

Ekstraksi fasa padat sebagai langkah awal pada pemantauan terhadap pencemaran ion logam berat

Siti Sulastri^{*)}

^{*)} *Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, UNY*

Abstrak

Adanya ion logam berat dalam lingkungan merupakan salah satu dampak kemajuan industri. Beberapa ion logam berat termasuk golongan B-3 yang mempunyai nilai ambang batas pada peringkat runutan, sehingga keberadaannya harus dipantau dengan lebih cermat. Alat untuk analisis yang lazim tersedia mempunyai batas deteksi yang tinggi sehingga belum dapat dipakai untuk keperluan tersebut. Pemantauan dengan alat yang lazim tersedia, memerlukan langkah awal dalam rangka meningkatkan konsentrasi ion logam tersebut.

Pada metode ekstraksi fasa padat, suatu zat dalam larutan yang sangat encer akan diserap dan dikumpulkan oleh suatu padatan sebagai ekstraktan. Zat yang telah terkumpul dilarutkan kembali dengan pelarut yang sesuai. Apabila dipakai pelarut dalam jumlah yang kecil maka akan dihasilkan suatu larutan yang sama dengan konsentrasi yang lebih tinggi. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa dengan padatan yang sesuai dapat dilakukan ekstraksi larutan ion logam yang sangat encer sehingga menghasilkan larutan yang jauh lebih pekat. Larutan ion logam tersebut dapat terdeteksi oleh alat analisis yang lazim tersedia.

Diharapkan dengan ekstraksi fasa padat sebagai langkah awal, pemantauan ion logam berat dapat dilakukan dengan alat analisis yang tersedia sehingga hal-hal yang tidak dikehendaki dapat dihindari.

Kata Kunci : Ekstraksi, Pemantauan, Ion Logam

Pendahuluan

Peningkatan laju pertumbuhan industri seperti industri farmasi, pupuk fosfat dan superfosfat, semen, kertas dan lain – lain dapat membawa pengaruh negatif bagi kehidupan. Salah satu di antaranya adalah terdapatnya limbah bahan berbahaya dan beracun, atau disingkat limbah B 3. Menurut Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 18 Tahun 1999, limbah B 3 adalah sisa suatu usaha dan atau kegiatan yang mengandung bahan berbahaya dan atau beracun yang karena sifat dan atau konsentrasinya dan atau jumlahnya, baik secara langsung maupun tidak langsung dapat mencemarkan dan atau merusakkan lingkungan hidup dan atau dapat membahayakan lingkungan hidup, kesehatan, kelangsungan hidup manusia serta makhluk hidup yang lain. Menurut ketentuan dalam peraturan ini, ion logam berat seperti Pb(II), Ag(II), Cd(II) dan Cr(III) maupun Cr (VI) termasuk limbah B3 dari sumber yang spesifik, yaitu berbagai jenis industri. Adanya berbagai limbah B3 dalam air dapat menyebabkan air tidak memenuhi persyaratan sebagai air minum berdasarkan ketentuan WHO maupun Departemen

Kesehatan Republik Indonesia. Menurut Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia No : 173/ Men.Kes/ Per/ VIII/1977 (Sugiharto, 1987; 179) dinyatakan bahwa konsentrasi maksimum yang diperbolehkan untuk ion – ion logam berat tersebut sangat rendah, bahkan lebih kecil dari 1 bpj atau seringkali dinyatakan sebagai peringkat runutan. Apabila konsentrasinya melampaui batas, bahan kimia tersebut dapat menyebabkan beberapa hal yang tidak dikehendaki, antara lain matinya makhluk perairan seperti ikan dan organisme air lain. Jika B3 tersebut berada dalam tanah dapat mengganggu pertumbuhan tanaman. Hal ini sudah dialami beberapa waktu yang lalu yang dikenal sebagai tragedi *Minamata* yang ternyata akhir-akhir ini terulang lagi (kasus Buyat). Demikian pula di Daerah Istimewa Yogyakarta, tepatnya di daerah penambangan emas, Kokap, Kulonprogo, telah terjadi peristiwa matinya ikan yang diduga karena limbah penambangan emas.

Sebagai langkah antisipasi timbulnya berbagai masalah yang tidak dikehendaki, adanya

Ekstraksi fasa padat...

berbagai ion logam tersebut pada konsentrasi yang sangat rendah atau pada tingkat runutan di dalam bahan lingkungan harus dapat dideteksi. Oleh karena itu diperlukan metoda analisis dengan batas deteksi yang rendah. Analisis untuk mendeteksi bahan yang konsentrasinya lebih kecil dari 1 ppm disebut *trace analysis* (Rubinson & Rubinson, 1998; 147). Metoda yang dapat dipakai, antara lain *Anodic Stripping Voltammetry*, spektroskopi serapan atom, fluoresensi sinar X. Instrumen – instrumen yang diperlukan hanya tersedia fasilitasnya di laboratorium tertentu yang sudah modern.. Berdasarkan kenyataan tersebut, perlu kiranya dilakukan proses pemekatan larutan yang berisi ion – ion logam tersebut, agar dapat terdeteksi dengan alat yang lazim tersedia di laboratorium, misalnya spektrometri.

Proses pemekatan disebut juga prekonsentrasi dapat dilakukan dengan berbagai macam cara. Proses pemekatan yang paling sederhana adalah dengan mengurangi volume pelarut dengan cara dipanaskan sampai sebagian pelarutnya menguap. Pada proses ini seringkali zat terlarut ikut menguap karena peningkatan suhu. Proses pemekatan lain adalah dengan alat penguapan vakum (*vacuum rotary vapor*) yang alatnya juga belum tentu tersedia di setiap laboratorium. Oleh karena itu perlu dicari upaya untuk proses pemekatan dengan alat yang sederhana dan tidak diikuti berkurangnya zat terlarut.

Ekstraksi fasa padat (*solid phase extraction*) merupakan salah satu teknik pemekatan melalui proses sorpsi (adsorpsi-desorpsi) yang sampai saat ini masih dikembangkan. Teknik prekonsentrasi ini dapat digunakan untuk meningkatkan konsentrasi ion logam berat dalam sampel sistem perairan sehingga berada pada kisaran yang dapat terdeteksi dengan metode analisis yang lazim. Teknik ini mempunyai keunggulan jika dibandingkan dengan teknik lain, terutama karena biayanya kecil dan bahan adsorben yang digunakan biasanya dapat digunakan ulang (*reusable*). Pada teknik ini, adsorben yang digunakan pada umumnya adalah bahan yang memiliki sisi aktif pada permukaan serta mempunyai luas permukaan sentuh besar. Artikel ini akan membahas tentang ekstraksi fasa padat dalam kaitannya dengan pemantauan pencemaran ion logam berat. Pembahasan dikemas dalam berbagai uraian tentang pencemaran ion logam berat, pengertian ekstraksi fasa padat serta

tekniknya dan beberapa contoh penelitian tentang ekstraksi fasa padat untuk ion logam dalam larutan.

Pencemaran ion logam berat

Pencemaran atau polusi adalah suatu kondisi yang telah berubah dari bentuk asal pada keadaan yang lebih buruk. Pergeseran bentuk tatanan dari kondisi asal pada kondisi yang buruk ini dapat terjadi sebagai akibat masukan dari bahan-bahan pencemar atau polutan. Ion logam berat merupakan salah satu pencemar, biasanya berasal dari limbah suatu industri. Logam berat adalah benda padat atau cair yang mempunyai massa jenis lebih dari 5 gram/mL (Alfond A. Maramis, dkk, 2006;93). Beberapa ion logam berat bersifat esensial dan dibutuhkan oleh tubuh karena digunakan pada metabolisme. Dapat disebutkan, antara lain ion – ion seng (Zn), tembaga (Cu), besi (Fe), kobalt (Co) dan sebagainya. Beberapa ion logam berat ada yang bersifat non esensial bahkan bersifat toksik terhadap makhluk hidup. Dapat disebutkan antara lain ion – ion kadmium (Cd), timbal (Pb), kromium (Cr), merkuri (Hg) dan lain – lain. Beberapa ion logam berat ini mempunyai nilai ambang batas dalam peringkat runutan. Artinya, keberadaan ion – ion logam tersebut dalam tubuh dengan jumlah yang sangat kecil sudah menyebabkan terjadinya hal – hal yang tidak dikehendaki. Sebagai contoh, keberadaan ion logam Pb dalam tubuh akan menyebabkan keracunan karena adanya pengaruh terhadap sistem saraf, sistem ginjal, sistem reproduksi, sistem endokrin dan juga jantung. (Palar, 1994;86). Keracunan yang disebabkan oleh ion kadmium dapat bersifat akut dan kronis. Keracunan akut terjadi pada pekerja industri yang berkaitan dengan logam ini. Pada keracunan kronis yang disebabkan oleh ion Cd pada umumnya berupa kerusakan – kerusakan pada banyak sistem fisiologis tubuh. Sistem – sistem tubuh yang dapat dirusak oleh keracunan kronis ion logam Cd ini adalah pada sistem urinaria (ginjal), sistem respirasi atau pernafasan, sistem sirkulasi darah dan jantung (Palar, 1994;124). Antisipasi timbulnya hal – hal yang tidak diinginkan adalah dengan pemantauan keberadaan berbagai ion logam tersebut dalam lingkungan perairan secara lebih cermat. Berbagai ion logam tersebut mempunyai nilai ambang batas dalam peringkat runutan, sehingga pemantauannya memakai metode *trace analysis*. Metoda yang dapat dipakai, antara lain *Anodic Stripping Voltammetry*, spektroskopi serapan atom, fluoresensi sinar X.

Instrumen – instrumen yang diperlukan hanya tersedia fasilitasnya di laboratorium tertentu yang sudah modern.. Berdasarkan kenyataan tersebut, perlu kiranya dilakukan proses pemekatan larutan yang berisi ion – ion logam tersebut, agar dapat terdeteksi dengan alat yang lazim tersedia di laboratorium, misalnya spektrometri. Proses pemekatan atau prekonsentrasi secara sederhana dapat diartikan sebagai metode peningkatan/pengayaan suatu analit sebelum ditentukan secara kuantitatif. Salah satu proses pemekatan atau prekonsentrasi adalah cara ekstraksi fasa padat.

Ekstraksi Fasa Padat

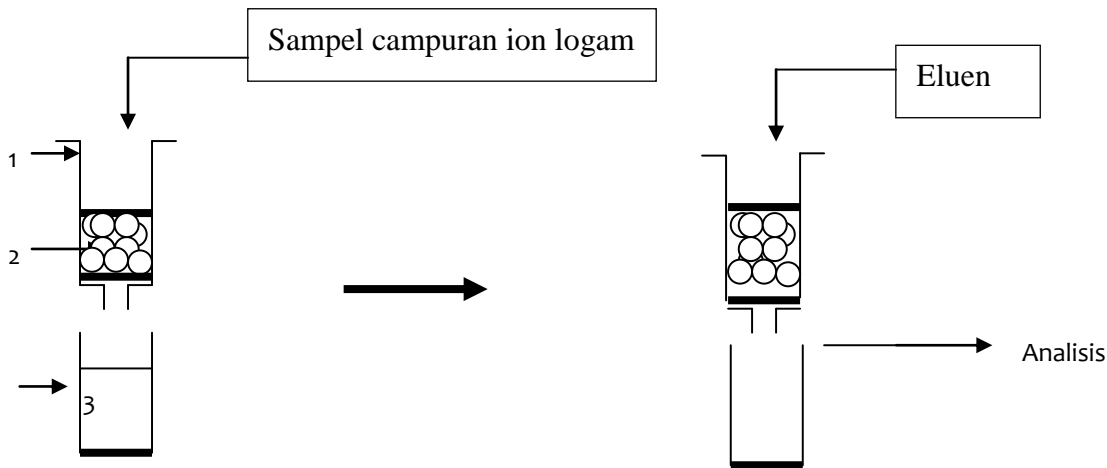
Ekstraksi fasa padat disebut juga *sorbent extraction* adalah proses ekstraksi yang melibatkan fasa padat dan fasa cair (Van Home, 1985;4). Pada proses ekstraksi ini fasa padat lebih berperan untuk berinteraksi dengan zat yang diekstraksi dari pada fasa cairnya yang bertindak sebagai pelarut dari zat yang diekstraksi. Ekstraksi dilakukan dengan mengalirkan larutan lewat fasa padat sebagai pengisi kolom. Sebagai fasa padat dipilih senyawa yang mempunyai sisi aktif pada permukaan sehingga akan berinteraksi dengan zat terlarut yang dikehendaki, yang dikenal dengan istilah isolat. Proses yang pertama dilakukan adalah mengisi kolom dengan fasa padat dan membasahinya dengan pelarut tertentu yang dikenal sebagai proses solvasi. Pada proses ini, pelarut yang lazim digunakan adalah metanol, asetonitril, isopropanol atau THF (van Home, 1985, 14). Sebagai kriteria pelarut yang dipilih adalah dapat membasahi permukaan padatan dan berinteraksi dengan gugus fungsi dan dapat bercampur dengan pelarut dari zat yang akan diekstraksi. Kolom ekstraksi yang akan dipakai terlebih dahulu ditopang dengan kepingan tipis sebagai alas yang disebut *lower frit* dan selanjutnya setelah terisi padatan bagian atas ditutup dengan kepingan tipis yang disebut *upper frit* (Van Home , 1985; 4) . Selanjutnya larutan yang akan diekstraksi dilewatkan pada kolom tersebut dan didiamkan beberapa waktu.. Pada saat ini akan terjadi interaksi sekunder antara zat yang diekstraksi dengan fasa padat dalam kolom. Selanjutnya tutup kolom

dibuka sehingga fasa cair akan mengalir keluar. Fasa cair yang mengalir ini akan membawa zat yang tidak berinteraksi dengan fasa padat, sedangkan zat yang berinteraksi dengan fasa padat akan tertahan, sehingga prosesnya dikenal sebagai retensi (Van Home, 1985, 18). Proses berikutnya adalah mengalirkan zat pelarut yang dapat melarutkan isolat yang tertahan dalam fasa padat dan kolom ditutup beberapa saat. Selanjutnya tutup kolom dibuka sehingga cairan mengalir keluar dan diperkirakan membawa isolat , prosesnya disebut elusi (Van Home, 1985,18). Apabila proses retensi dilakukan berulang dan kemudian baru dilakukan elusi maka terjadilah pemekatan larutan atau prekonsentrasi.

Satuan yang lazim dipakai pada karakterisasi proses retensi dan elusi adalah *bed volume* , yang menyatakan jumlah cairan pelarut yang diperlukan untuk mengisi antar ruang dan pori adsorben. Retensi lazim menggunakan pelarut sebanyak 20 *bed volume*, sedangkan elusi cukup dengan 5 *bed volume* (van Home, 1985; 20). Satuan penting yang dipakai untuk karakterisasi fasa padat adalah kapasitas dan selektivitas. Kapasitas dinyatakan sebagai massa isolat yang tertahan setiap gram fasa padat sebagai adsorben (Van Home , 1985; 20). Selektivitas adalah kemampuan sorben untuk memisahkan antara isolat dengan komponen lain yang disebut matriks (Van Home, 1985; 22).

Aplikasi ekstraksi fasa padat sangat luas, antara lain untuk preparasi sampel dalam rangka analisis senyawa obat baru, analisis metabolit dalam berbagai *body liquid* seperti darah, serum dan urine, dan untuk memisahkan ion logam berat dari jenis ion logam lain. Apabila proses ekstraksi terhadap larutan ion logam dilakukan pengulangan beberapa kali untuk sejumlah adsorben (tanpa diganti) dan selanjutnya dilakukan proses elusi maka konsentrasi ion logam berat dalam eluen akan meningkat. Proses inilah yang disebut prekonsentrasi. Proses ekstraksi fasa padat ion logam dilakukan dengan mengadsorpsi ion logam melalui sistem alir dan kemudian dielusi dengan eluen tertentu. Secara skematik proses ekstraksi fasa padat dapat dilihat dalam gambar berikut ini.

Ekstraksi fasa padat...



Gambar : Sistem ekstraksi fasa padat

Keterangan: 1. Kolom ekstraksi; 2. adsorben; 3. Penampung

Faktor yang berperan pada ekstraksi fasa padat secara umum adalah jenis padatan sebagai ekstrak dan jenis eluen. Pada proses elusi pertama digunakan eluen yang tidak kuat sehingga diharapkan ion logam alkali tanah dan transisi pertama (sebagai matriks) sudah dapat terelusi sempurna. Kemudian untuk mendapatkan kembali ion logam berat, elusi dilakukan dengan eluen yang mempunyai kekuatan elusi tinggi terhadap ion logam berat sehingga diharapkan semua ion logam berat dapat terelusi.

Silika merupakan salah satu padatan anorganik yang dapat digunakan untuk keperluan adsorpsi dalam ekstraksi fasa padat karena memiliki gugus silanol Si-OH dan siloksan Si-O-Si yang merupakan sisi aktif pada permukaannya. Jika silika digunakan sebagai adsorben kation, terutama logam, maka media yang biasa digunakan adalah air. Silika dengan adanya gugus silanol pada permukaan akan mengadakan interaksi dengan molekul air. Air akan mengadakan deaktivasi pada permukaan silika, sehingga interaksinya pada proses pemisahan menjadi lemah karena daya retensinya menurun (Scott, 1993). Kelemahan lain dari silika gel adalah karena gugus silanol mempunyai sifat keasaman yang lemah. Kecuali itu gugus silanol mengandung atom oksigen sebagai donor yang sifatnya juga lemah (Tokman, 2003; 202). Dalam rangka memperbaiki sifat dan untuk

perluasan bidang pemanfaatan, maka dilakukan proses modifikasi. Proses modifikasi pada prinsipnya adalah dengan mengubah gugus Si-OH menjadi Si-OM, di mana M adalah beberapa spesies baik sederhana atau kompleks selain H (El Shafei, 2000). Sebagai modifier atau seyawa pembentuk silika termodifikasi antara lain dapat disebutkan :

1. Merkaptopropiltrimetoksisilan (MPTS) untuk mendapatkan gugus merkapto atau -SH sebagai pengganti -Si-OH.
2. Aminopropiltrimetoksisilan (APTS) untuk mendapatkan gugus amino atau -NH₂ sebagai pengganti -Si-OH.
3. Kloropropiltrimetoksisilan (CPTS) untuk mendapatkan gugus kloro atau -Cl sebagai pengganti -Si-OH.
4. Modifier yang bukan pereaksi silan, seperti asam -1 amino 2 hidroksi 4 naftalena disulfonat (untuk mendapatkan gugus sulfonat), asam fosfonat dan derivatnya (untuk mendapatkan gugus fosfonat) dan sebagainya.. Pada proses modifikasi dengan pereaksi ini memerlukan pereaksi silan lain sebagai perantara atau jembatan penghubung. Untuk kepentingan ini biasanya dipakai glisidoksi propiltrimetoksisilan (GPTMS).

Beberapa contoh penelitian dengan ekstraksi fasa padat

Penelitian yang menggunakan ekstraksi fasa padat secara umum sebagai langkah awal masih berkembang sampai saat ini. Demikian pula ekstraksi fasa padat dalam kaitannya prekonsentrasi ion logam berat dalam larutan. Pengembangan dilakukan pada alat yang dipakai, padatan sebagai ekstraktan dan jenis eluen.

Tokman, dkk. (2003) telah melakukan proses prekonsentrasi dengan *solid phase extraction* dalam alat suntik (*syringe*) untuk beberapa ion logam dalam larutan, yaitu bismuth, timbal dan nikel dengan konsentrasi masing-masing 0,05 ppm. Dalam penelitian ini digunakan fasa padat silika gel yang termodifikasi senyawa 3-aminopropiltrioksisilan. Pada penelitian tersebut dipelajari pengaruh pH dan jenis eluen yang digunakan. Hasil menunjukkan bahwa penyerapan timbal dan nikel dipengaruhi oleh pH sedangkan bismuth tidak. Pada penelitian tersebut digunakan beberapa jenis eluen. Recovery paling tinggi diperoleh untuk eluen HCl 2 M untuk 5 mL larutan dengan konsentrasi 0,05 mg/L.

Ekstraksi fasa padat (*solid phase extraction*) dengan silika gel termodifikasi juga telah dilakukan oleh Sarkar dkk. (2002). Senyawa untuk modifikasi silika gel adalah salisilaldoksim, dan ion-ion yang diadsorpsi adalah tembaga(II), nikel (II), kobalt(II) dan seng(II), sedangkan eluen yang dipelajari adalah asam nitrat dan asam

perklorat. Aplikasi hasil penelitian ini adalah untuk menghilangkan kontaminasi ion – ion logam berat dalam berbagai jenis garam.

Cooper, dkk (2004) juga telah melakukan *solid phase extraction* terhadap ion kalsium, tembaga, kadmium, timbal, seng dan nikel dengan silika gel yang dimodifikasi dengan senyawa diklorodimetilsilan dan 2-hidroksi-5-nonil asetofenome oksim.

Penutup

Ekstraksi fasa padat merupakan salah satu cara prekonsentrasi yang sangat diperlukan untuk mengawali langkah deteksi analit secara umum dan khususnya ion – ion logam berat dalam larutan yang sangat encer atau pada peringkat runutan. Pemilihan padatan sebagai ekstraktan serta jenis eluen yang tepat masih terus dikembangkan. Tujuan utamanya adalah agar proses ekstraksi maupun elusi mendekati sempurna. Apabila hal ini tercapai maka diharapkan setelah prekonsentrasi dapat dilakukan deteksi memakai instrumen analisis yang lazim tersedia. Proses deteksi dengan alat yang sederhana ini memungkinkan pemantauan terhadap pencemaran secara umum termasuk ion logam berat di semua tempat dan waktu. Langkah ini tentu saja bermanfaat untuk mencegah terjadinya hal – hal yang tidak diinginkan.

Daftar Pustaka

- Alfond A. Maramis, A. Ign.Kristiyanto dan Soenarto Notosudarmo (2006), *Sebaran Logam Berat dan Hubungannya dengan faktor Fisiko Kimia di Sungai Kreo, Dekat Buangan Air Lindi TPA Jati Barang Kota Semarang, Akta Kimindo Vol.1*.
- Pemerintah RI (1999) *Peraturan Pemerintah Republik Indoneia no 18 Tahun 1999 tentang Pengelolaan Limbah Bahan Berbahaya dan beracun*, Yogyakarta Bapedalda Propinsi DIY
- Cooper.C.A, Y.S.Lin dan M.Gonzales (2004), *Separation Properties of Surface Modified Silica Supported Liquid Membranes for Divalent Metal Removal / Recovery*, *Journal of Membrane Science*,229,11 – 25
- El Shafei (2000), *Silica Surface Chemical Properties, Adsorption on Silica Surfaces*,New York Marcel, Dekker
- Judith.F. Rubinson & Kenneth A. Rubinson (1998), *Contemporary Chemical Analysis*, New Jersey, Prentice Hall Int. Inc
- Ohta.K (2004), *Pure Silica Gel as Cation Exchange Stationary Phase in Ion Chromatography for Mono and Divalent Cations*, *Chromatography*, Vol 25 No 3, Rev
- Palar,H (1994) , *Pencemaran dan Toksikologi Logam berat*, Jakarta, Rineka Cipta

Ekstraksi fasa padat...

- Sarkar.M, Mridula Das dan Pradip Kumar Datta (2002), Solid Phase Extraction for Decontamination of Alkali Metal, Alkaline Earth Metal, and Ammonium Salts from Heavy Metal Ions, *J of Colloid and Interface Science*, 246, 263 - 269
- Scott.R.P.W (1993), *Silica Gel and Bonded Phase, Their Production, Properties and Use in LC*, New York, John Wiley & Sons
- Sharma.R.K (2001), Design, synthesis and Application of Chelating Polymers for Separation and Determination of Trace and Toxic Metal Ions. A Green Analytical Method, *Pure Appl.Chem*, Vol 73 No 1, 181 - 186
- Shaw,DJ(1983), *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, New York, Butterworth & Co
- Sugiharto (1987) *Dasar- Dasar Pengelolaan Air Limbah* Jakarta, UI Press
- Tokman. N, Suleyman Akman dan Mustafa Ozcan (2003), Solid Phase Extraction of Bismuth, Lead and Nickel from Seawater using Silica Gel modified with Aminopropyltriethoxysilane Filled in a Syringe prior to their Determination By Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 59, 201 - 205
- Van Home (1985) *Sorbent Extractiion Technology*, Harbor City, Analytichem.Int. Inc.