkk, 1962). Hal ini disebabkan ligan pensolvasi atau ligan netral (S) yang berlebih tersebut menurunkan konsentrasi agen pengkhelat bebas dengan kenaikan interaksi antara HX dan S melalui ikatan hidrogen (dalam campuran pertama) yang menyebabkan koefisien ekstraksi menjadi lebih kecil. Antisinerji dalam campuran kedua berhubungan dengan adanya air pada fasa organik

sehingga merusak spesies sinergi anhidrat  $M(TTA)_xSy$ . Antisinerji (antagonis) memperlihatkan penurunan kemampuan ekstraksi dengan penambahan ligan netral. Hal ini menunjukkan bahwa asosiasi (umumnya ikatan hidrogen) yang terjadi antara ligan pensolvasi (netral) dan ligan bermuatan menyebabkan konsentrasi efektif ligan anionik menjadi berkurang. Sebagai contoh gambar 2.2 menunjukkan adanya pengaruh alkohol pada ekstraksi ion-ion logam dengan larutan asam dialkylfosfat dalam petroleum eter. Adanya ligan netral selain memberikan efek sinergi pada konsentrasi rendah, juga dapat menyebabkan antagonis pada konsentrasi yang lebih tinggi. Hal tersebut ditunjukkan pada gambar 2.2 berikut (De, Anil K. dkk, 1970):



Gambar 2.2: Efek antagonis alkohol pada ekstraksi dengan asam dialkylfosfat

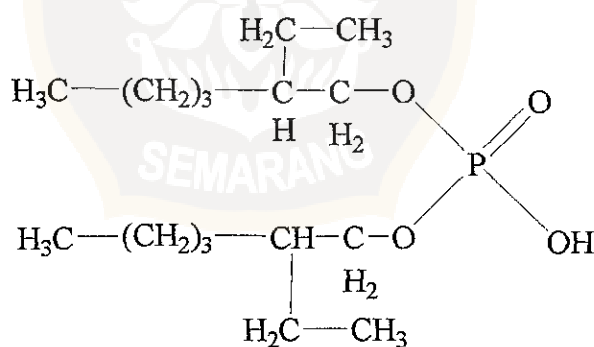
### 2.3 Senyawa Pembawa

Senyawa pembawa yang digunakan sebagai ekstraktan dalam penelitian ini adalah D2EHPA, TBP, dan HTTA.

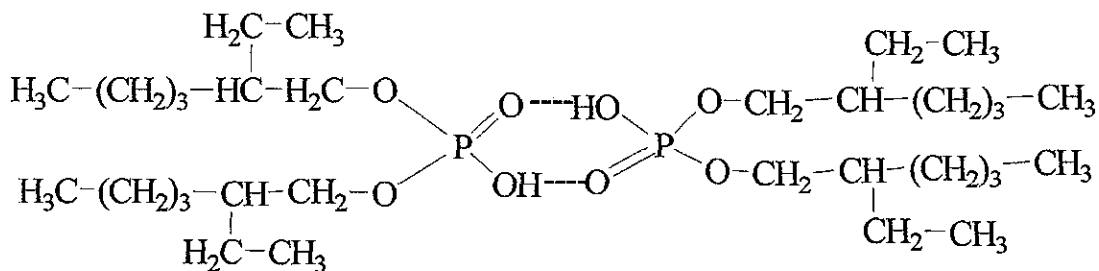
a. Asam Di-2-Etilheksil Fosfat (D2EHPA)

Asam di-2-etilheksil fosfat atau disingkat sebagai D2EHPA merupakan cairan kental tak berwarna yang memiliki berat jenis 0,96 g/cm<sup>3</sup> dan viskositas 40 mPa. Asam ini mempunyai berat molar 322 g/mol dengan kelarutan sedikit dalam air tetapi sangat larut dalam pelarut organik. Dimer molekul ini terbentuk melalui ikatan hidrogen sehingga dapat membentuk ikatan dengan ion logam. Jika sudah terbentuk ikatan dengan ion logam maka dimer tersebut akan memutuskan satu ikatan hidrogen dari dua ikatan hidrogen yang ada dalam dimer tersebut .

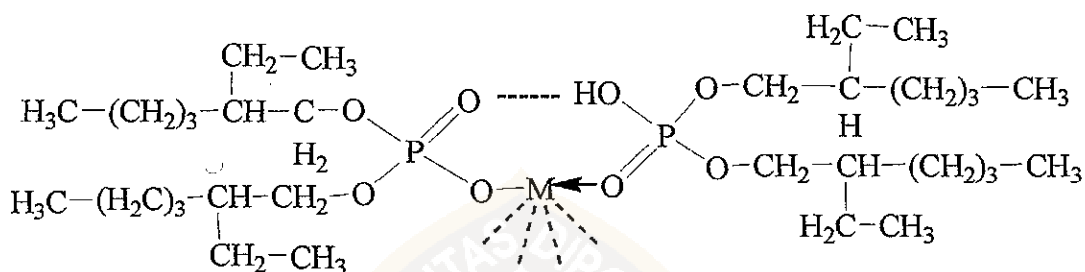
Kelarutan yang rendah dalam air dan kestabilan yang besar terhadap hidrolisa menjadikan D2EHPA sebagai ekstraktan yang baik. Struktur dari senyawa D2EHPA, bentuk dimer D2EHPA, dan kompleks D2EHPA dengan logam menurut De, Anil K. dkk (1970) adalah sebagai berikut:



Gambar 2.3: Struktur D2EHPA



Gambar 2.4: Bentuk Dimer D2EHPA



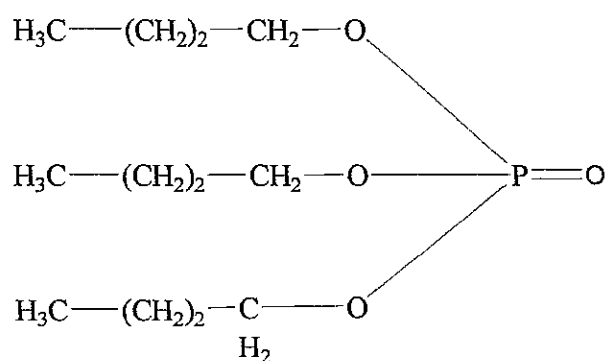
Gambar 2.5: Kompleks D2EHPA dengan logam

Keterangan :

M : Logam

b. Tri-n-Butil Fosfat (TBP)

Tri-n-butil fosfat atau disingkat TBP merupakan pelarut non ion (netral) dengan titik didih 289°C. TBP larut dalam banyak pelarut organik dan sedikit larut dalam air. Senyawa ini dikenal mempunyai kemampuan yang baik untuk mengekstraksi kompleks ion logam negatif dan netral. Struktur TBP menurut Spedding (1961) adalah sebagai berikut:

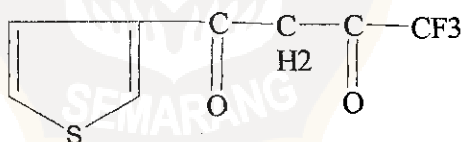


Gambar 2.6: Struktur TBP

### c. Asam 2-Thenoyltrifluoroaseton (HTTA)

Senyawa yang bersifat asam ini termasuk golongan  $\beta$ -diketon dengan wujud padatan berwarna kekuningan (mirip jerami) dan mempunyai berat molekul 222,18 g/mol. Padatan serbuk ini memiliki harga titik didih (*boiling point*) 96-98°C dan titik leleh (*melting point*) 40-44°C. Selain itu, juga mempunyai kelarutan yang rendah dalam air tetapi larut sempurna dalam pelarut organik. Karena sensitif terhadap cahaya, padatan ini sebaiknya disimpan dalam botol gelap (Irving, 1964).

Struktur HTTA menurut Khopkar (1990) digambarkan sebagai berikut:



Gambar 2.7: Struktur HTTA

## 2.4 Tembaga

Tembaga atau dalam kimia dilambangkan sebagai Cu mempunyai nomor massa 63,54 dan nomor atom 29 sehingga konfigurasi elektron  $[\text{Ar}]3d^94s^2$ . Umumnya logam ini dijumpai dalam bentuk mineral *chalcopyrite*  $\text{CuFeS}_2$  (Cotton

dan Wilkinson, 1989). Logam berwarna merah-muda yang mempunyai bilangan oksidasi +1 dan +2 ini, melebur pada temperatur  $1038^{\circ}\text{C}$ , lunak, dan mudah ditempa. Selain itu, logam ini memiliki berat jenis  $8,94 \text{ g/cm}^3$  dan titik didih  $2582^{\circ}\text{C}$  (Daintith, 1990). Karena harga potensial elektrode standarnya bernilai positif, yakni  $+0,34\text{V}$  untuk pasangan  $\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}$  maka menjadikan logam ini tidak larut dalam asam klorida dan asam sulfat encer (meskipun dengan adanya oksigen logam ini dapat larut sedikit). Asam nitrat (8M) dan asam sulfat dengan mudah dapat melarutkan logam ini (Vogel, 1989).

Tembaga biasanya digunakan sebagai campuran dengan logam lain (*alloy*) yaitu seng menghasilkan kuningan, sebagai katalis, bahan pembuat kabel dan kawat listrik serta digunakan sebagai larutan uji gula pereduksi pada karbohidrat atau dikenal sebagai larutan Fehling. Logam ini juga mempunyai peranan pada makhluk hidup, yaitu sebagai kofaktor pada enzim *oksidase* (enzim yang mengkatalisis oksidasi). Contoh enzim tersebut adalah sebagai berikut (Cotton dan Wilkinson, 1989):

a. *Asam askorbat oksidase* ( $\text{BM} \approx 140000$ ; 8 Cu)

Enzim ini tersebar luas dalam tanaman dan mikroorganisme yang berfungsi mengkatalisis oksidasi asam askorbat (vitamin C) menjadi asam dehidroaskorbat

b. *Sitokrom oksidase*

Enzim ini berperan sebagai penerima elektron terminal dalam jalur oksidatif sel mitokondria



### c. *Tirosinase*

Enzim ini merupakan katalis dalam pembentukan pigmen (melanin) pada tanaman dan binatang

## 2.5 Seng

Seng atau Zn (*zink*) merupakan logam yang berwarna putih-kebiruan mengkilap dengan kelimpahan yang relatif rendah dan dijumpai sebagai *sphalerite* ZnS (Cotton dan Wilkinson, 1989). Logam yang cenderung membentuk  $Zn^{2+}$  dengan nomor massa 65,38 dan nomor atom 30 memiliki konfigurasi elektron  $[Ar]3d^{10}4s^2$  ini cukup mudah ditempa dan liat pada temperatur 110-150°C. Logam ini mempunyai titik lebur 419,57 °C dan titik didih 906°C. Bentuk murni logam ini melarut lambat sekali dalam asam dan alkali. Adanya zat-zat pencemar atau kontak dengan platinum atau tembaga, yang dihasilkan oleh penambahan beberapa tetes larutan garam dari logam-logam tersebut dapat mempercepat reaksi. Selain itu, seng mudah larut dalam asam klorida encer, asam sulfat encer, hidroksida alkali, dan dalam asam nitrat encer. Semakin pekat konsentrasi asam nitrat akan mengurangi kelarutan logam ini (Vogel, 1989).

Logam ini umumnya digunakan sebagai obat salep, katalis dalam vulkanisasi karet, dan juga bersama dengan tembaga menghasilkan kuningan. Selain itu, logam ini ditemukan sebagai kofaktor dalam enzim yaitu (Cotton dan Wilkinson, 1989):

### a. *Karbonat anhidrase* (BM≈30000; 1 Zn)

Enzim ini terdapat di dalam sel-sel darah merah dan mengkatalisis dehidrasi ion bikarbonat dan hidrasi  $CO_2$

b. *Karboksipeptidase* (BM≈34300; 1 Zn)

Enzim ini terdapat dalam pankreas binatang menyusui yang berperan sebagai katalis pada hidrolisis peptida yang terikat pada ujung karboksil suatu rantai peptida dengan rantai samping adalah aromatik

## 2.6 Spektroskopi Serapan Atom (*Atomic Absorption Spectroscopy -AAS*)

Prinsip kerja metode AAS didasarkan pada penyerapan energi oleh atom sehingga menyebabkan atomisasi. Penentuan konsentrasi logam dalam skala ppm dapat dijangkau dengan AAS mengikuti suatu pola linier dari hukum Lambert-Beer:

$$A = a.b.c \quad (4)$$

Keterangan:

- A : absorbansi
- a : konstanta absortivitas
- b : ketebalan
- c : konsentrasi

Nyala pada AAS berguna untuk atomisasi dan sebagai sumber energi digunakan *hollow cathode lamp* yang akan memancarkan energi radiasi yang sesuai dengan energi untuk transisi elektron atom. Atom-atom logam akan mengalami transisi bila menyerap energi yang kemudian dideteksi oleh detektor (Hendayana, Sumar dkk, 1994).

Penentuan konsentrasi logam Cu (II) dan Zn (II) dengan AAS menggunakan nyala udara asetilen pada panjang gelombang berturut-turut 324,7 nm dan 213,9 nm (Khopkar, 1990).

